

in feinen, biegsamen Nadeln gewonnen. Schmp. 245⁰. Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Ausbeute 0.6 g.

4.197 mg Sbst.: 8.33 mg CO₂, 2.42 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₁₁ (444.2). Ber. C 54.03, H 6.35. Gef. C 54.13, H 6.45.

Glucosido-β-2- oder -3-(α-methyl)-glucosid (XI oder XII).

0.5 g der Benzalverbindung werden mit 3 ccm 1-proz. Salzsäure unter Kohlendioxyd 1 Stde. auf 100⁰ erhitzt. Der abgeschiedene Benzaldehyd wird ausgeäthert, die wäßrige Schicht mit Silbercarbonat von Chlorwasserstoff befreit und im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand kristallisiert aus heißem Methylalkohol in langen, verfilzten Nadeln. Schmp. 252⁰ unt. Zers. Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Mit Hefe entsteht kein reduzierender Zucker.

4.848 mg Sbst.: 7.75 mg CO₂, 2.74 mg H₂O. — 3.350, 3.180 mg Sbst.: 2.140, 2.005 mg AgI.

C₁₃H₂₄O₁₁ (356.2). Ber. C 43.80, H 6.79, OCH₃ 8.70. Gef. C 43.60, H 6.33, OCH₃ 8.44, 8.33.

[α]_D²⁰ in Wasser = +4.07⁰ × 0.902/1.00 × 0.0576 × 1.026 = +62.1⁰. Eine zweite Bestimmung an einem anderen Präparat ergab +62.7⁰.

270. Karl Freudenberg, Max Harder und Laura Markert: Bemerkungen zur Chemie des Lignins. (VII. Mitteilung über Lignin und Cellulose¹⁾.)

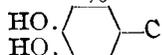
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)²⁾

Über die Kalischmelze des Lignins finden sich widersprechende Angaben. Mehrfach sind Ausbeuten an Protocatechusäure von 20—30% behauptet worden. Da die Reinigung der Protocatechusäure, insbesondere die Abtrennung der Oxalsäure, schwierig ist und die colorimetrische Bestimmung leicht zu Irrtümern Anlaß gibt, haben wir Reihenversuche angestellt, in denen wir die Protocatechusäure in Eisenchlorid-Lösung spektralphotometrisch und nach Überführung in Veratrumsäure gewichtsanalytisch bestimmt haben.

Wir finden, um das Ergebnis vorweg zu nehmen, nur gegen 5%; wenn der nicht vermeidbare und nachweisliche Verlust hinzugezählt wird, so kann behauptet werden, daß etwa 9—10% Protocatechusäure nebst Spuren von Brenzcatechin gebildet werden.

Frühere irrthümliche Angaben rühren daher, daß niemals reine Protocatechusäure zur Wägung oder colorimetrischen Bestimmung gebracht wurde. Für die Chemie des Lignins hat das Ergebnis insofern Bedeutung, als eine größere Ausbeute allerdings von maßgebender Wichtigkeit gewesen wäre; das berichtigte Ergebnis bedeutet lediglich, daß mindestens 8% des Willstätter-Lignins aus dem Gerüst der Protocatechusäure



¹⁾ 5. u. 6. Mitteil. (Cellulose): A. 460, 288, 461, 130 [1928]; 4. Mitteil. B. 60, 581 [1927].

²⁾ Am 2. Juni 1928 der Heidelberger Akademie der Wissenschaften vorgelegt.

bestehen. Ob der Benzolkern als solcher vorgebildet ist, oder ob ihm eine hydrierte Vorstufe (z. B. Chinasäure) zugrunde liegt, wird durch diesen Versuch nicht entschieden. Da aber auch das Eugenol, das zu 82% aus diesem System besteht, unter denselben Bedingungen eine ähnlich niedrige Ausbeute an Protocatechusäure liefert, muß trotz der geringen Menge mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der wirkliche Gehalt an Brenzcatechin-Derivaten das Vielfache der festgestellten 8% beträgt.

Nach vielen Serien-Versuchen mit und ohne Zusätzen wie Zinkstaub oder Eisenpulver teilen wir diejenige Folge mit, die uns die besten Ergebnisse lieferte. Die Reproduzierbarkeit macht bei diesen Schmelzversuchen besondere Schwierigkeiten, muß aber unbedingt verlangt werden. Wir erachten die colorimetrische Bestimmung, etwa des Brenzcatechins, Vanillins oder der Protocatechusäure für sich allein als gänzlich wertlos, ebenso irgendwelche indirekten Bestimmungen. Es muß gefordert werden, daß diese Präparate in Substanz oder in Form reiner Derivate isoliert werden. Protocatechusäure, sowie Vanillinsäure lassen sich glatt zu dem gleichen Gewicht der charakteristischen Veratrumsäure methylieren; der geringe Verlust wird durch die Zunahme des Molekulargewichts aufgewogen.

Vor einiger Zeit³⁾ wurde gefunden, daß Lignin bei der Destillation mit 12-proz. Salzsäure geringe Mengen Formaldehyd abspaltet. Dieser wurde mit Barbitursäure nachgewiesen; die Ausbeute betrug etwa 0.7%. Wir haben die Ausbeute zu verbessern gesucht und zum Nachweis Dimedon benutzt. Über 1% sind wir auch jetzt nicht hinausgekommen; wir schätzen die Menge wirklich vorhandenen Formaldehyds wie früher auf 2%. Über die Art seiner Bindung haben wir Beobachtungen gesammelt. Während aliphatisch gebundener Formaldehyd, z. B. im Triformalmannit, bei der ersten Destillation sofort abgespalten wird, muß vom Lignin bis zu 12-mal unter den nachher zu beschreibenden Bedingungen abdestilliert werden. Statt 12-proz. Salzsäure kann auch 28-proz. Schwefelsäure verwendet werden.

Kleiner, aber von gleicher Größenordnung, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Abspaltung des Formaldehyds aus der Piperonylsäure⁴⁾ und dem Narcein. Hier werden 60–70% des vorhandenen Formaldehyds gefunden. Am besten wird Schwefelsäure von 43% verwendet. Aus Narkotin ist der Formaldehyd noch schwerer abzuspalten, und die Ausbeute steigt nicht viel über 20%. Aus diesen Versuchen haben wir die Überzeugung gewonnen, daß der Formaldehyd im Lignin in Gestalt einer Methylendioxygruppe an einen Brenzcatechinrest gebunden ist.

Wenn Holz unter den gleichen Bedingungen wie Lignin mit Säure destilliert wird, so liefert es Formaldehyd in einer Ausbeute, die ungefähr $\frac{1}{3}$ des Lignins ausmacht. Nennenswerte Mengen Formaldehyd sind im Holz außerhalb der Lignin-Komponente nicht gebunden.

Es ist eine alte Beobachtung⁵⁾, daß Kupferoxyd-Ammoniak die Cellulose nur äußerst mangelhaft aus dem Holz herauslösen kann. Eigene Versuche dieser Art blieben unerwähnt. Neuerdings haben I. Kalb und Th. Lieser⁶⁾ gefunden, daß sich die letzten Anteile der Cellulose mit Kupferoxyd-Ammoniak entfernen lassen, wenn die Hauptmenge zuvor mit

³⁾ B. 60, 581 [1927].

⁴⁾ vergl. E. Späth und H. Quietinsky, B. 60, 1882 [1927]. Die Mikro-Methoxyl-Bestimmung verläuft an der Piperonylsäure negativ.

⁵⁾ z. B. E. Ungar, Dissertat., Zürich 1914.

⁶⁾ B. 61, 1007 [1928].

konz. Salzsäure herausgelöst ist. Bei früheren Versuchen haben wir die Entfernung der alkali-löslichen und durch verd. Säure leicht hydrolysierbaren Holzbestandteile der Auflösung der Cellulose durch konz. Säuren vorausgeschickt⁷⁾. Wie Hr. W. Dürr jetzt festgestellt hat, löst sich die Cellulose nach Auskochen der Pentosane usw. mit 1-proz. Schwefelsäure in Kupferoxyd-Ammoniak und läßt ganz helle Lignin-Präparate mit 16% Methoxyl zurück.

Besonders empfiehlt sich die abwechselnde wiederholte Behandlung des Holzes mit heißer 1-proz. Schwefelsäure und mit Kupferoxyd-Ammoniak. Sogar 0.1-proz. Schwefelsäure führt zum Ziele. Die Elementarzusammensetzung dieser Lignin-Präparate entspricht nahezu unseren früheren Angaben⁸⁾. Es hat den Anschein, als sei der Verband zwischen Lignin und Cellulose durch Entfernung des „Holzgummis“, der Pentosane und Hemi-cellulosen gelöst. Dies gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß ein solchermaßen vorbehandeltes Holz nach der Methylierung bedeutende Anteile von Methyl-cellulose an Chloroform oder Eisessig abgibt, was es vorher nicht tut⁹⁾. Wir untersuchen das neue Lignin-Präparat weiter.

Frl. E. Spieß danken wir für ihre Hilfe bei verschiedenen Versuchen, der Zellstoff-Fabrik Waldhof für materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche.

1. Kalischmelze.

Für die Versuche diente technisches Lignin, das uns von der Société industrielle de la Cellulose in Genf freundlichst zur Verfügung gestellt war. Vergleichende Versuche mit Laboratoriums-Präparaten, die nach unserem früher beschriebenen Verfahren bereitet waren, ergeben keinen Unterschied.

7 g Lignin wurden in eine auf 100° abgekühlte Schmelze von 30 g Kaliumhydroxyd in 7 g Wasser eingetragen. Das Schmelzgefäß (s. Figur auf S. 1673) wurde dann geschlossen und blieb während des weiteren Versuchs mit Stickstoff angefüllt, der bei a eintritt und bei b entweicht. Die Hülle c ist ein Blechkasten, der mit Diatomit angefüllt ist. Darin eingebettet ist das Gefäß d aus einem versilberten Kupferblech von 3 mm Stärke. e ist eine Wicklung aus Nickelchromdraht. In den mit Bügel und Schraube aufgedrückten Deckel ist die versilberte Thermometerhülse f eingelassen; sie taucht in die Schmelze ein. In den Boden des Gefäßes ist das aufsteigende Rohr g eingesetzt, durch das von unten die Achse des Rührers geführt wird. Am oberen Ende der Rührerachse ist das versilberte Rohr h aufgeschraubt, das eng an das Rohr g anschließt und unten 2 Flügel i trägt. Die Rührvorrichtung hängt lose auf dem oberen Rande des Rohres g. Eine zweite Thermometerhülse k ragt in die Wicklung ein und erlaubt, deren Temperatur zu messen, die während des Anheizens nicht mehr als 50° vorseilen soll. Der Rührer macht 1—2 Umdrehungen in der Sekunde.

Vorversuche ergaben, daß erst bei Temperaturen von mehr als 260° eine greifbare Ausbeute erhalten wird. Bei raschem Erhitzen setzt zwischen 265° und 270° eine heftige Reaktion mit Wärme-Entwicklung ein, die dadurch vermieden werden muß, daß man für die Temperatur-Steigerung von 100 bis 260° $\frac{3}{4}$ Stde. verwendet. Alle Versuche wurden auf diese Weise begonnen und von dieser Anfangs-Temperatur von 260° aus in 3 Versuchsreihen durchgeführt.

⁷⁾ B. 60, 581 [1927].

⁸⁾ H. Urban, Cellulose-Chemie 7, 73 [1926].

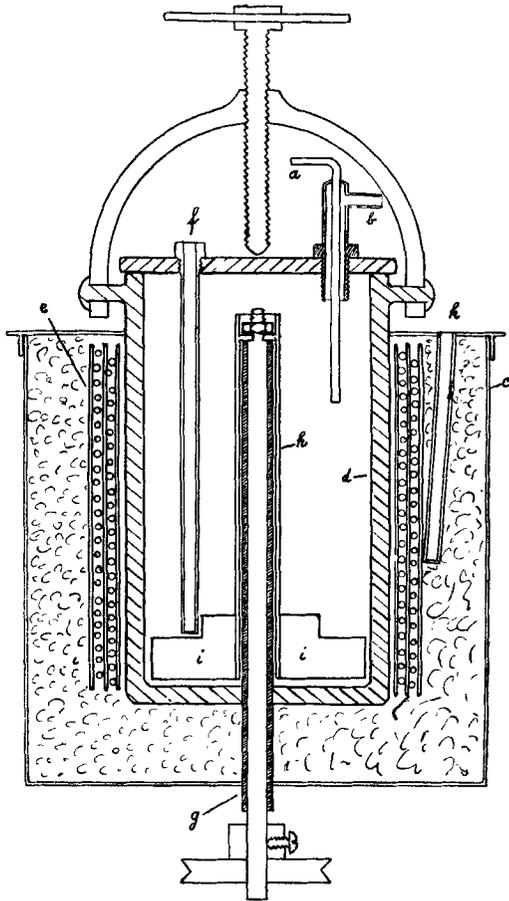
⁹⁾ H. Urban, l. c.

¹⁰⁾ B. 60, 581 [1927].

In der ersten Versuchsreihe wurde 15, 30 und 45 Min. auf 260° gehalten. In der zweiten Reihe wurde die Temperatur im Verlauf von 15 Min. auf 270° gesteigert, der Versuch an diesem Punkte unterbrochen oder noch 15 oder 30 Min. auf 270° gehalten. In der dritten Reihe wurde im Verlauf von 45 Min. von 260° auf 280° gesteigert, und bei dieser Temperatur unterbrochen oder noch 15 Min. weiter geheizt.

Die Ausbeute stieg an von der ersten Serie zur zweiten und war innerhalb derselben am besten, wenn nach Erreichen von 270° noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten wurde. Die dritte Serie ergab durchgehends schlechtere Ergebnisse. Die Unterschiede innerhalb dieser 3 Versuchsreihen sind nicht sehr stark und schwanken zwischen etwa 3.5% Protocatechusäure (als Veratrumsäure isoliert) bei 260° bzw. 280° und dem Optimum von 4.5% bei 270°. Unterhalb 260° und oberhalb 280° ist der Abfall dagegen sehr steil.

Aufarbeitung: Die heiße Schmelze wird sofort in Wasser gegossen und der Apparat ausgespült. Unter Eiskühlung wird mit konz. Salzsäure neutralisiert (Lackmus) und nach Abfiltrieren eines Schlammes im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 5 ccm für die optische Bestimmung abgezweigt. Die Hauptmenge wird mit Salzsäure übersäuert (Kongo) und 46 Stdn. im Schacherl-Apparat lebhaft ausgeäthert. Der sirupöse, schwarzbraune Äther-Rückstand wird mit 10 g Wasser und 15 ccm einer 50-proz. Kalilauge versetzt und unter Turbinieren bei 60° mit 10 ccm Dimethylsulfat, das im Verlaufe von 20—30 Min. zutropft, methyliert. Die alkalische Masse ist klar und gibt an Äther nichts ab; Veratrol, das aus Brenzcatechin entstanden wäre, wird nicht oder nur in Spuren beobachtet. Um die harzigen Massen, die beim Ansäuern ausfallen, an der Zusammenballung zu verhindern, werden in die alkalische Lösung einige Gramm Kieselerde eingetragen. Nun wird mit Salzsäure unter Rühren übersäuert und 4 Stdn. mit Äther extrahiert. Dem harzigen Äther-Rückstand wird durch kochendes Wasser (100, 50 und nochmals 50 ccm) die Veratrumsäure entzogen. Die trüben Auszüge werden mit 12 ccm einer Lösung von neutralem Blei-



acetat (2-n.) und 8 ccm einer gesättigten Lösung von einfachbasischem Bleiacetat versetzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Unter diesen Bedingungen bleibt Veratrumsäure gelöst. Das Filtrat wird mit einigen ccm verd. Schwefelsäure übersäuert und 4 Stdn. mit Äther extrahiert. Aus dem Äther bleibt die Veratrumsäure bereits ziemlich rein zurück. Sie wird im Exsiccator getrocknet und 2–3-mal mit wenig kaltem Benzol gewaschen. In diesem Zustande wird die Säure gewogen. Ausbeute maximal 0,380 g. Ihr Schmelzpunkt ist noch 10° unter dem des reinen Präparates, das daraus leicht hergestellt werden kann, indem die Veratrumsäure durch Auflösen in heißem Benzol von geringen Mengen Isovanillinsäure (50 mg neben 330 mg Veratrumsäure) getrennt wird. In dem kalten Benzol-Auszug befinden sich 20–50 mg eines öligen Säure-Gemisches, das zum geringen Teile aus Veratrumsäure, zum anderen Teile aus einer wasserlöslichen Säure besteht, die mit wäßrigem Eisenchlorid einen braunen Niederschlag bildet. Die gleiche Eigenschaft zeigt die Veratroyl-ameisensäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, die wir jedoch nicht isolieren konnten. Wenn den ersten 380 mg Veratrumsäure + Isovanillinsäure noch 20 mg Veratrumsäure aus dem kalten Benzol-Extrakt zugezählt werden, ergeben sich 400 mg Veratrumsäure, die auf Protocatechusäure umgerechnet, 4,8% des angewendeten Lignins ausmachen.

Wenn den 7 g Lignin vor der Schmelze 1,00 g Protocatechusäure zugesetzt wird, so erhöht sich die Ausbeute an Veratrumsäure auf 0,90–1,00 g. Hiervon entfallen 0,40 g auf das Lignin; der Rest von 0,50–0,60 g Veratrumsäure entstammt der zugesetzten Protocatechusäure. Von 1,00 g derselben werden demnach nur rund 0,50 g wiedergefunden; es darf also angenommen werden, daß außer den bei der Kalischmelze des Lignins entstehenden 4,8% Protocatechusäure ebensoviel während der Operation zerstört oder verloren wurden. Somit erhöht sich die Menge der aus dem Lignin gebildeten Protocatechusäure auf 9–10%. Besondere Versuche haben gelehrt, daß ohne Schmelze nach der Methylierung und Aufarbeitung 90% der angewendeten Protocatechusäure in Form von Veratrumsäure nebst sehr wenig Isovanillinsäure wiedergefunden werden.

Zur spektralphotometrischen Messung diene der Apparat von König-Martens-Grünbaum mit gelbem und blauem Quecksilberlicht. Die abgezweigte, der Kalischmelze entstammende Lösung kann nicht wie sie ist verwendet werden. Die 5 ccm werden zusammen mit 5 ccm einer 10-proz. Natriumchlorid-Lösung und 12 Tropfen 4-proz. Eisenchlorid-Lösung auf 25 ccm aufgefüllt. Durch diese Mischung wird 6 Stdn. lang ein lebhafter Luftstrom geleitet. Dabei fällt ein schwarzer Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Die klare Flüssigkeit wird auf das Doppelte verdünnt und gemessen. Zum Vergleich dient eine 1/100 Lösung von Protocatechusäure in Wasser, von der 8 ccm mit 5 ccm 10-proz. Natriumchlorid-Lösung und 12 Tropfen Eisenchlorid (4-proz.) versetzt und auf 25 ccm aufgefüllt werden. Während der 6-stdg. Behandlung mit Luft tritt zwar eine Verfärbung, aber keine Niederschlags-Bildung ein. Diese Lösung wird auf das 10-fache verdünnt und gemessen. Unter Verwendung des Extinktionskoeffizienten dieser Standardlösung ergab die Messung der Schmelze eine Ausbeute von 4–5% Protocatechusäure, die also mit der gravimetrisch festgestellten übereinstimmt.

2. Formaldehyd.

Etwa 0.5 g Lignin¹¹⁾ werden mit 12-proz. Salzsäure in der für die Pentosen-Bestimmung nach Tollens¹²⁾ üblichen Weise destilliert. 15 Destillate von je 30 g ccm werden vereinigt, im Apparat ausgeäthert, mit 0.2 g Dimedon (in verd. Alkali gelöst) versetzt, unter Kühlung mit starker reiner Natronlauge neutralisiert (Lackmus) und mit wenig Essigsäure eben angesäuert. Die Mischung bleibt 24 Stdn. bei 8° stehen und wird durch ein gewogenes Glasfilter gesaugt. Dieses wird bei 110° getrocknet; nach der Wägung wird das Formal-dimedon mit Aceton herausgelöst und das Filter, das Mineralbestandteile enthalten kann, zurückgewogen.

0.378 g Lignin: 0.0362 g Formal-dimedon. — 0.500 g Lignin: 0.0438 g Formal-dimedon.

Formaldehyd gefunden 0.98, 0.90%; da wegen der Löslichkeit des Niederschlags noch etwa 3 mg zugerechnet werden dürfen, kann 1% Formaldehyd als unmittelbar festgestellt gelten. Von diesem Formaldehyd befinden sich in den ersten 3 Destillaten bereits 70—80%.

1.50 g Fichtenholz (wasser-frei) gab 0.0496 g Formal-dimedon = 0.34 % Formaldehyd. Die Ausbeute an Formaldehyd beträgt also etwa $\frac{1}{3}$ von der aus Lignin.

Bei anhaltender Destillation mit 28-proz. Schwefelsäure, die auf dieser Konzentration gehalten werden muß, wird mit Lignin das gleiche Ergebnis (rund 1%) erzielt. Schwächere und stärkere Schwefelsäure liefern schlechtere Ergebnisse.

Triformal-mannit: 0.0250 g, mit 28-proz. Schwefelsäure destilliert, gef. 0.0984 g Formal-dimedon.

Ber. OCH_2 41.2. Gef. OCH_2 38.6.

Die Abspaltung war nach der ersten Destillation beendet.

Piperonylsäure: Salzsäure von 12 und 20 % lieferte nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des zu erwartenden Formaldehyds. Schwefelsäure von 43 % ergab den besten Wert:

0.0500 g Sbst.: 0.0628 g Formal-dimedon. Ber. OCH_2 18.1. Gef. OCH_2 12.9.

Schwächere und stärkere Säuren sind ungünstig. Das gleiche Ergebnis wurde mit einer Mischung von 24 % Schwefelsäure und 27 % Phosphorsäure in Wasser erzielt. Mehr als $\frac{3}{4}$ des Formaldehyds konnten jedoch auf keine Weise gefaßt werden.

Bei Narcein wurden die besten Ausbeuten (60 % des berechneten Formaldehyds) mit denselben Konzentrationen und Mischungen erhalten. Besonders ungünstig erwies sich Narkotin, das nur $\frac{1}{4}$ seines Formaldehyds hergab.

271. Hans Wolf: Aldehyd-Synthese mit Hilfe von Eisenpentacarbonyl.

(Eingegangen am 1. August 1928.)

[Vorläuf. Mitteil.; aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

Bei der bekannten Aldehyd-Synthese von Gattermann¹⁾ bildet das hypothetische Formylchlorid die eine Komponente der Reaktion. Die Bildung des Chlorids aus Salzsäuregas und Kohlenoxyd erfolgt jedoch nur

¹¹⁾ dargestellt wie früher vergl. B. 60, 583 [1927].

¹²⁾ vergl. Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 5, S. 195.

¹⁾ Gattermann, B. 30, 1622 [1897]; A. 347, 347 [1906].