

### 106. R. S. Hilpert, E. Littmann und R. Wienbeck: Die Mercurierung von Holz, Stroh und Lignin. (Ein Beweis gegen das Vorhandensein aromatischer Bestandteile.)

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 17. Februar 1937.)

Zu den wesentlichen Beweisen für den aromatischen Grundcharakter des Lignins gehört nach Freudenberg die Bildung von Quecksilberverbindungen durch Behandlung mit Quecksilberacetat. Er schreibt hierzu wörtlich<sup>1)</sup>: „Die sauberste Substitutionsreaktion des Lignins besteht in der Einwirkung von Quecksilberacetat in warmer alkoholischer Lösung. In das unlösliche Lignin oder Methyl-lignin tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms die einwertige Quecksilberacetatgruppe, und zwar 0.8 Atom Hg für ein ursprüngliches Methoxyl. Daß nicht ein ganzes Atom eintritt, mag mit dem sperrigen Bau des Quecksilberacetats zusammenhängen, oder es liegt ein Teil des Lignins in einer anderen, der obigen isomeren Form vor, die weniger leicht reagieren könnte.“ An anderer Stelle schließt dann Freudenberg noch die Möglichkeit aus, daß das Quecksilberacetat sich an eine doppelte Bindung anlagern könne, weil für jedes Quecksilberatom im Anlagerungsprodukt nur eine Acetatgruppe festgestellt wurde<sup>2)</sup>. Die experimentelle Ausführung der Reaktion wird im einzelnen nur an der Behandlung eines methylierten Lignins gegeben<sup>3)</sup>. Danach wird Methyl-lignin (28% OCH<sub>3</sub>) mit einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberdiacetat in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade 30—60 Min. erwärmt. Das Salz muß frei von basischen Anteilen sein und sich in Alkohol klar lösen. Nach der Behandlung wird abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht, mit Äther gewaschen und dann getrocknet.

Bei dieser Arbeitsweise, und vor allem bei den Schlußfolgerungen aus den experimentellen Feststellungen sind nicht alle Erfahrungen berücksichtigt, die heute in der Chemie der Quecksilberverbindungen vorliegen. Zunächst ist das Erwärmen einer kalt gesättigten alkoholischen Quecksilberacetat-Lösung auf dem Wasserbade gefährlich, da sich hierbei häufig schon nach wenigen Minuten basische Salze abscheiden, die die gleiche Färbung besitzen wie das Methyl-lignin. Sie lassen sich allerdings mit 10-proz. Essigsäure in der Kälte leicht auswaschen, und so ist es verständlich, daß wir bei der Nacharbeitung des Freudenberg'schen Versuches und unter nachherigem Auswaschen der basischen Anteile weit geringere Quecksilbermengen fanden. Der ursprüngliche Gehalt von 15% Quecksilber ging allein durch verdünnte Essigsäure auf 11% herunter, und auch dieser Rest war so locker gebunden, daß er mit Ammoniumsulfid sofort reagierte. Auch der zweite Grund — das Vorhandensein nur einer Acetylgruppe — ist nicht stichhaltig, denn es ist bekannt, daß bei der Addition von Quecksilberacetat in alkoholischer Lösung an die Äthylenbindungen ein Essigsäurerest abgespalten wird, während gleichzeitig eine Alkoholgruppe von dem anderen Kohlenstoffatom gebunden wird. Derartige Untersuchungen sind früher schon von Schoeller und Schrauth<sup>4)</sup> veröffentlicht worden. Besonders eingehend sind diese Mercurierungen in alkoholischer Lösung noch in der unter Leitung von

<sup>1)</sup> Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 124.

<sup>2)</sup> Cellulosechem. **12**, 271 [1931].

<sup>3)</sup> Cellulosechem. **12**, 275 [1931].

<sup>4)</sup> Schrauth, Schoeller u. Struensee, B. **43**, 108 [1910].

W. Schrauth ausgeführten Dissertation von Gasopoulos<sup>5)</sup> untersucht worden. Es ergibt sich aus diesen Arbeiten vor allem aber die Tatsache, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein einer Phenylgruppe und einer Doppelbindung in demselben Molekül, wie dies z. B. bei der Zimtsäure der Fall ist, sich das Quecksilberacetat zunächst an die Doppelbindung addiert, und daß es weit energischerer Eingriffe bedarf, um das Quecksilber in diesem Falle in den Kern zu bringen. In manchen Fällen wird hierbei die Doppelbindung zunächst vollständig oxydiert unter Bildung von Glykol-Derivaten, wie z. B. im Falle des Isosafrols, aus dem die folgende Verbindung erhalten wurde:  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ . Wir haben die analogen Versuche am Isoeugenol ausgeführt mit dem gleichen Ergebnis. Legt man also dem Lignin die von Freudenberg aufgestellte Konstitutionsformel bei, nach der es sowohl Phenolreste wie doppelte Bindungen enthält, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß es unter den oben wiedergegebenen Bedingungen überhaupt Quecksilber in Kernbindung hat aufnehmen können.

Trotz dieses negativen Ergebnisses erschien uns doch die Mercurierung als ein gangbarer Weg, um festzustellen, ob im Holz und Lignin überhaupt aromatische Bestandteile vorhanden sind. Die Schwierigkeit liegt in der Unterscheidung zwischen Substitution des Kerns und der Addition an eine doppelte Bindung. In der Literatur finden sich wohl viele einzelne Angaben über Bildung und Eigenschaften von Quecksilberverbindungen. Dagegen fehlt eine systematische Übersicht, aus der hervorgeht, ob diese Unterscheidung im Prinzip überhaupt möglich ist. Wir wollen versuchen, dies auf Grund der bisherigen Erfahrungen festzustellen.

Die Temperatur, bei welcher Seitenkette oder Kern mercuriert werden, ist nicht charakteristisch. Zwar erfolgt die Addition an doppelte Bindungen überall bei Zimmertemperatur, besonders in alkoholischer Lösung. Es sind aber auch Beispiele bekannt, wonach Quecksilber unter diesen Bedingungen in den Kern tritt, so z. B. bei den einfachen Phenolen und den Polyoxybenzaldehyden. Vanillin reagiert rasch in der Wärme, während bei Benzol auch bei großem Überschuß an Quecksilberacetat mehrstündiges Erhitzen notwendig ist.

Ein eindeutigeres Bild gibt das Verhalten der Quecksilberverbindung gegen Ammoniumsulfid und Säuren. Man kann hier als Regel aufstellen, daß die Additionsprodukte an doppelte Bindungen mit Ammoniumsulfid unter Abspaltung von Quecksilbersulfid reagieren. Meist erfolgt die Reaktion sofort, doch sind auch Fälle bekannt, bei denen die Bildung des Sulfids allmählich vor sich geht. Durch Mineralsäuren wird die Bindung in den meisten Fällen gespalten. Bei der Mercurierung des Benzolkerns können bis zu drei Quecksilber-Reste eintreten. Das Quecksilber ist in allen Fällen, in denen nur ein Rest in den Kern eingetreten ist, so fest gebunden, daß es weder Ammoniumsulfid noch heiße verdünnte Mineralsäure abspalten können.

Damit ist doch die Möglichkeit gegeben, aus dem Verhalten einer Quecksilberverbindung den Schluß zu ziehen, ob eine Kernbindung eingetreten ist oder nicht.

Zur Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit gegen Säure haben wir die Substanz mit 5-proz. Salzsäure 45 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt.

<sup>5)</sup> Dissertat. Berlin 1915.

Wir haben nun eine Reihe von Vergleichsversuchen angestellt, wobei auf der einen Seite ein Phenol-Derivat, auf der anderen Seite Fichtenholz, Stroh und verschiedene Lignine mit Quecksilberacetat unter wechselnden Bedingungen erhitzt wurden. Als Phenol-Derivat haben wir das leicht zugängliche Vanillin gewählt, dessen Gruppierung in den meisten hypothetischen Ligninformeln eine wichtige Rolle spielt. Vanillin nimmt nach Henry und Sharp<sup>6)</sup> in der Wärme 1 Quecksilber-Rest in den Kern auf. Da wir zum Vergleich mit der Holzsubstanz nur in Eisessig und 1-proz. Essigsäure arbeiteten, weicht unser Ergebnis etwas von den Angaben der Literatur ab. In beiden Fällen blieb die Reaktion stehen, wenn etwa  $1\frac{1}{2}$  Quecksilber-Reste von Vanillin aufgenommen worden sind. Dies kann mit der Fähigkeit der Vanillin-Quecksilber-Verbindungen zusammenhängen, intramolekulare Umlagerungen zu erleiden<sup>7)</sup>. Bei der Mercurierung in verdünnter Essigsäure, in der das Vanillin zum großen Teil nicht gelöst ist, kann man an der äußeren Veränderung des Pulvers leicht erkennen, daß auch der nichtgelöste Teil nach wenigen Minuten reagiert. Für die Mercurierung ist also die Auflösung nicht unbedingt notwendig. Aus mercuriertem Vanillin wird mit 5-proz. Salzsäure auch bei stundenlangem Erhitzen kein Quecksilbersalz abgespalten. Die zunächst gebildeten Acetate gehen bei der Behandlung mit Salzsäure sofort in die Chloride über, so daß die Beständigkeitsprüfung mit Salzsäure sich nur auf diese bezieht.

Wir vergleichen hiermit zunächst das Verhalten von feinst gepulvertem Fichtenholz und Stroh, die mit Benzol/Alkohol von Harzen befreit worden sind. Die Mercurierung in alkoholischer Lösung hat sich als nicht zweckmäßig erwiesen, da bei längerer Reaktionsdauer Mercurosalz gebildet wird, das schwer abzutrennen ist. Wir haben daher in verd. essigsaurer Lösung gearbeitet und in einzelnen Fällen in Eisessig. Der Vorteil der verdünnten Essigsäure liegt vor allen Dingen darin, daß etwa gebildetes Mercuroacetat sich disproportioniert, so daß metallisches Quecksilber entsteht, das viel leichter abzutrennen ist als Mercuroacetat.

Fichtenholz wurde mit Quecksilberacetat und Eisessig 18 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und mit heißem Eisessig ausgewaschen. Es enthielt dann noch 8% Quecksilber, die man als gebunden betrachten kann. Sie reagierten aber sofort mit Ammoniumsulfid und wurden beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vollständig wieder abgespalten. Auch bei Zimmertemperatur erfolgte die Aufnahme von Quecksilber, das sich schon durch Schütteln mit kalter verdünnter Salzsäure wieder entfernen ließ.

In siedender 1-proz. Essigsäure erfolgte die Aufnahme des Quecksilbers sehr langsam. Nach 30 Stdn. waren bis 29 und 30% Quecksilber gebunden, worauf keine weitere Zunahme folgte. Äußerlich schien das Holz nicht verändert, auch hatte die Vorbehandlung des Holzes mit heißer Sodalösung keine Einwirkung auf die Quecksilber-Aufnahme. Roggen- und Weizenstroh nahmen bei der gleichen Behandlung 28—30% Quecksilber auf, womit der Grenzwert erreicht war.

Um festzustellen, ob die Teilchengröße die Aufnahme des Quecksilbers beeinflusste, wurde noch eine Probe Roggenstroh mercuriert, die vorher in

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930 II, 2279ff.

<sup>7)</sup> Möglicherweise hat hier eine innere Anhydridbildung stattgefunden, wie das Henry u. Sharp bei der Quecksilberverbindung des Isovanillins festgestellt haben.

der Kugelmühle unter Zufügung von kleinen Mengen Soda so fein vermahlen worden war, daß die Zellen im Mikroskop völlig deformiert erschienen. Hier betrug die maximale Quecksilber-Aufnahme 33%. Sowohl bei Holz wie bei Stroh wurde das gesamte aufgenommene Quecksilber durch Erwärmen mit Salzsäure wieder abgespalten.

Ähnliche Additionsprodukte haben wir auch mit Rohbaumwolle, gebleichten und ungebleichten Zellstoffen erhalten. Ihre Zusammensetzungen sind in der nebenstehenden Tabelle angegeben.

	% Hg	Scheinbares Lignin
Rohbaumwolle.....	5—7	4.2
Baumwolle, gebleicht.....	0	0.2
Natronzellstoff ungebleicht.....	10.7	9—10
„ gebleicht.....	11.4	4.4
Sulfitzellstoff ungebleicht.....	9	
„ gebleicht.....	11.3	6.4

In der Tabelle sind auch die Mengen an scheinbarem Lignin angegeben, welche bei den betr. Substanzen mit 72-proz. Schwefelsäure erhalten wurden. Die Zahlen sind verhältnismäßig hoch, da die Behandlung bei hoher Temperatur im Sommer erfolgte, was nach unseren Erfahrungen immer zu großen Ausbeuten an Lignin führt. Bei einem Vergleich erkennt man, daß zwischen der Ligninzahl und der Addition von Quecksilber ein gewisser Zusammenhang besteht. Bei der gebleichten Baumwolle sind Ligninzahl und Quecksilber-Gehalt sehr gering, höher dagegen bei den Zellstoffen. Es ist vorläufig noch nicht möglich, irgendeine Aussage darüber zu machen, in welcher Weise das Quecksilber hier gebunden ist. Möglicherweise liegt tatsächlich die Addition an eine doppelte Bindung vor. Daß aber hier ebensowenig wie bei Holz und Stroh eine Kernbindung in Frage kommt, geht daraus hervor, daß das Quecksilber mit Salzsäure sofort abgespalten wird.

Wir haben versucht, nun auch den positiven Beweis zu bringen, daß Phenylgruppen, auch wenn sie chemisch im Holz gebunden sind, durchaus die Fähigkeit besitzen, mit Quecksilber zu typischen Phenylquecksilber-Verbindungen zusammenzutreten. Zu diesem Zweck haben wir den von uns kürzlich beschriebenen Benzyläther des Fichtenholzes<sup>8)</sup> mercuriert. Der Benzylrest addiert Quecksilber nur schwer. So ist es zweckmäßig, zur Mercurierung von Dibenzyläther das feste Acetat unmittelbar in die kochende Flüssigkeit einzutragen.

In der gleichen Weise haben wir auch Benzylvalerat mercuriert und ein Substitutionsprodukt mit 2 Quecksilber-Resten erhalten, von denen sich ein Teil mit Salzsäure wieder abspalten ließ. Der Rückstand war dann gegen Ammoniumsulfid und Säuren vollkommen beständig. Die Bindung des Benzylrestes in einem Äther oder Ester beeinflußt also die Reaktionsfähigkeit mit Quecksilber nicht<sup>9)</sup>.

Diese Arbeitsweise läßt sich nun auf die Benzyläther von Holz und Cellulose nicht ohne Zersetzung derselben übertragen. Doch gelang uns die Mercurierung in heißem Eisessig. Benzyl-cellulose, aus Bisulfitzellstoff

<sup>8)</sup> Hilpert u. Peters, B. **70**, 108 [1937].

<sup>9)</sup> Über diese Versuche soll später noch gesondert berichtet werden.

durch Benzylieren hergestellt, ergab hier ein Reaktionsprodukt mit 20% Quecksilber, und ein Produkt mit dem gleichen Quecksilber-Gehalt erhielten wir auch aus Benzyl-Fichtenholz. Beide waren sowohl gegen Ammoniumsulfid als auch gegen Kochen mit verdünnter Salzsäure vollkommen unempfindlich. Mit 20% Quecksilber ist die Aufnahmefähigkeit begrenzt. Ob dies nun auf eine sterische Hinderung oder nur auf die nicht genügend hohe Temperatur bei der Darstellung zurückzuführen ist, soll noch festgestellt werden.

Nun hat Freudenberg seine Versuche ausschließlich mit Lignin oder Methyl-lignin vorgenommen. Auch wir haben festgestellt, daß die Lignine Quecksilber aufnehmen. So nahm Stroh-Lignin nach etwa 40-stdg. Kochen mit 1-proz. Essigsäure und Quecksilberacetat 43% Quecksilber auf. Auch hier wurde immer wieder eine bestimmte Endstufe erreicht, die zeigt, daß es sich nicht nur um eine einfache Adsorption handelt. Dieselbe Zahl von 43% wurde auch bei Fichtenholz-Lignin erhalten. In allen Fällen war aber das Quecksilber nur locker gebunden und mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade bis auf einen Rest von 4—6% wieder abzuspalten. Ganz ähnlich verhielten sich nun die Reaktionsprodukte, welche aus Fructose und Xylose unter den Bedingungen der Ligninbestimmung mit Schwefelsäure entstehen. Es nahm das Reaktionsprodukt von Xylose beim Mercurieren in 1-proz. Essigsäure nach 96 Stdn. 43% und nach 216 Stdn. 51% Quecksilber auf, die durch verdünnte Säure bis auf einen kleinen Restbetrag von 4% wieder abgespalten wurden. Dieser Restbetrag könnte auf aromatische Bestandteile zurückgeführt werden, die aber dann in den Reaktionsprodukten der Zucker ebenso vorhanden sind wie in den Ligninen. Das Lignin interessiert aber bei weitem weniger als Holz und Stroh. Nach dem Verhalten bei der Mercurierung ist es sehr unwahrscheinlich, daß in ihnen aromatische Bestandteile vorhanden sind. Vielmehr scheint die Addition eines Quecksilber-Restes an eine doppelte Bindung vorzuliegen, deren Charakter aber noch bestimmt werden muß. Es ist daher anzunehmen, daß die aus Holz und Lignin dargestellten aromatischen Spaltungsprodukte durch chemische Reaktionen entstanden sind.

### Beschreibung der Versuche.

#### Mercurierung von Vanillin.

1.5 g Vanillin und 3 g Quecksilberacetat wurden in 1-proz. Essigsäure aufgeschlämmt und am Rückflußkühler 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzem wandelte sich das Vanillin in einen feinkörnigen Niederschlag um, der nach der angegebenen Zeit abfiltriert und getrocknet wurde. Er färbte sich mit Ammoniumsulfid nicht schwarz.

0.1492, 0.1722 g Sbst.: 0.0933, 0.1081 g HgS.

Gef. Hg % 53.92, 54.13.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Hg}$ : 48.7, von 2 Mol.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Hg}$ : 59.77 % Hg.

Nach 8-stdg. Kochen unter sonst gleichen Bedingungen wurden die folgenden Quecksilberzahlen erhalten:

0.1522, 0.1818 g Sbst.: 0.0970, 0.1163 g HgS.

Gef. Hg % 54.98, 55.16.

Vanillin und Quecksilberacetat wurden in den gleichen Mengen in Eisessig gelöst und 4 Stdn. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Die Lösung

wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 1-proz. Essigsäure quecksilberfrei gewaschen.

0.1811, 0.1396 g Sbst.: 0.1168, 0.0921 g HgS.  
Gef. Hg % 55.61, 56.88.

Aus keinem der oben genannten Körper ließ sich durch Kochen mit 5-proz. Salzsäure ionisiertes Quecksilber abspalten.

#### Mercurierung von gepulvertem Fichtenholz in Eisessig.

1.5 g Fichtenholz wurden in einer Lösung von 3 g Mercuriacetat in 40 ccm Eisessig 12 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Danach wurde abfiltriert und mit heißem Eisessig bis zum Verschwinden der Quecksilber-Reaktion ausgewaschen. Das auf diese Weise gewonnene Produkt färbte sich mit Ammoniumsulfid schwarz und verlor durch weiteres Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade noch Quecksilber. Die Analyse wurde nur an dem Produkt vorgenommen, das auch bei dieser Behandlung kein Quecksilber mehr abgab. Das Quecksilber wurde wie in den weiter unten behandelten Fällen durch Oxydation im Einschlußrohr nach Carius, Eindampfen, Aufnehmen mit verd. Salzsäure, Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung als Sulfid bestimmt. Im vorliegenden Fall enthielt der Rückstand noch 8.5% Hg, die aber mit Schwefelammon noch reagierten. Durch 45 Min. langes Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade wurde das gesamte Quecksilber abgespalten, so daß es sich nach dem Erwärmen mit Königswasser nicht mehr nachweisen ließ.

0.1002, 0.1499 g Sbst.: 0.0101, 0.0152 g HgS.  
Gef. Hg %: 8.69, 8.74.

1.5 g fein gepulvertes Fichtenholz wurden mit 3 g Quecksilberacetat in 50 ccm Eisessig 5 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf wurde abfiltriert und mit Eisessig bis zum Verschwinden der Quecksilber-Reaktion ausgewaschen. Der Rückstand gab mit Ammoniumsulfid Quecksilber-Reaktion. Das auf diese Weise gewonnene Produkt verlor durch Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure während 45 Min. auf dem Wasserbade das Quecksilber quantitativ. Ein anderer Teil des Mercurierungsproduktes wurde mit der gleichen Salzsäure bei Zimmertemperatur unter 2-maligem Erneuern der Säure 60 Stdn. geschüttelt. Nach dieser Behandlung war im Holz kein Quecksilber mehr nachzuweisen.

#### Mercurierung von Fichtenholz in verd. Essigsäure.

1 g Substanz wurde mit 90 ccm Wasser, 10 ccm 10-proz. Essigsäure und 1 g Mercuriacetat 30 Stdn. am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Hierbei wurden nach der 10. und 20. Kochstunde je 1 g Mercuriacetat hinzugefügt. Dann wurde dekantiert, zuerst mit verd. heißer Essigsäure und zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Quecksilber mehr nachzuweisen war. Nach Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde im Vak. bei 60° getrocknet. Die Quecksilberbestimmungen ergaben: 28.36 und 28.10% Hg.

Ein Holzschliff mit 10-proz. Sodalösung behandelt: 27.70 und 27.97% Hg.

Die Quecksilber-Aufnahme hängt von der Versuchsdauer ab, nach 6 Stdn. waren 17–18% aufgenommen. 28% ist der höchste von uns erreichte Wert.

### Mercurierung von Stroh in verd. Essigsäure.

Fein gepulvertes Stroh wurde in der gleichen Weise behandelt und ergab dann 27.37 und 27.8% Hg.

Nach einer Vorbehandlung mit 10-proz. Sodalösung betragen die Quecksilbergehalte: 31.99 und 32.14% Hg. Alle diese Werte sind auf aschefreie Substanzen bezogen.

Die Mercurierungsprodukte von Holz und Stroh wurden mit 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. In allen Fällen wurde das Quecksilber vollständig abgespalten.

### Mercurierung des Benzyl-Fichtenholzes in Eisessig.

1 g Benzyl-Fichtenholz (Analyse: C 71.8, H 6.3) wurde in eine Lösung von 2 g Mercuriacetat in 40 ccm Eisessig eingetragen und 18 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde von dem geringen Rückstand abgetrennt und mit Wasser gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterblieb ein weißer, amorpher Körper, der mit Ammoniumsulfid nicht mehr reagierte und auch nach dem Kochen mit 5-proz. Salzsäure kein Quecksilber mehr abgab. Der Rückstand, der nicht besonders untersucht wurde, enthielt ebenfalls gebundenes Hg, das durch heiße Salzsäure nicht entfernt werden konnte.

0.1822, 0.1775 g Sbst.: 0.0387, 0.0346 g HgS.

Gef. Hg %: 18.3, 16.8.

Bei der Mercurierung des Benzyl-Fichtenholzes mit 1-proz. Essigsäure wurde das Quecksilber langsamer aufgenommen. Doch war so viel gebunden, daß nach 12-stdg. Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade 4% Quecksilber zurückblieben.

### Mercurierung von Methyl-lignin (29% OCH<sub>3</sub>) nach Freudenberg.

Die Mercurierung erfolgte in gleicher Weise wie beim Benzyl-Fichtenholz.

0.1978, 0.2191 g Sbst.: 0.0366, 0.0392 g HgS.

Gef. Hg %: 15.95, 15.43.

Nach 45 Min. langer Behandlung des Mercurierungsproduktes mit verd. Essigsäure auf dem siedenden Wasserbade:

0.0975, 0.1267 g Sbst.: 0.0126, 0.0158 g HgS.

Gef. Hg %: 11.14, 10.75.

### Mercurierung von Methyl-lignin (29% OCH<sub>3</sub>) in 1-proz. Essigsäure.

1.5 g Methyl-lignin wurden mit 3 g Mercuriacetat in 100 ccm 1-proz. Essigsäure am Rückflußkühler 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Produkt färbte sich nach dem Auswaschen mit verd. Essigsäure bei Behandlung mit Ammoniumsulfid schwarz. Nach 45 Min. Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade konnte durch Kochen mit Königswasser kein Quecksilber mehr frei gemacht werden.

### Mercurierung von Ligninen in verd. Essigsäure.

Ansatz wie oben.

1. Stroh-Lignin (Willstätter): Gef. 43.53 und 43.34% Hg.

2. Fichtenholz-Lignin (Willstätter): Gef. 42.68 und 42.70% Hg.

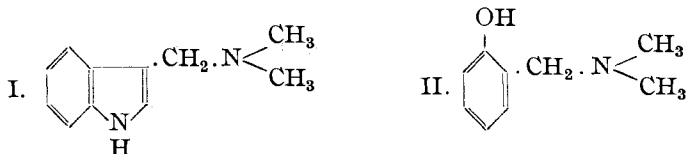
3. Stroh-Alkali-Lignin: Gef. 39.36 und 39.86% Hg.
4. Lignin aus der Holzhydrolyse nach Scholler in Tornesch: Gef. 43.37 und 43.02% Hg.
5. Fructose-, „Lignin“ (erhalten durch Behandlung von Fructose mit 72-proz. Schwefelsäure, Mercurierungsdauer 30 Stdn.): Gef. 26.34 und 28.33% Hg.
6. Xylose-, „Lignin“ (Mercurierungsdauer 30 Stdn.): Gef. 22.38 und 23.78% Hg.
7. Bei Abbaueversuchen mit 5-proz. Salzsäure (1 Stde. auf dem Wasserbade) hinterblieben die folgenden Mengen Quecksilber:

Fichtenholz-Lignin 3.94%,      Tornesch-Lignin 6.95%,  
Fructose-, „Lignin“ 5.73%.

### 107. Heinrich Kühn und Otto Stein: Über Kondensationen von Indolen mit Aldehyden und sekundären Aminen, I. Mitteil.: Eine neue Gramin-Synthese.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 17. Februar 1937.)

Die kürzlich von Theodor Wieland und Chi Yi Hsing beschriebene Synthese des Gramins (I)<sup>1)</sup> veranlaßte uns, ein allgemein anwendbares



Verfahren zu suchen, das erlaubte, auf einfachem Wege zu tertiären Aminen der Indol-Reihe zu kommen. Die Möglichkeit dazu sahen wir einerseits in der verhältnismäßig großen Reaktionsfähigkeit des  $\beta$ -ständigen Indolwasserstoffs, andererseits in der seit langem bekannten Reaktion zwischen Phenolen, Aldehyden und sekundären Aminen<sup>2)</sup>. Als Beispiel dafür sei hier Oxybenzyl-dimethyl-amin (II) genannt.

Bestärkt hat uns hierbei insbesondere die Vermutung, daß die phytochemische Bildung des Gramins unmittelbar aus Indol, Formaldehyd und Dimethylamin vor sich gehe. Diese Annahme hat sich auch als begründet erwiesen: Als wir nämlich zunächst äquimolekulare Mengen von Indol, Formaldehyd und Dimethylamin in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbrachten, erhielten wir Gramin in quantitativer Ausbeute.

Läßt man hingegen die freien Basen und Formaldehyd in wäßriger Lösung aufeinander einwirken, so scheidet sich sofort unter Erwärmen ein honiggelbes, klares Öl ab. Es enthielt nur etwa 40% Gramin neben unverändertem Indol und einem öligen Reaktionsprodukt, über dessen Natur wir noch keine näheren Angaben machen können.

<sup>1)</sup> A. 526, 188 [1936]. Gramin wurde von H. v. Euler u. Mitarbb. aus den Laubblättern von Chlorophyllmutanten verschiedener Gerstensippen isoliert. Ztschr. physiol. Chem. 217, 23 [1933]; über die Identität zwischen Gramin und Donaxin s. H. v. Euler u. Erdtman, A. 520, 1 [1933].

<sup>2)</sup> Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 89979, 92309 [1895]; H. A. Bruson u. O. Stein, Amer. Pat. 2045517 [1936].