

Absorptionsspektren (Abbild.). Er zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegen Säure und thermische Einflüsse wie das 10-Methyl- $\Delta^{1:9,2:3}$ -hexalin, d. h. er lagert sich unter Einwirkung dieser Mittel in das 13-Methyl- $\Delta^{9:10,11:4(?)}$ -dekahydrophenanthren um. Die sauren Anteile der Maleinsäure-Addition enthalten ein Öl, das keine charakteristische Absorption zwischen 230—380 μ zeigt. Erhitzt man das durch Adsorption gereinigte Öl im Wasserstrahlvakuum 5 Stdn. auf 140°, so wird wenig Maleinsäure abgespalten, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden kann. Erhöht man die Temperatur auf 220°, so destilliert unter 12 mm im Verlauf einer Stunde ein Öl über, das nach Reinigung keine charakteristische Absorption zwischen 230—380 μ gibt. Das Destillat reagiert sauer und löst sich leicht in Natronlauge. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Maleinsäure-Addukt an 13-Methyl- $\Delta^{9:14,10:11}$ -dekahydrophenanthren handelt, und zwar liegt die freie Dicarbonsäure vor und nicht das Anhydrid.

4.853 mg bei Zimmertemp. im Hochvak. getr.: 0.064 mg Gew.-Verl. — 4.789 mg Sbst.: 12.540 mg CO₂, 3.460 mg H₂O.

C₁₉H₂₆O₄. Ber. C 71.69, H 8.17. Gef. C 71.42, H 8.08.

119. Melvin J. Hunter, George F. Wright und Harold Hibbert: Studien über Lignin und verwandte Substanzen, XXX. Mitteil.: Die durch Säuren hervorgerufene Formaldehyd-Abspaltung aus Lignin.

[Aus d. Institut für Zellstoff- u. Papierforschung, McGill-Universität, Montreal, Canada.]

(Eingegangen am 1. März 1938.)

Freudenberg¹⁾ hat aus der Tatsache der Isolierung von Formaldehyd in 0.2—1.2-proz. Ausbeute durch Destillation einer Suspension von Buchen- oder Fichtenlignin mit 12-proz. Salzsäure das Vorhandensein einer Methylen-dioxygruppe abgeleitet. Dieser Befund wurde von P. B. Sarkar²⁾ bestätigt, der, durch Anwendung 28-proz. Schwefelsäure und Isolierung des Formaldehyds als Dimedonderivat, die Ausbeute auf einen Höchstwert von 2.6% brachte. Von anderen Forschern^{3a)} ist dieser Befund in Abrede gestellt worden.

Die wechselnden Resultate, die Phillips und Goss^{3b)} bei verschiedenen Ligninen erhielten, deuten auf eine Beeinflussung der Formaldehydgewinnung durch die Art der Ligninherstellung hin. Freudenberg wie Sarkar mußten bei der Ligninbereitung große Vorsicht anwenden, um eine maximale Formaldehydausbeute zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die gewöhnlichen Reagenzien, die zur Ligninextraktion benutzt werden, auf Modellsubstanzen, die einen mit einer Methylen-dioxygruppe substituierten Benzolkern enthalten, angewandt. Die Ergebnisse (Tafel 1) zeigen, daß die Zersetzung unter den für die Ligninisolierung benutzten Versuchsbedingungen relativ gering ist, und daß ein

¹⁾ K. Freudenberg u. M. Harder, B. **60**, 581 [1927]; Freudenberg u. Sohns, B. **66**, 262 [1933].

²⁾ Journ. Indian chem. Soc. **11**, 691 [1934].

³⁾ a) W. Fuchs u. O. Horn, B. **62**, 2647 [1929]; b) M. Phillips u. M. J. Goss, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3374 [1932].

derartiger Rest, wenn er im Lignin anwesend wäre, sich in mindestens 60—70-proz. Ausbeute bestimmen lassen müßte. Andererseits bewirkt die Anwendung einer stärkeren Säure (28-proz. H_2SO_4) eine quantitative Ab-

Tafel 1. Stabilität der Dioxymethylengruppe bei der Ligninextraktion.

Extraktionsmittel	Literaturnachweis	Angew. Temp. bei der Lignin-Extraktion	Zeit der Lignin-Extraktion Stdn.	Verwendete Substanz	% reine wiedergewonnene Verbindung unter denselben Bedingungen	FeCl ₃ -Probe
Methanol 4-proz. HCl	Monatsh. Chem. 46 , 31 [1925]	90—100°	48	Piperonal	88.0	+
95-proz. Ameisensäure	Journ. Amer. chem. Soc. 59 , 125 [1937]	100°	15	„	67.0	+
2-proz. H_2SO_4	B. 61 , 1762 [1928]	101°	24	„	82.7	+
70-proz. H_2SO_4 ; nachher mit 2-proz. H_2SO_4 gekocht	Ind. engin. Chem. 24 , 103 [1932]	10°	16	„	82.0	+
Calciumbisulfit-Kochsäure		140°	7	„	75.0	+
68-proz. H_2SO_4 , wie oben	loc. cit.	10°	16	Dihydro-safrol*)	75.0	—
Natronkochlauge	Journ. chem. Soc. London 127 , 132 [1925]	115°	24	Piperonylsäure	78.3	+

*) Durch Brechungs-Index, $n_D^{15.6}$ 1.5228 kontrolliert.

spaltung der Methylendioxygruppe (Tafel 2, Vers. 4). Freudenberg¹⁾ erhielt bei Anwendung von 12-proz. Salzsäure eine Ausbeute von nur 30%. Offenbar sind Berechnungen über Molekulargröße auf solcher Basis wertlos.

Beim Kochen mit diesem Reagens lieferten sämtliche isolierten Lignine Formaldehyd, doch sind die verschiedenen Ausbeuten nicht in Einklang zu bringen mit der erwarteten Stabilität der Methylendioxygruppen unter den angewandten Versuchsbedingungen der Ligninextraktion (Tafel 1).

In Übereinstimmung mit den Resultaten Freudenbergs wurden, außer diesem Aldehyd, auch andere gefunden, solche, die für das Ausfallen eines verunreinigten Dimedonderivats verantwortlich sind. Freudenbergs Angaben folgend, wurde das Destillat zur Entfernung dieser Begleitsubstanzen mit Äther extrahiert, worauf die Lösung mit Dimedon in Reaktion gebracht wurde. Das so erhaltene Formaldehyd-Derivat war rein (Schmp. 187—188°). Der Ätherextrakt bestand aus einem Gemisch von carbonylhaltigen Substanzen, von denen das Furfurolderivat als 2.4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden konnte.

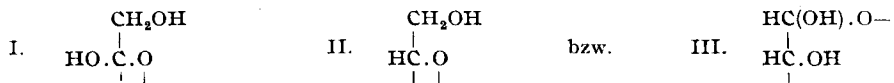
Die Annahme liegt nahe, daß Formaldehyd und Furfurol als Zersetzungsprodukte von Kohlenhydraten in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung entstanden sein können, eine Reaktion, worüber schon vor längerer Zeit berichtet worden ist⁴⁾. Einige typische Kohlenhydrate wurden daher der

Tafel 2. Formaldehyd- und Furfurolausbeuten aus Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen (Einwirkung von kochenden Mineralsäuren).

Substanz	Gew. g	cem De- stil- lat	Reagens	Formaldehyd		HCHO %	Furfurol-dinitro- phenylhydrazon		Fur- furol %
				Dime- don Deri- vat g	Dimedon Derivat Schmp.		g	Schmp.	
1. Formaldehyd.	0.03806	200	12-proz. HCl	0.3602	187—188 ^o	97	—	—	—
2. Formaldehyd.	0.01813	150	28-proz. H ₂ SO ₄	0.1777	187—188 ^o	97.0	—	—	—
3. Piperonylsäure	0.1000	900	12-proz. HCl	0.0454	187—188 ^o	26.8*	—	—	—
4. Piperonylsäure	0.1000	1000	28-proz. H ₂ SO ₄	0.1693	186—188 ^o	96.4*	—	—	—
5. Fructose	3.000	350	14-proz. H ₂ SO ₄	0.0433	—	0.149	—	—	—
6. Fructose	3.000	250	„	0.0395	184—187 ^o	0.135	0.0282	—	0.033
7. Fructose	1.000	200	28-proz. H ₂ SO ₄	0.0108	187—188 ^o	0.109	—	—	—
8. Fructose	3.000	250	„	0.0283	180—186 ^o	0.097	0.0232	182—187 ^o	0.268
9. Fructose	3.000	250	42-proz. H ₂ SO ₄	0.0148	185—187 ^o	0.052	0.0224	188—197 ^o	0.258
10. Fructose	3.000	200	„	0.0158	165—175 ^o	0.054	—	—	—
11. Fructose	3.000	500	12-proz. HCl	0.0086	183—186 ^o	0.039	—	—	—
12. Glucose	1.000	200	28-proz. H ₂ SO ₄	0.0053	184—185 ^o	0.043	—	—	0.125
13. Mannose	1.000	500	„	0.0078	186—187 ^o	0.034	—	—	0.091
14. Rohrzucker . .	3.000	500	„	0.0118	186—187 ^o	0.081	—	—	—
15. Mannit	1.000	250	„	0.000	—	0.00	—	—	—
16. Arabinose . . .	1.000	500	„	0.000	—	0.00*	0.831	201—204 ^b	45.7
17. Triacetylglucal	1.000	500	„	0.0051	184—186 ^o	0.052	—	—	—
18. Oxymethyl- furfurol	1.000	250	„	0.0059	185—187 ^o	0.061	—	—	—
19. Inosit	1.000	100	„	0.000	—	0.000	—	—	—

* Schryversche Probe negativ.

Einwirkung von Salz- bzw. Schwefelsäure verschiedener Konzentration unterworfen und die Reaktionsprodukte nach den oben beschriebenen Identifizierungsmethoden untersucht (Tafel 2). Es scheint, daß alle die Gruppierungen I und II enthaltenden Hexosen Formaldehyd und eine Pentose



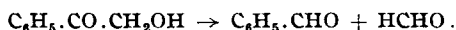
als Zersetzungsprodukte lieferten. Die Pentosen wurden unter dem Einfluß starker Mineralsäuren in Furfurol umgewandelt.

Beachtenswert ist, daß Arabinose, die ziemlich langsam Furfurol bildet, keinen Formaldehyd gab (Tafel 2, Vers. 16). Dies war zu erwarten, wenn

⁴⁾ Ramsay, Journ. Proceed. Roy. Soc., New South Wales, **41**, 172 [1907]; LaWall, Amer. Journ. Pharmac. **81**, 394 [1909]; G. Klein, Biochem. Zeitschr. **169**, 132 [1926].

man annimmt, daß die Gruppierungen I oder II zur Formaldehydbildung nötig sind. Aldehydfreie nichtaldehydische Verbindungen wie Mannit und Inosit liefern gleichfalls weder Formaldehyd noch Furfurol. Daß das Oxymethylfurfurol als intermediäres Produkt eine Rolle spielt, ist zweifelhaft, da diese Verbindung nicht mehr, sondern in einigen Fällen sogar viel weniger Formaldehyd gibt als der aus dem entsprechenden Zucker abgeleitete Wert.

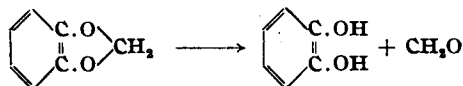
Ein solcher Abbau, der eine Umkehrung der Zuckersynthese aus Formaldehyd darstellt, findet sein Gegenstück in der Spaltung von α -Oxyacetophenon zu Benzaldehyd:



Die Reaktionsmischung wird in diesem Falle⁵⁾ neutral oder ganz wenig alkalisch gehalten, um Kondensationsreaktionen zu vermeiden. Formaldehyd wurde von Hunaeus und Zincke nicht gefunden.

Es ist anzunehmen, daß sowohl Gruppe I als auch II einigermaßen die Eigenschaften einer Carbonylgruppe besitzt. Daß diese Eigenschaften der Gruppe I mehr als der Gruppe II eigen sind, zeigt sich in der größeren Ausbeute an Formaldehyd und Furfurol aus Fructose im Vergleich mit Glucose und Mannose.

Auf Grund dieser Erwägungen über Zersetzungsart der Kohlenhydrate wurde der Abbau der Lignine unter gleichen Bedingungen aufs neue untersucht. Es ist klar, daß die Methylendioxygruppe, wenn sie im Lignin vorhanden ist, mit einer phenolischen Hydroxylgruppe verbunden sein muß, denn ein aliphatisches cyclisches Acetal wäre zu wenig stabil, um der sauren Ligninextraktions-Behandlung zu widerstehen. Folglich müssen aus solchen Ligninen für je ein Mol. abgespaltenen Formaldehyds zwei freie Hydroxylgruppen entstehen.



Es ist bekannt, daß Lignine, welche wenigstens 1.2 Mol saure Hydroxylgruppen auf 1 kg enthalten, sich leicht in wäßrigen Alkalien lösen⁶⁾. Nach Sarkar werden durch saure Behandlung 0.86 Mol, nach Freudenberg 0.4 Mol Formaldehyd auf 1 kg Lignin abgespalten. Diese Werte entsprechen 1.7 bzw. 0.8 Mol sauren Hydroxylgruppen auf 1 kg und sollten für die Löslichkeit in Alkali völlig genügen. Sarkar stellte angesichts dieser Tatsache fest, daß seine Lignine nach saurer Behandlung in Alkali löslich waren; doch hat er wohl übersehen, daß selbst isolierte, unsubstituierte Lignine löslich sind, was die Anwendung dieser Reaktion auf isolierte Lignine wertlos macht. Methylierte man aber diejenigen Gruppen, welche vermutlich für die Alkali-löslichkeit verantwortlich sind, und fände trotzdem eine durch Säurebehandlung hervorgerufene Löslichkeit, so wäre hierin gewissermaßen eine Stütze für die Annahme eines Methylendioxyrestes zu sehen.

Es wurden nun verschiedene Lignine methoxyliert⁷⁾ und diese Produkte mit 28-proz. Schwefelsäure destilliert. Die Ergebnisse (Tafel 3, Versuche 3,

⁵⁾ Hunaeus u. Zincke, B. **10**, 1488 [1877].

⁶⁾ F. Brauns u. H. Hibbert, Canad. Journ. Res. B. **13**, 28 [1935].

⁷⁾ A. Bell, G. F. Wright u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. (erscheint demnächst); Lieff, Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. (erscheint demnächst).

Tafel 3. Formaldehyd- und Furfurolausbeuten aus Ligninen durch Destillation mit 28-proz. Schwefelsäure.

Lignintypus	Fraktionen	Menge g	Destil- lat ccm	Formaldehyd			Chloroform- lösliches Dinitrophenyl- hydrazon (Formaldehyd)		Chloroform- unlösliches Dinitrophenyl- hydrazon (Furfurol)		Fur- furol % (ber.)	Lös- lich- keit des Rück- stan- des in Na- tron- lange
				Dime- don Deri- vat g	Dime- don Derivat Schmp.	Aus- beute %	g	Schmp.	g	Schmp.		
1. Ligninsulfonsäure (Fichte)	—	3.000	400	0.0720	180—182°	0.240	—	—	—	—	—	+
2. Alkalilignin (Fichte)	—	3.000	2000	0.1365	185—187°	0.468	0.0428	169—189°	0.1103	189—199°	1.282	+
3. Methyliertes Methanol- Lignin (Fichte)	—	3.000	500	0.0129	180—182°	0.044	0.0250	77—114°	—	—	Spur	—
				0.0194	183—186°	0.065						
4. Äthanol-Lignin (Birke)	chloroformlöslich	1.000	1200	0.1341	187—188°	1.352	0.0190	120—163°	0.0110	196—201°	0.382	+
5. Huminsäure (Fructose)	—	3.000	750	0.0104	185—187°	0.036	0.0111	86—114°	0.0006	—	Spur	+
6. Natives Essigsäure-Lignin (Birke)	ätherlöslich	3.000	500	0.0267	184—187°	0.092	—	—	—	—	—	+
7. Natives Essigsäure-Lignin (Birke)	benzollöslich	3.000	500	0.0992	187—188°	0.340	—	—	—	—	—	+
8. Natives Essigsäure-Lignin (Birke)	methanol- u. chloro- formlöslich	1.000	—	0.0705	186—188°	0.716	—	—	0.1910	204—210°	6.62	+
9. Verseiftes Essigsäure- Lignin (Birke)	chloroformlöslich	3.000	1250	0.1454	187—188°	0.500	0.0082	94—120°	0.0237	167—187°	0.274	+
10. Verseiftes Essigsäure- Lignin (Birke)	acetonlöslich	1.000	1250	0.0570	186—188°	0.586	0.0067	120—160°	0.0278	196—200°	0.965	+
11. Verseiftes Essigsäure- Lignin (Birke)	aceton-wasser- löslich	3.000	1500	0.1668	186—189°	0.572	0.0432	108—120°	0.4272	208—211°	4.90	+
12. Nr. 11 methyliertes Essig- säure-Lignin	—	1.000	1100	0.0391	184—187°	0.404	0.0081	80—150°	0.0102	195—204°	0.355	—

13. Nr. 12 mit Methylmagnesiumchlorid behandelt	—	1.000	500	0.0197	186—188°	0.202	—	128—140°	0.0095	187—192°	0.330	—
14. Nr. 8 mit Ameisensäure gekocht	chloroformlöslich acetone löslich acetone-wasserlöslich	3.000	750	0.0323	184—187°	0.110	0.0117	183—189°	0.0514	205—213°	0.514	+
15. Natives Ameisensäure-Lignin (Birke)	chloroformlöslich	1.000	680	0.0061	183—184°	0.063	0.0038	110°+	0.0106	192—197°	0.367	+
16. Natives Ameisensäure-Lignin (Birke)	acetone löslich	1.000	250	0.0084	184—185°	0.087	0.0010	—	0.0036	190—197°	0.125	+
17. Nr. 16 wieder mit Ameisensäure gekocht	acetone löslich	1.000	250	0.0123	183—185°	0.127	0.0020	—	0.0020	180—192°	0.069	+
18. Natives Ameisensäure-Lignin (Fichte)	chloroform-ätherlöslich	—	—	0.0012	180°	0.012	—	—	—	—	nichts	—
19. Natives Ameisensäure-Lignin (Fichte)	acetone-wasserlöslich	3.000	420	0.0347	—	0.136	—	—	—	—	—	—
20. Unfraktioniertes Ameisensäure-Lignin (Birke) 4-mal methyliert	chloroformlöslich	3.000	500	nichts	—	nichts	—	—	nichts	—	nichts	—
21. Willstätter-Lignin (Fichte)*	—	1.000	500	0.1563	189°	1.60	—	—	0.0011	194—197°	0.04	+
22. Willstätter-Lignin (Fichte)*	—	0.6080	750	0.1325	186—188°	2.24	0.0075	90—140°	0.0061	173—187°	0.035	—
23. Willstätter-Lignin (Fichte)* mit Diazomethan methyliert	—	0.9593	700	0.1461	185—188°	1.57	0.0212	86—110°	—	—	Spur	—
24. Willstätter-Lignin (Fichte) nach 24-stdg. Kochung mit 95-proz. Ameisensäure	—	0.5518	700	0.0192	186—188°	0.36	0.0021	82—94°	—	—	Spur	—
25. Klason-Lignin (Birke)	—	1.000	605	0.0319	184—187°	0.423	0.0094	80—140°	0.0188	193—205°	0.84	—
26. Freudenberg-Lignin (Fichte)*	—	1.000	500	0.0739	186—187°	0.75	—	—	0.0148	205—207°	0.51	+

* Wir möchten Hrn. Dr. Fritz Brauns für die Überlassung dieser Lignine unseren besten Dank aussprechen.

12, 20) zeigen, daß durch Methylierung die Formaldehyd- und Furfurolausbeuten bedeutend abnehmen, was mit der Beobachtung im Einklang steht, daß Methylierung mittels Dimethylsulfats und Alkalis die Entfernung des an Lignin gebundenen Kohlenhydrats bzw. der formaldehydliefernden Komponente verursacht. Die Menge der formaldehyd- bzw. furfurolliefernden Komponenten dieser methylierten Produkte war in zwei Fällen (Tafel 3, Versuche 3, 20) zu gering, um die Frage beantworten zu können, ob wirklich freie „phenolische“ Hydroxylgruppen durch saure Behandlung gebildet werden. Dasselbe gilt auch bei dem methylierten Essigsäurelignin (Tafel 3, Vers. 12). Obwohl die Formaldehydausbeute bedeutend größer ist (0—13 Mol/kg), bleibt die Alkaliunlöslichkeit bestehen. Es ist noch nicht festgestellt worden, ob der entsprechende geringe Betrag (0.26 Mol OH/kg) an Säurehydroxyl genügt, um Alkalilöslichkeit hervorzurufen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung scheinen zu beweisen, daß der aus Lignin gewonnene Formaldehyd wahrscheinlich nicht aus Methylendioxygruppen, sondern vielmehr aus chemisch gebundenen Kohlenhydraten bzw. ihren Abkömmlingen entstanden ist. In der folgenden Mitteilung⁸⁾ ist schon gezeigt worden, daß gebundene Kohlenhydrate tatsächlich Bestandteile des auf bestimmte Weise isolierten Lignins sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten Lignine (Tafel 3) lieferten bei der Säurebehandlung ein Gemisch von Formaldehyd und Furfurol. Lignine, die mit Ameisensäure (Tafel 3, Versuche 14 bis 19) extrahiert wurden, geben kleinere Ausbeuten an Formaldehyd und Furfurol als die mit Essigsäure extrahierten Produkte (Versuche 6—8). Eine weitere Verringerung der Ausbeuten an beiden Aldehyden trat ein, wenn methylierte Produkte zur Verwendung kamen; so war mit dem methylierten Ameisensäure-Lignin (Tafel 3, Vers. 20) eine unmeßbar kleine Menge Formaldehyd und kein Furfurol erhalten worden. Da dieses Lignin unter Bedingungen hergestellt und methyliert wurde, welche eine Entfernung von Methylendioxygruppen ausschloß, scheint der Schluß gerechtfertigt, daß die von Freudenberg und von Sarkar beobachtete Formaldehydbildung wahrscheinlich eher von anwesenden Kohlenhydraten bzw. deren Abkömmlingen als von aromatischen Methylendioxyresten stammte.

Ein Vergleich der Tafeln 2 und 3 zeigt, daß die Ausbeuten an Formaldehyd und Furfurol bei den Ligninen in Wirklichkeit höher sind als bei den untersuchten Kohlenhydraten. Bei der Fructose bewirkt eine höhere Säurekonzentration eine Verminderung der Formaldehydausbeute (Tafel 2, Versuche 5—11). Vorliegende Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß die gleichzeitig eintretende Huminsäurebildung sich beim freien Zucker rascher vollzieht als bei einem an Lignin gebundenen Kohlenhydrat. Huminsäure scheint kein intermediäres Produkt bei der Bildung des Formaldehyds zu sein, da eine typische Huminsäure⁸⁾ nur wenig Aldehyd liefert (Tafel 3, Vers. 5). Die Huminsäurebildung findet höchstwahrscheinlich unabhängig von der des Formaldehyds statt. Es ist wohl möglich, daß diese Bildung durch eine Reaktion höherer Ordnung (Kondensation-Polymerisation) zustande kommt, während Formaldehyd das Produkt einer pseudomolekularen Reaktion darstellt. Von diesem Standpunkt aus ist anzunehmen, daß eine höhere Ausbeute an Formaldehyd bzw. Furfurol aus einem an Lignin gebundenen Kohlenhydrat zu erwarten wäre als aus einem in Lösung befind-

⁸⁾ Bell, Cramer, Wright u. Hibbert, B. 71, 746 [1938].

lichen freien Zucker. Im ersteren Falle wird durch die langsame Hydrolyse des Lignin-Zucker-Derivats die nötige niedrige Konzentration des Kohlenhydrats gesichert, welche eine Reaktion erster Ordnung begünstigt. Um die hohen Ausbeuten an Formaldehyd und Furfurol aus Ligninen zu erklären, ist es also nicht nötig, das Vorhandensein eines mit Lignin verbundenen Zuckers anzunehmen, der gegen Mineralsäuren empfindlicher wäre als die Fructose, obwohl das mögliche Vorhandensein eines solchen instabilen Kohlenhydrats nicht außer acht gelassen werden darf.

Die interessante Beobachtung, daß isolierte Lignine wechselnde Mengen eines Kohlenhydrats enthalten, findet hierdurch eine Erklärung. Das Kohlenhydrat ist chemisch gebunden; infolgedessen wird durch die vorsichtige Behandlung bei der Gewinnung eines relativ unveränderten Lignins die Menge an formaldehydgebenden Zuckern im Ligninkomplex in Wirklichkeit gesteigert. Tatsächlich sollten nach der Klason-Methode erhaltene Lignine weniger Kohlenhydrat enthalten als die mit milderer Extraktionsmitteln gewonnenen. Wie man sieht (Tafel 3), ist ein mit Ameisensäure⁹⁾ extrahiertes Lignin verhältnismäßig frei von Kohlenhydraten.

Es kann nicht behauptet werden, daß eine Methylendioxygruppe in Ligninen niemals vorkommt, da cubein-ähnliche Substanzen im Holz zu erwarten sind, in welchen bekanntlich Guajacyl¹⁰⁾ und Syringyl¹¹⁾-Radikale vorhanden sind. Tatsächlich hat der eine von uns (H. H.) durch Einwirkung alkalischer Reagenzien auf Lignin und nachfolgende chemische Behandlung einmal gelegentlich den unverkennbaren Geruch des Heliotropins beobachtet. Formaldehyd und Furfurol (bzw. Oxymethylfurfurol) sind die typischen sauren Zersetzungsprodukte der Hexosen. Ist die Formaldehydabspaltung aus Lignin anscheinend nur nachzuweisen, wenn es sich um einen Lignin-Kohlenhydratkomplex handelt, dann dürfte es nicht berechtigt sein, diese Aldehydbildung auf die Gegenwart einer Methylendioxygruppe zurückzuführen.

Wenn diese Gruppe wirklich einen Bestandteil des komplexen Ligninmoleküls bildete, so sollte die Ausbeute an Formaldehyd viel kleiner sein, als Freudenberg und Sarkar angeben. Zur quantitativen Bestimmung müssen Methoden ausgearbeitet werden, die es ermöglichen, entweder aus Lignin die Komponenten abzutrennen, welche die Methylendioxy-Radikale enthalten, oder im zuckerfreien Lignin den Formaldehyd in exakter Weise zu erfassen.

Es darf nicht übersehen werden, daß außer der vermuteten Methylendioxy-Bindung auch andere Bindungsarten vorhanden sein können, wie z. B. das eine normale Carbonylgruppe enthaltende Radikal $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Um letztere Möglichkeit zu untersuchen, wurde methyliertes Lignin mit Methylmagnesiumchlorid behandelt. Obwohl der Carbonylrest im grignardierten Produkt nicht mehr vorhanden war, wie durch Bestimmung¹²⁾ des Methyl-

⁹⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, B. **69**, 1729 [1936]; Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 125 [1937].

¹⁰⁾ K. Kürschner, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 238 [1928]; G. H. Tomlinson II u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 340 [1936].

¹¹⁾ Bell, Hawkins, Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 598 [1937]; Hawkins, Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2447 [1937].

¹²⁾ E. P. Kohler, J. F. Stone jr. u. R. C. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3181 [1927]; Kohler u. Richtmyer, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 205 [1931].

magnesiumjodids gezeigt werden konnte, ergab sich immer noch eine bedeutende, wenn auch niedrigere Ausbeute an Formaldehyd (Tafel 3, Vers. 13). Dieser Beweis allein ist jedoch ganz unzureichend, um dem Lignin diese α -Oxyketon-Bindung zuzuschreiben.

Da kein isoliertes Methanol-Lignin zum Vergleich mit dem entsprechenden methylierten Lignin vorhanden war (Tafel 3, Vers. 3), wurde statt dessen ein Äthanol-Lignin¹³⁾ hergestellt und nach der Methode fraktioniert, die zur Reinigung vom Essigsäure- bzw. Ameisensäure-Lignin ausgearbeitet worden ist. Dieses Äthanol-Birkenlignin enthielt sehr viel Kohlenhydrat (Tafel 3, Vers. 4), und im Vergleich mit dem methylierten Methanol-Lignin ist die Formaldehydausbeute bei letzterem viel geringer (Tafel 3, Versuche 3, 4).

Gleichzeitig mit der geringeren Löslichkeit der Essigsäure-Birkenlignin-Fraktion findet man eine durch Destillation mit Säure erhöhte Formaldehydausbeute (Tafel 3, Versuche 6—8). Durch Verseifung der methanol- und chloroformlöslichen Fraktionen (wie in Vers. 8 angewandt) mit 1-proz. Natronlauge wurden keine wesentlichen Kohlenhydratmengen entfernt (Tafel 3, Versuche 9—11). Augenscheinlich ist diese Alkalikonzentration zur vollkommenen Verseifung ungenügend. Andererseits wird der Kohlenhydrat-Anteil durch Behandlung mit Ameisensäure in demselben Maße vermindert wie bei einem direkt mit Ameisensäure extrahierten Birkenlignin (Tafel 3, Versuche 14—17).

Die Beständigkeit des Lignins gegen heiße 28-proz. Schwefelsäure war einigermaßen überraschend. Behandlung von methyliertem Essigsäure-Birkenlignin mit diesem Reagens lieferte das anscheinend unveränderte

Tafel 4. Eigenschaften des methoxylierten Essigsäurelignins (Birke)
(Tafel 3, Vers. 12).

Behandlung (1 g)	Fraktion	Gew. g	OCH ₃ %	Grignard- Analysen in Dioxan, pro kg		Löslich- keit
				Aktiver Wasser- stoff	Ad- diertes RMgX	
Mittels Äthers in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt	(a) ätherlöslich	0.02	38—40	1.8		benzol- löslich
	(b) ätherunlöslich	0.94—0.98	34.1	1.8	0.7	
Mit 28-proz. H ₂ SO ₄ 4 Stdn. gekocht; dann mit Äther fraktioniert	(a) ätherlöslich	0.02	37—40	2.5	0.8	benzol- löslich dioxan- löslich
	(b) ätherunlöslich	0.77	33.6			
	(c) in verd. Natron- lauge löslich	0.03	22.5			

Produkt (Tafel 3, Vers. 12). Die in Tafel 4 angegebenen Eigenschaften zeigen, daß keine wahrnehmbare Veränderung des Lignins stattgefunden hatte, außer was den aktiven Wasserstoff betrifft. Die Zunahme des letzteren

¹³⁾ A. Friedrich u. J. Diwald, Monatsh. Chem. 46, 31 [1925].

ist wahrscheinlich auf diejenige Hydroxylgruppe zurückzuführen, welche durch Säureabspaltung des gebundenen Kohlenhydrats entsteht. Wenn Dioxan als Lösungsmittel angewandt wird, scheint das Zuckerhydroxyl bei der Grignardschen Analyse nicht nachweisbar zu sein. Nur eine kleine Menge (3%) alkalilöslichen Materials wurde bei der Säurebehandlung erhalten. Der niedrige Methoxylwert (22%) dieses Produktes mag auf eine Entmethoxylierung hindeuten, oder auch, was wahrscheinlicher ist, auf die Gegenwart eines unmethylierten Teiles des Lignins, der sich nun bemerkbar machte, weil er von gebundenem Kohlenhydrat befreit worden war.

Beschreibung der Versuche.

Destillation mit Säuren.

1.0—3.0 g wurden mit 100 ccm 12-proz. Salzsäure (Tollenssche Methode¹⁴⁾) oder mit 100 ccm 28-proz. Schwefelsäure destilliert²⁾. Nach jedesmaligem Destillieren von je 30 ccm Flüssigkeit wurden mittels eines Tropftrichters je 30 ccm dest. Wasser hinzugefügt. Als sich die Entwicklung des Formaldehyds gegen Ende der Destillation verringerte, wurde das gewöhnliche heftige Kochen (entsprechend einer Destillation von 40 bis 60 ccm/Stde.) verlangsamt, um eine zu große Verdünnung des Destillats zu vermeiden. Der Verlauf der Formaldehydbildung in diesem Stadium wurde durch eine gelegentliche qualitative Probe nach Schryver verfolgt¹⁵⁾. Diese Probe wurde auf folgende Weise abgeändert: 1 ccm des Destillats wurde mit 5-proz. Natronlauge eben lackmus-alkalisch gemacht, darauf wurden 1—2 mg Phenylhydrazin-hydrochlorid hinzugefügt, genau lackmus-sauer gemacht und mit 3 Tropfen 5-proz. Ferricyankaliumlösung und 0.5 ccm konz. Salzsäure vermischt. Die auftretende Rotfärbung ließ Formaldehyd noch in einer Verdünnung von 1:500000 identifizieren.

Im allgemeinen wurde beobachtet, daß Lignine, welche in der kochenden Säure nicht schmolzen, viel rascher Formaldehyd abgaben als diejenigen, welche zu kleinen Kugeln zusammenflossen. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Schryversche Probe nur noch rötlich-orange ausfiel.

Trennung von Formaldehyd und Furfurol.

Das Destillat von 250—2000 ccm wurde zur Entfernung von Furfurol und anderen Substanzen mit Äther 12—15 Stdn. ununterbrochen extrahiert. Dabei blieb der Formaldehyd, bis auf ungefähr 2%, in der wäßrigen Lösung zurück. Nach Zusatz von 25 g Chlornatrium auf 100 ccm wäßr. Lösung wurde der Äther entfernt (Wasserbad). Die mit 1 ccm Eisessig auf je 500 ccm Lösung angesäuerte Flüssigkeit wurde nötigenfalls filtriert und mit 20 ccm alkalischer Dimedonlösung auf je 500 ccm versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei 0—4° wurde das krystallinische Dimedonderivat auf einem gewogenen Glasfritttrichter abfiltriert, mit 200 ccm Wasser gewaschen, 10 Stdn. bei 110° getrocknet und gewogen. Die Formaldehydmenge ergab sich durch Multiplikation des Gewichtes mit dem Faktor 0.1027.

¹⁴⁾ Abderhalden, „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden“, Tl. 5, S. 195.

¹⁵⁾ Proceed. Roy. Soc. London, Ser. B. 28, 226 [1910].

Der Ätherextrakt der Formaldehydlösung wurde vorsichtig verdunstet, der Rückstand in etwa 10 ccm Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin-chlorhydrat behandelt¹⁶⁾. Dieses Verfahren gab mit einer Standard-Furfurollösung eine 92-proz. Ausbeute an Furfurol-2.4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 211—217°. Diese verminderte sich auf 65%, wenn das Furfurol durch ununterbrochene Ätherextraktion der wäßrigen Standard-Furfurollösung gewonnen wurde. Die aus den Kohlenhydrat- und Ligninlösungen ausgefällten 2:4-Dinitrophenylhydrazone waren sehr unrein. Eine teilweise Reinigung gelang durch vorsichtige Extraktion mit Chloroform, in welchem das Furfuolderivat weniger löslich ist als die Verunreinigungen. Der in Chloroform ungelöste Rückstand wurde gewogen und sein Schmelzpunkt bestimmt. Diese Trennung ist nicht quantitativ; deshalb kann diese Furfurolbestimmung nur als annähernd betrachtet werden.

Grignardierung des methoxylierten Essigsäure-Birkenlignins.

2 g methoxyliertes Lignin (s. Tafel 4) wurden in 50 ccm trockenem Dioxan gelöst und diese Lösung in 100 ccm *n*-Methylmagnesiumchlorid in Äther gegossen. Als die Mischung sich beruhigt hatte, wurde der Kolben dicht verschlossen. Die rötlich-braune Farbe der Ligninlösung verschwand sofort. Am nächsten Morgen zeigte das Gemisch immer noch eine positive Gilman'sche Probe auf RMgX. Es wurde auf Eis gegossen, mit Essigsäure und einigen ccm 12-proz. Salzsäure angesäuert und filtriert. Der gewaschene, trockne Niederschlag wurde in Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit 1-proz. Salzsäure gewaschen, bei 20 mm zur Trockne gedunstet, der Rückstand in 40 ccm Benzol gelöst und mit 400 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) ausgefällt. Ausbeute an in Alkalilauge unlöslichem Produkt: 1.77 g (OCH₃, 33.8%).

Säurebehandlung des grignardierte Produktes.

Der Rückstand der Säurebehandlung (Tafel 3, Vers. 13) von 1 g des grignardierte Produktes löste sich beinahe vollkommen in Chloroform. Die Chloroformlösung wurde mit 1-proz. Alkali gewaschen, bei 20 mm eingedampft, wieder in 20 ccm Chloroform gelöst (in Benzol nur teilweise löslich) und mit 200 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) ausgefällt. Ausb. 0.68 g, OCH₃ 31.8%, unlöslich in Alkali. Beim Verdunsten der Fällungsflüssigkeiten wurden noch 30 mg erhalten; diese wurden dann aus Benzol-Lösung mit Petroläther gefällt (OCH₃ 43.9%).

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde in Dioxan gelöst und mit Äther gefällt. Ausb. 12 g (OCH₃ 22.9%).

In ähnlicher Weise wurde das nicht grignardierte methoxylierte Lignin (Tafel 3, Vers. 12) nach Behandlung mit 28-proz. Schwefelsäure aufgearbeitet. Die Werte sind in Tafel 4 angegeben.

Herstellung des Äthanol-Lignins aus „Yellow Birchwood“.

34 g Holzmehl (vorher mit Benzol-Alkohol, dann mit Wasser extrahiert und bei 100° getrocknet) wurden in einem Gemisch von 300 ccm 95-proz. Äthanol und 3 ccm konz. Salzsäure suspendiert. Nach 12-stdg. Kochen (Rückfluß) wurde der größte Teil des Äthanols abdestilliert. Der Rückstand

¹⁶⁾ Iddles u. Jackson, Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. 6, 454 [1934].

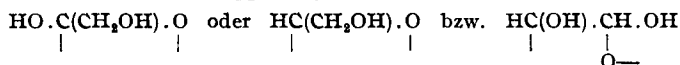
wurde mit 1-proz. Alkali extrahiert, die Lösung filtriert, angesäuert, zentrifugiert und der so erhaltene Niederschlag auf einem Büchnerfilter gewaschen, bis die Molisch-Probe die Abwesenheit von löslichen Kohlenhydraten anzeigte. Das Kohlenhydrat enthaltende Filtrat wurde mit Chloroform extrahiert und die so gewonnene Lösung bei 20 mm zu einem kleinen Volumen eingedampft und mit Petroläther (Sdp. 30—50°) gefällt. Obwohl das gefällte Lignin in Wasser unlöslich war, konnte es beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung nicht ausgeschieden werden. Das wasser-unlösliche Produkt wog 3.41 g. Die Ausbeute hängt merklich von der Vollständigkeit der Extraktion ab. Das Lignin wurde der Reihe nach mit Chloroform und Dioxan extrahiert und diese Lösungen mittels Äthers gefällt. Die abzentrifugierten Lösungsmittel wurden zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt. Ergebnisse und Methoxygehalte sind in Tafel 5 angegeben.

Tafel 5. Ausbeute und Eigenschaften des Äthanol-Lignins.

Fraktion	Gew. g	OCH ₃ %
(1) In Wasser löslich.....	0.64	25.2
(2) In Chloroform-Petroläther unlöslich	0.24	25.6
(3) In Chloroform-Äther unlöslich	1.77	25.3
(4) In Dioxan-Äther unlöslich.....	0.52	27.7
	<u>3.17</u>	

Zusammenfassung.

- 1) Hexosen, welche die Gruppierungen



enthalten, liefern beim Kochen mit verdünnten Säuren (HCl; 28-proz. H₂SO₄) geringe Mengen Formaldehyd und Furfurol. Die Ausbeuten sind von den Versuchsbedingungen abhängig. Unter denselben Bedingungen erhält man entweder quantitative oder sehr gute Ausbeuten an Formaldehyd aus Methylendioxy-Verbindungen wie Piperonal, Safrol und Piperonylsäure.

2) Ligninpräparate, nach verschiedenen, bekannten Extraktionsprozessen erhalten, geben beim Kochen mit denselben Säuren (HCl; 28-proz. H₂SO₄) unter denselben Bedingungen Formaldehyd und Furfurol in wechselnder Menge.

3) Der die Methylendioxygruppe enthaltende Ring erleidet keine oder nur eine relative geringe Spaltung (Formaldehydbildung) unter den für die Ligninisolierung gewöhnlich angewandten Bedingungen.

4) Die Anwesenheit einer Methylendioxygruppe im Lignin findet hierdurch keine Bestätigung. Im Gegenteil, die Ergebnisse deuten auf ein an das Lignin chemisch gebundenes Kohlenhydrat bzw. ein Zersetzungsprodukt hin. Je vollständiger dieses entfernt wird, wie z. B. durch Anwendung von Ameisensäure als Ligninextraktionsmittel, durch Methylierung usw., desto geringer wird die Formaldehydausbeute.