

301. Karl Freudenberg, Kurt Engler, Erich Flickinger, Alfred Sobek und Fritz Klink: Der Abbau des Fichten-Lignins zu Phenolcarbonsäuren. (XVII. Mitteil. über Lignin¹.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 20. Juli 1938.)

Wenn Lignin derart aufgeschlossen wird, daß das Kohlenstoffgerüst im wesentlichen erhalten bleibt, und wenn die freigelegten Phenolgruppen durch Methylierung geschützt werden, so läßt sich durch Oxydation mit Permanganat ein Gemisch von Veratrumsäure, Isohemipinsäure (I) und Dehydrodiveratrumsäure (III) gewinnen. Für den Aufschluß diente bei unseren früheren Versuchen die gemäßigte Einwirkung von heißer Alkalilauge oder die Umsetzung mit Thioglykolsäure nach Holmberg oder die bekannte Reaktion mit saurem Sulfit.

Wir haben diese Versuche in zwei Richtungen fortgesetzt, indem wir erstens die früheren Versuche verbessert und zweitens weitere Aufschlußverfahren benutzt haben.

In der XVI. Mitteilung wurde gefolgert, daß der Aufschluß mit Alkali, Thioglykolsäure und saurem Sulfit in der Sprengung von offenen und cyclischen Ätherbindungen besteht. In dieser Abhandlung werden für diese Deutung der Reaktion mit Alkali und Sulfit verbesserte Beweise erbracht, und es wird gezeigt, daß die Reaktion des Lignins mit Methanol-Chlorwasserstoff, wasserfreiem Hydrazin sowie Alkalimetall in Ammoniak in entsprechender Weise verläuft.

Aufschluß mit Alkali, Methylierung und Oxydation.

Zunächst wurden die Versuche über die Entstehung der Dehydrodiveratrumsäure ergänzt, die ein Diphenylderivat ist. Wenn bei dem Aufschluß mit Alkali und der nachfolgenden Methylierung mit Dimethylsulfat Sauerstoff gänzlich ausgeschlossen wird durch Einleiten von völlig sauerstofffreiem Stickstoff, so wird die Bildung dieser Säure vermieden. Sie entsteht also durch eine Dehydrierung ähnlich wie Dehydrodivanillin aus Vanillin. Sie entstammt einer besonders oxydationsempfindlichen, der Menge nach unbedeutenden Komponente des Lignins; schon der gewöhnliche käufliche Stickstoff enthält genug Sauerstoff, um ihre Bildung in der maximalen Ausbeute von 4% zu veranlassen. Mit mehr Sauerstoff, z. B. wenn an der Luft gearbeitet wird, läßt sich diese Ausbeute nicht erhöhen. Da kein Grund vorliegt, die Bildung dieses bequem zu isolierenden Spaltstückes zu unterdrücken, haben wir an der Luft oder unter Verwendung gewöhnlichen Bombenstickstoffs gearbeitet. Die gefundene Dehydrodiveratrumsäure kann der Veratrumsäure zugerechnet werden.

Für die früheren Versuche über den Aufschluß mit Alkali hat Fichtenlignin gedient, das mit Salzsäure-Phosphorsäure hergestellt war. Die Ausbeute an den 3 Säuren betrug zusammen 20—21% des Lignins. Jetzt konnte diese Zahl auf 30% und mehr gesteigert werden, indem methyliertes Fichtenholz verwendet wurde. Im einzelnen werden, bezogen auf den Ligninanteil (28%) des Holzes erhalten: 20% Veratrumsäure, 4% Dehydro-

¹) XVI. Mitteil.: B. **70**, 500 [1937]. Über einzelne Ergebnisse vergl. Vortragsreferat vom 4. Dez. 1937, Papierfabrikant **36**, 34 [1938]. XV. Mitteil.: B. **69**, 1415 [1936].

diveratrumsäure und 6% Isohemipinsäure. In einzelnen Fällen wurden an letzterem Spaltstück bis zu 12% erhalten bei unveränderter Ausbeute an den beiden anderen Säuren. Als neues Abbauprodukt des Fichtenlignins wurde Trimethylgallussäure gefaßt, allerdings in äußerst geringer Menge (unter 1‰); so daß weitere Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

Aus äthylisiertem Holz wurde durch Aufschluß mit Kalilauge, nachfolgende Äthylierung und Oxydation Äthyläther-vanillinsäure²⁾ erhalten (bis 12% des Lignins). Die Säure ist gegen Oxydation empfindlicher als Veratrumsäure und wird daher in geringerer Ausbeute als diese erhalten. In geringer Menge findet sich unter den Oxydationsprodukten eine zweite Säure.

Bilanz der Abbauprodukte.

Bereits früher wurde festgestellt, daß während der Oxydation ein Teil der gebildeten Veratrumsäure zerstört wird, und daß der gefundenen Menge etwa die Hälfte zugezählt werden kann, wenn man die während der Reaktion wirklich entstandene Menge angeben will. Für die 20% isolierter Veratrumsäure sind daher etwa 30% anzusetzen. Die Dehydro-diveratrumsäure ist wegen ihrer Oxydationsbeständigkeit mit dem gefundenen Wert einzustellen und der Veratrumsäure zuzuzählen (zusammen 34%). Die Isohemipinsäure ist gegen Permanganat viel empfindlicher. Wenn sie unter den Bedingungen des Ligninabbaus oxydiert wird, so wird nur $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ zurückerhalten. Die gefundene Menge an Isohemipinsäure (6—12%, Durchschnitt 9%) kann unbedenklich mit dem Faktor 9 multipliziert werden, wenn man die gesamte während der Reaktion gebildete Isohemipinsäure schätzen will. Man gelangt so auf etwa 80%. Daraus ergibt sich folgende Bilanz:

	Gefunden	Geschätzt	Berechnet
Veratrumsäure und Dehydro-diveratrumsäure .	24%	34%	34%
Isohemipinsäure	6—12%	80%	85%
	30—36%	114%	119%

Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß von 3 Einheiten des Lignins mit dem „Molekulargewicht“ 178 eine die Veratrumsäure und zwei die Isohemipinsäure liefern. Wahrscheinlich ist das Verhältnis im Lignin ungünstiger für die Veratrumsäure bildende Komponente und günstiger für die Isohemipinsäure liefernde, denn es ist anzunehmen, daß bei der Behandlung mit Alkali ein Teil der Isohemipinsäure-Komponente weiter abgebaut und als Veratrumsäure erfaßt wird.

Phenylpropan, der Stammkörper des Fichtenlignins.

Obwohl die obigen Zahlen nur auf einer Schätzung beruhen, sagen sie doch aus, daß die Menge der isolierten Säuren im Einklang mit der Annahme steht, daß sich das Fichtenlignin vom Phenylpropan ableitet.

Zu der Frage nach dem aromatischen Charakter des Lignins sei hinzugefügt, daß der hohe Brechungsindex [1.61³⁾] und die Elementarzusammen-

²⁾ XVI. Mitteil.

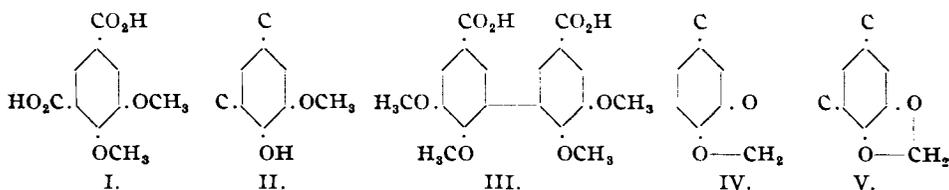
³⁾ K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr. B. **62**, 1814 [1929].

setzung zum gleichen Schluß zwingen. Wenn man durch Rechnung alle Methoxyl-, Hydroxyl-, Äthergruppen usw. eliminiert, so gelangt man zu einem Verhältnis C : H = 1 : 1.1 bis 1 : 1. Es steht im Einklang mit dem angenommenen vereinfachten Kettenglied  $\cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{|}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$ oder seinen

Isomeren von der Zusammensetzung C_9H_{10} . Auch die Formel C_9H_8 oder wahrscheinlicher ein Gemisch beider Grundkörper kommt in Betracht. Der herausgeschälte nicht kondensierte Baustein ist demnach Phenylpropan C_9H_{12} oder eine noch wasserstoffärmere Verbindung⁴⁾.

Methylierung und Oxydation der Ligninsulfonsäure.

Cuproxam-Lignin läßt sich durch wiederholte Kochung mit Sulfite-lauge in Lösung bringen. Durch Methylierung und Oxydation werden etwa je 3 g Veratrumsäure und Isohemipinsäure erhalten (auf Lignin berechnet). Wendet man dieselbe Rechnung wie oben an, so ergibt sich, daß in der Ligninsulfonsäure 4—5% der die Veratrumsäure liefernden und gegen 30% der die Isohemipinsäure liefernden Komponente enthalten sind. Lignin selbst liefert nach der Methylierung bei der Oxydation nur 1—2% Veratrumsäure; also ist durch den Eintritt der schwefligen Säure etwa ein Drittel der Bausteine derart verändert worden, daß die Säuren entstehen können. Der Schwefelgehalt der verwendeten Ligninsulfonsäure betrug 4.5—5.5%, woraus hervorgeht, daß etwa jede dritte Einheit schweflige Säure aufnimmt, und zwar derart, daß hierdurch hauptsächlich die Isohemipinsäure (I) liefernde Anordnung II entsteht.



Unsere früher (XVI. Mitteil.) geäußerte Auffassung über die Konstitution der Ligninsulfonsäure wird hierdurch gestützt. Zugleich geht aus dem Versuch hervor, daß die schweflige Säure nicht in die Benzolkerne eintritt. Weitere Einzelheiten über Ligninsulfonsäure werden weiter unten angeführt.

Methanol-Lignin.

Wenn Cuproxam-Lignin wiederholt mit einer 2-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol mehrere Tage auf 100° erhitzt wird, so geht nahezu die Hälfte in Lösung. Der gelöste Anteil enthält 1.8% Formaldehyd und 20% Methoxyl; mit Diazomethan wird ein Präparat mit 33% Methoxyl erhalten. Es wird mit Permanganat oxydiert und liefert 2.5% Veratrumsäure und 1.7% Isohemipinsäure.

Holz, das mit Diazomethan und danach mehrmals mit Dimethylsulfat methyliert ist, löst sich schon bei der ersten Kochung mit Methanol-Salz-

⁴⁾ Vergl. „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933, S. 119.

säure bis auf einen Rest von 10%. Das Gelöste wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag besteht nach der Umfällung aus Dioxanlösung mit Wasser im wesentlichen aus der Ligninkomponente (16% des methylierten Holzes). Methyliert und oxydiert liefert dieses Produkt 3.5% Veratrumsäure und 2.5% Isohemipinsäure.

Einwirkung von Alkalimetallen in Ammoniaklösung.

Die Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak wirkt bei 20° auf das Lignin ein. Der Methoxylgehalt fällt von 15% auf 12%, und das Präparat wird in Alkalilauge löslich. Stärker wirkt die blaue Lösung von Kaliummetall in flüssigem Ammoniak. Der Methoxylgehalt sinkt bei der ersten Behandlung auf 9% und bei einer zweiten auf 6%. Das Lignin wird demnach weitgehend entmethyliert, wie dies bei Phenyl-methyläthern vorkommt. Das Produkt wird durch Kohlendioxyd aus seiner Lösung in Alkalilauge ausgefällt; es hat demnach Phenolcharakter.

Daß die teilweise Entmethylierung nicht der einzige Vorgang ist, geht daraus hervor, daß bei der Methylierung mehr Methoxyl eintritt (bis zu 36%), als das Lignin selbst aufzunehmen vermag (29%). Die Oxydation liefert 5% Veratrumsäure, 1.5% Isohemipinsäure und 0.5% Dehydrodiveratrumsäure. Inwieweit diese Erscheinungen mit der Aufspaltung von Furan- oder Pyranringen oder mit dem gleichzeitig eintretenden Verlust des gebundenen Formaldehyds zusammenhängen, wird untersucht.

Die blaue Lösung von Natrium⁵⁾ in Ammoniak wirkt auf Fichtenholzmehl bereits bei der Siedetemperatur des Ammoniaks ein. Dabei wird etwa die Hälfte in wäßrigem Alkali löslich. In dem löslichen Anteil befinden sich etwa zwei Drittel des im Holze vorhandenen Lignins. Die Lösung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak wirkt unter denselben Bedingungen bedeutend schwächer auf das Holz ein.

Wasserfreies Hydrazin und Lignin.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° wird Cuproxam-Lignin zu einer leicht beweglichen braunen (nicht tiefbraunen) Flüssigkeit gelöst. Wenn das Hydrazin verjagt, der Rückstand methyliert und oxydiert wird, so werden 6.5% Veratrumsäure und 2.5% Isohemipinsäure erhalten.

Fichtenholz löst sich unter denselben Bedingungen zu einer dicken hellbraunen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten gallertartig erstarrt.

Formaldehyd.

Nachdem gefunden war, daß aus Lignin mit Mineralsäure wenig Formaldehyd abgespalten wird⁶⁾, ist die Ausbeute an Formaldehyd stufenweise verbessert worden. E. Hägglund⁷⁾ hat mit 34-proz. Schwefelsäure destilliert, P. B. Sarkar⁸⁾ hat am Jutelignin mit 28-proz. Schwefelsäure die besten Ergebnisse erzielt. Wir finden beim Fichtenlignin, das mit Salzsäure-Phosphorsäure bereitet ist, bei der Destillation mit 28-proz. Schwefelsäure 2.5% Form-

⁵⁾ Die Versuche mit Natrium hat Hr. Dr. Leonhard Schuler ausgeführt.

⁶⁾ K. Freudenberg u. M. Harder, B. **60**, 581 [1927]; vergl. B. **61**, 1760 [1928]; **66**, 262 [1933]; **70**, 501 [1937].

⁷⁾ Zellstoff u. Papier **16**, 570 [1936].

⁸⁾ Journ. Indian chem. Soc. **11**, 692 [1934].

aldehyd, beim Cuproxam-Lignin, das nach der weiter unten mitgeteilten Vorschrift dargestellt ist, 3.0—3.1%, bei Cuproxam-Lignin, das aus Fichtenholz stammt, das mit kaltem Alkali und mit Ameisensäure extrahiert war⁹⁾, 3.8%. Fichtenholz selbst gibt rund 1%. Der Formaldehyd entstammt also der Lignin-Komponente des Holzes; es ist ausgeschlossen, daß er, wie neuerdings mehrfach behauptet wird, von Zuckern oder ihren Zersetzungsprodukten herrührt. Er kann entweder aus aromatischen Dioxymethylengruppen stammen, wobei die Frage offen bleibt, ob er einer endständigen Piperonylgruppe IV, die wir trotz vielen Suchens nicht direkt nachweisen können, angehört; möglicherweise ist eine Gruppierung V oder eine ähnliche in Betracht zu ziehen. Oder er entstammt den Seitenketten, denn es wurde gefunden, daß Zimtalkohol unter denselben Versuchsbedingungen 2% Formaldehyd liefert. Coniferin spaltet dagegen nur Spuren, etwa 0.1% ab.

Beschreibung der Versuche.

Cuproxam-Lignin.

Für die Bereitung größerer Mengen Cuproxam-Lignin hat sich der früher angegebene Weg⁹⁾ als zu umständlich erwiesen. Wir arbeiten jetzt folgendermaßen: Von einem gesunden, 25 cm starken geschälten Fichtenstamm werden Hobelspäne von 1—2 mm Stärke hergestellt. Harzeinschlüsse und Astknorren werden mit dem Stemmeisen entfernt. Die Späne werden gemahlen (Siebmaschen 0.6 mm) und mit dem Gemisch von Alkohol und Benzol 48 Stdn. in einem großen Soxhletapparat entharzt. 100—200 g werden mit 600 bzw. 1200 ccm einer kalt gesättigten etwa 80-proz. Calciumrhodanidlösung in einer Hartporzellan-Reibmühle (Mahlmörser mit Mahlschüssel und Reiber, Nelles & Co., Meißen) zerrieben. Dabei quillt das Holz stark auf. Der Brei wird mit viel Leitungswasser verdünnt und so lange dekantiert und wiederholt abgesaugt, bis die Rhodaneisenreaktion verschwindet. Wenn trocknes Holz als Ausgangsmaterial benötigt wird, läßt man an der Luft trocknen und mahlt in einer feinen Mühle.

Für die Weiterverarbeitung auf Cuproxam-Lignin wird aus dem Holzbrei das Wasser noch auf der Nutsche mit 25-proz. Ammoniaklösung verdrängt und der Brei (aus 400 g entharztem Holzmehl) in einer 8-l-Flasche in 5—6 l Schweizer-Lösung eingetragen. (Diese wird hergestellt aus entfetteten überschüss. Kupferschnitteln, die mit 25-proz. Ammoniak über-gossen werden. Bei 2—5⁰ wird Luft durchgesaugt, die vorher durch Vorlagen streicht, die mit 25-proz. Ammoniak, das 3-mal täglich erneuert wird, beschickt sind.) Aus dem leeren Raum in der Flasche über der Mischung von Schweizer-Lösung und Holzbrei wird die Luft durch Propan verdrängt. Die Flasche bleibt geschlossen 24 Stdn. auf Eis stehen und wird von Zeit zu Zeit geschüttelt. Dann wird zentrifugiert und der Bodensatz auf 2 Flaschen von je 4—5 l verteilt, die bis zum Halse mit Schweizer-Lösung gefüllt werden. Sie werden in einem Eiskasten 14 Stdn. geschüttelt. Danach wird zentrifugiert und noch 2-mal in der gleichen Weise mit Schweizer-Lösung behandelt. Zuletzt wird im Zentrifugenbecher 1-mal mit Schweizer-Lösung, 4-mal mit konz. Ammoniak und 2-mal mit Wasser gewaschen. Zwischendurch wird jedesmal abzentrifugiert. Zuletzt wird der helle Bodensatz mit Wasser aufgerührt und mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Er läßt sich

⁹⁾ XV. Mittel.

jetzt absaugen, wird mit Wasser gewaschen und mit der Hand auf der Nutsche abgepreßt. Die Masse wird noch feucht in 6 l 1-proz. Schwefelsäure eingetragen; durch Einleiten von Wasserdampf und Heizen von außen wird die Mischung zum Sieden gebracht. 1½ Stdn. nach Beginn der Behandlung mit Dampf wird kaltes Wasser eingegossen. Nach 1—2 Stdn. wird scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf der Nutsche kräftig abgepreßt. Die hellbraune Masse wird wieder auf 2 Flaschen verteilt und wie oben beschrieben mit Schweizer-Lösung im Eiskasten geschüttelt und mit Schwefelsäure ausgekocht. Dieser Vorgang wird noch 3-mal wiederholt (im ganzen also 5 Kochungen mit Schwefelsäure). Zuletzt wird an der Luft getrocknet. Die Ausbeute aus 400 g entharztem Holzmehl, das 7% Feuchtigkeit enthält, beträgt 102—103 g Lignin mit 4% Feuchtigkeit (26% des trocknen Holzes).

Der Cellulosegehalt, der durch weitere Behandlung ganz entfernt werden kann (bestimmt durch Ozonisieren in Eisessig), beträgt 0.5%; Methoxyl 15.5—15.8%, Formaldehyd 3.1%. Durch Methylierung (erst mit Diazomethan, dann 4-mal mit Dimethylsulfat) steigt der Methoxylgehalt auf 29—30%.

Methylierung des Fichtenholzes.

200 g entharztes Fichtenholzmehl werden in der Porzellanmühle 6 Stdn. mit 2 kg 80-proz. Calciumrhodanid-Lösung geschliffen. Die stark gequollene Masse wird so lange mit Wasser digeriert, bis kein Rhodanid mehr nachweisbar ist. Sie wird abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und unter Luftabschluß aufbewahrt. Auf das methylalkoholfeuchte Holz wird ätherisches Diazomethan zur Einwirkung gebracht, bis die gelbe Farbe der überstehenden Lösung mehrere Stunden bestehen bleibt. Das so erhaltene vormethylierte Holz hat einen Methoxylgehalt von 9—12% und ist von auffallend heller, manchmal fast weißer Farbe. Es ist lufttrocken gut haltbar.

100 g (auf Trockengewicht bezogen) werden in etwa 900 ccm 45-proz. Kalilauge aufgeschlämmt und bei 30—35° unter starkem Turbinieren mit etwa 900 ccm Dimethylsulfat methyliert. Bei Wiederholung dieser Behandlung erhält man nach mehrmaligem Auswaschen mit heißem Wasser 110 g Methylholz von hellgelber Farbe, dessen Methoxylwert 29.7% beträgt. Für den vorliegenden Zweck genügt dieser Methoxylgehalt.

Kochung mit Kalilauge, Methylierung und Oxydation.

30 g lufttrocknes Methylholz (10.6% H₂O) werden mit einer Lösung von 180 g Kaliumhydroxyd und 80 g Wasser 90 Min. bei 165—170° gekocht. Unter starkem Schäumen verfärbt sich die Masse und ist nach der angegebenen Zeit nahezu schwarz. Es tritt keine völlige Lösung ein, die Fasern sind noch deutlich zu erkennen. Nach dem Abkühlen wird in 400 ccm Wasser eingegossen und unter Rühren tropfenweise mit viel Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur versetzt, bis alles Alkali verbraucht ist. Die Mischung wird zwecks Zerstörung des überschüss. Dimethylsulfats mit wenig weiterem Alkali versetzt und muß nach 2 Stdn. noch alkalisch reagieren. Die Flüssigkeit wird angesäuert und das Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet (25 g). Das Methylprodukt, das im Aussehen fast dem Ausgangsmaterial gleicht, höchstens etwas stärker gelb gefärbt ist, wird mit Aceton angeteigt und allmählich mit Wasser versetzt (etwa 1 l).

So läßt sich eine genügend feine Aufschlammung erzielen, die beim Erwärmen nicht koagulieren darf, und von deren Beschaffenheit der Erfolg der Oxydation abhängt. Auf dem Wasserbad wird unter Turbinieren so lange erwärmt, bis das Aceton vertrieben ist, dann wird Kaliumpermanganat in Portionen von 3—4 g zugegeben. Man oxydiert zunächst etwa bei 50° und nützt erst gegen Ende die volle Wasserbadtemperatur aus, wobei man die Mischung immer auf neutraler bis schwach alkalischer Reaktion hält (Tüpfeln auf Bromthymolblaupapier; höchstens grün). Es sind etwa 70 g Permanganat erforderlich, bis nach 2—2½ Stdn. Oxydationsdauer für den Verbrauch von 3 g Permanganat bei 93° 15—18 Min. benötigt werden. Der rechtzeitige Abbruch der Oxydation ist für die Ausbeute von wesentlicher Bedeutung. Nun wird vom Mangandioxydhydrat abgesaugt, dieses in schwefliger Säure gelöst und der Überschuß von Schwefeldioxyd vertrieben. Beim Ansäuern des Filtrates vom Mangandioxydhydrat fallen 0.3—1 g höhermolekularer amorpher Säuren von heller Farbe aus, die ätherunlöslich, dagegen in Natriumbicarbonatlösung und Aceton löslich sind. Sie werden gesondert weiterverarbeitet. Die erhaltenen Lösungen werden mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.

Die obige Mutterlauge von der Methylierung, die stark dunkel gefärbt ist, wird angesäuert und einige Tage im Apparat ausgeäthert. Es werden so gegen 2 g eines dunklen Öles erhalten, hierzu wird ein gleichfalls öliger Anteil (gegen 2 g) gegeben, der aus den mit der Hand ausgeätherten Lösungen durch Extraktion im Apparat gewonnen wird. Diese öligen Anteile werden wie oben oxydiert und aufgearbeitet.

Die vereinigten Ätherlösungen ergeben bei vorsichtigem Abziehen des Äthers — Temperaturerhöhungen sind zu vermeiden — zunächst ein sehr helles Öl, das nach kurzer Zeit erstarrt und vollkommen durchkrystallisiert. Diese Masse wird zunächst bei gewöhnlicher, dann bei höherer Temperatur mehrmals mit Benzol behandelt, jedoch immer kalt abfiltriert. Im Rückstand bleiben 0.68 g, die in kaltem Aceton 0.27 g Dehydro-diveratrumsäure ungelöst lassen (Schmp. 302°); aus dem Aceton werden 0.390 g Isohemipinsäure erhalten (Schmp. 251°). Die Benzollösung ergibt nach Einengen im Vak. 1.31 g Veratrumsäure in fast reiner Form (Schmp. 174—175°).

Die Ausbeute an Säuren, bezogen auf 28% Lignin des gewöhnlichen Holzes, errechnet sich folgendermaßen:

30 g Methylholz mit 10.6% H₂O und 11.2% CH₂ (Überschuß über gewöhnliches Holz durch die Methylierung) enthalten 6.57 g ursprüngliches Lignin.

Es wurden erhalten:	Veratrumsäure	1.31 g = 20%
	Isohemipinsäure	0.39 g = 6%
	Dehydro-diveratrumsäure	0.27 g =	<u>4%</u>
			30%

Bei Variation vorstehender Bedingungen ließ sich die Ausbeute an krystallisierten Säuren noch weiter steigern. Besonders günstig erwies sich hierbei: Kleinerer Ansatz, Einleiten von Stickstoff während der Kalikochung, Erhöhung der Kochtemperatur durch Erhöhung der Konzentration der Kalilauge auf 71% und längere Dauer der Kochung.

So wurden aus 15 g Methylholz (31% OCH₃, d. i. 11.7% CH₂, 4.5% H₂O, entspr. 3.5 g Lignin) bei 4-stdg. Kochung bei durchschnittlich 176° unter Einleiten von Stickstoff folgende Mengen an Säuren erhalten:

720 mg Veratrumsäure (Schmp. 174°), identifiziert als Methylester (Schmp. 62°, Misch-Schmp. 62.5°)...	20.4 %
420 mg Isohemipinsäure (Schmp. 246°), identifiziert als Methylester (Schmp. 58°, Misch-Schmp. 58°).....	11.9 %
87 mg Dehydro-diveratrumsäure (Schmp. 300°), identifiziert als Methylester (Schmp. 131°, Misch-Schmp. 130°)	2.5 %
	34.8 %.

In einem Fall konnten bei noch etwas höherer Temperatur (180°) sogar 22.6 % sehr saubere Veratrumsäure erhalten werden, jedoch war hier die Ausbeute an Isohemipinsäure geringer (10.5 %).

Wenn die Veratrum- und Isohemipinsäure unter den geschilderten Bedingungen mit Öl durchsetzt anfallen, muß der Versuch als schlecht gelungen gelten. In diesem Falle müssen die Säuren mit sehr wenig kaltem Acetonitril gewaschen werden (XV. Mitteil.), wodurch Verluste entstehen.

Die beim Ansäuern der Oxydationslösung ausfallenden amorphen Säuren (0.3—1.0 g aus 30 g Holz) können erneut oxydiert werden; es werden dabei geringe Mengen der bekannten krystallisierten Säuren erhalten. Es wurde auch folgender Weg beschritten: Behandelt man das Pulver mit Diazomethan, das heftig einwirkt, so löst sich etwa die Hälfte. Dieser Teil läßt sich, wenn auch nur mit verschwindender Ausbeute, destillieren, die Hauptmenge wird dabei glasig hart. Aus einem dieser Öle wurde unzweideutig Trimethylgallensäure-methylester in schön ausgebildeten Krystallen erhalten (Schmp. 82.5°; Mischschmp. mit synthet. Ester 82°). — Ein anderes Mal sublimierten aus dem ätherlöslichen Teil von 60—73° (0.1 mm) rein weiße Krystalle vom Schmp. 148—149°; diese konnten nicht identifiziert werden. Es handelt sich in beiden Fällen um Bruchteile von Prozenten des Ligninanteils.

Äthylirtes Holz.

Entsprechend der Methylierung wird durch Behandlung von Fichtenholz mit Diazoäthan und Äthylierung mit Diäthylsulfat (bei 60—70°) äthylirtes Holz dargestellt. Die Kalikochung bei 170°, nachfolgende Äthylierung bei 60°, Aufbereitung und Oxydation werden ebenfalls entsprechend durchgeführt. Bei 3 Versuchen wurde zunächst nur die der Veratrumsäure entsprechende Äthyläthervanillinsäure in Ausbeuten von 8.5—11.9 % gefunden. Diese ist in Äther schwer löslich und läßt sich aus diesem unmittelbar abtrennen: Schmp. 193°, Mischschmp. mit synthet. Säure 194°. Die Säure wird als Methylester identifiziert, dessen Schmp. 79.5° ist, Mischschmp. 80°.

Ein nicht krystallisierender Anteil im Filtrat der Äthyläthervanillinsäure wird folgender Umsetzung unterworfen: Das Öl bleibt mit 25-proz. Ammoniaklösung einige Tage stehen, dann wird das Ammoniak vertrieben, die Lösung eingengt und aus dem Ammoniumsalz in alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitratlösung (4 %) ein Silbersalz gefällt. Dieses wird abzentrifugiert; aus dem Filtrat läßt sich noch eine kleine Menge Äthyläther-vanillinsäure gewinnen. Das in Alkohol unlösliche Silbersalz wird mit verd. Salzsäure umgesetzt, die Lösung ausgeäthert, dann mit Diazomethan methyliert und destilliert. Ein farbloses Öl geht über, das sich jedoch nicht zur Krystallisation bringen läßt. Deshalb wird mit etwa 5-proz. methylalkohol. Kalilauge verseift, mit Tierkohle aufgeköcht und nach dem Ansäuern ausgeäthert.

Aus dem Äther krystallisieren beim Verdunsten schöne Plättchen aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden und dann den Schmp. 185—186° zeigen. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt sofort Sublimation und Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt mit Äthyläthervanillinsäure wie auch mit Veratrum-säure zeigt eine erhebliche Depression (etwa 20°). Die Ausbeute beträgt weniger als 1%.

Ligninsulfonsäure.

a) Cuproxam-Lignin (15—16% OCH_3) aus Fichtenholz läßt sich mit Kochlauge (10 g Lignin, 230 ccm Kochlauge mit 4% SO_2 und 1.4% Na_2O) in Lösung bringen, wenn zunächst 40 Stdn. auf 135° erhitzt wird. Dabei löst sich der größte Teil. Das Ungelöste wird abfiltriert und auf dieselbe Weise nachbehandelt. Ein verschwindender Anteil (0.1 g) bleibt ungelöst; er wird abfiltriert. Die Lösungen sind hellbraun.

b) Mit Diazomethan behandeltes Cuproxam-Lignin (17.7% OCH_3) wird in der gleichen Weise, nur 2-mal 48 Stdn. statt 2-mal 40 Stdn. gekocht und geht dabei gleichfalls bis auf einen kleineren Rückstand (0.8 g) in Lösung. Die Flüssigkeit ist hellbraun.

c) Mit Salzsäure-Phosphorsäure bereitetes Lignin wird schwarz, wenn es ebenso behandelt wird. Dies läßt sich umgehen, wenn mehr Alkali zugegeben wird. 10 g Lignin wurden mit 300 ccm 4-proz. Schwefeldioxydlösung übergossen, der so viel Natriumhydroxyd zugegeben war, daß die Lösung Kongopapier eben nicht mehr blau färbte. Nachdem 20 Stdn. auf 135° erhitzt war, wurde unterbrochen und das Ungelöste ebenso behandelt. Dies wurde noch 2-mal wiederholt, wobei alles in Lösung ging. Die Farbe dieser Sulfitlaugen ist stärker braun als die der obigen Lösungen.

d) Mit Diazomethan methyliertes, entharztes, fein gemahlene Fichtenholz (30 g) wird mit 340 ccm Kochlauge (4% SO_2 , 1.4% Na_2O) zunächst 8 Stdn. auf 125°, dann mit frischer Lauge ebenso lange auf 135° erhitzt. Eine dritte Kochung erübrigt sich, weil kaum mehr etwas in Lösung geht. Die völlig farblose Cellulose enthält 2.5% Methoxyl. Die Sulfitlauge ist hell braungelb.

e) Mit Diazomethan behandeltes und danach mit Dimethylsulfat bei 20° mehrmals methyliertes Cuproxam-Lignin (29% OCH_3) gibt nur bei der ersten Kochung (135°) einen Teil (30%) an die Lösung ab. Der Rest bleibt auch bei wiederholter Kochung unverändert. Mit Diazomethan behandeltes und mit Dimethylsulfat 5-mal methyliertes Holz (36% OCH_3) gibt weder bei 125° noch bei 135° Ligninanteile an die Lösung ab (kein Niederschlag mit Chinolinacetat).

Die Sulfitlaugen eines jeden Ansatzes a—d wurden vereinigt und unter vermindertem Druck auf 250—300 ccm eingeengt.

Aus diesen Lösungen läßt sich die Sulfonsäure mit Chinolinacetat als klebriges Salz fällen, das mit Wasser gewaschen und nach gutem Abtropfen des Wassers mit viel Aceton angerieben wird. Es bildet jetzt ein hellgelbes, gut filtrierbares Pulver, das beim Trocknen nicht verklebt. Für die Zwecke der Analyse wurde es in wenig Aceton und Wasser gelöst und mit viel Aceton gefällt. Das gleiche läßt sich mit Eisessig durchführen. Es enthält Chinolin (20—30%) und Natrium (1—1.2%) in wechselnden Mengen. Stickstoff, Natrium und Schwefel stehen in keiner stöchiometrischen Beziehung zueinander.

Der Schwefelgehalt beträgt nach Abzug des Chinolins 4.5—5.5%. Der Methoxylgehalt beträgt nach Abzug des Chinolins und der Sulfonsäuregruppe (das Natrium kann vernachlässigt werden) in der Sulfitlauge von

Fichtenholz	15.8 %
„ mit Diazomethan behandelt	19.2 %
Cuproxam-Lignin	17.0 %
„ mit Diazomethan behandelt	20.1 %

Diese Werte beziehen sich auf das den Sulfonsäuren zugrunde liegende Lignin bzw. das mit Diazomethan behandelte Lignin. Die Werte sind beim Cuproxam-Lignin mit dem Ausgangsmaterial zu vergleichen (s. oben a und b) und zeigen, daß kein Methoxyl abhanden gekommen ist; daß die Werte sogar etwas höher liegen, fällt wegen der Ungenauigkeit der Bestimmung des Chinolins und der Sulfonsäuregruppe nicht ins Gewicht. An Formaldehyd ist im Falle a noch 0.6% nachweisbar (bezogen auf das der Sulfonsäure zugrunde liegende Lignin).

Methylierung und Oxydation der Ligninsulfonsäure.

In allen Fällen wurde Veratrumsäure und Isohemipinsäure erhalten. Dehydro-diveratrumsäure trat niemals auf. Ein Vorversuch an der Sulfitlauge aus mit Diazomethan behandeltem Holz ergab, daß die unmittelbare Oxydation mit Permanganat (also ohne Methylierung mit Dimethylsulfat nach der Kochung) nur gegen 0.9% Veratrumsäure lieferte, bezogen auf die Lignin-Komponente. Isohemipinsäure trat nicht auf.

Die eingeeengte Sulfitlauge aus Versuch a (Cuproxam-Lignin) wird mit 60 ccm 45-proz. Kalilauge versetzt und durch Zutropfen von Dimethylsulfat bei 20—25° methyliert, bis die Lauge verbraucht ist. Diese Lösung wird unmittelbar mit Permanganat oxydiert, wie dies oben beschrieben ist. Die Ausbeute beträgt: Veratrumsäure 2.4—2.8%, Isohemipinsäure 2.8 bis 3.1%. Ähnliche Werte wurden aus dem mit Diazomethan behandelten Cuproxam-Lignin erhalten. Sulfonsäure aus Holz, das mit und ohne Diazomethan behandelt war, lieferte rund 4% Veratrumsäure und 1.6% Isohemipinsäure. Die geringere Ausbeute an Isohemipinsäure führen wir darauf zurück, daß in diesem Falle die Oxydation wegen der mit in Lösung gegangenen Hemicellulosen länger dauert.

Aufschluß des Lignins mittels Kaliums in flüssigem Ammoniak.

2 g fein pulverisiertes Lignin (mit Salzsäure-Phosphorsäure hergestellt) werden in ein sehr starkes Bombenrohr eingetragen. Dazu werden etwa 150 ccm flüssiges Ammoniak gegeben. Das Rohr wird zugeschmolzen und bei 20° 24 Stdn. geschüttelt. Unter starkem Kühlen wird zunächst die Capillare, dann das Rohr geöffnet und 10 g Kalium eingetragen. Nach etwa 16-stdg. Aufbewahren bei —50° wird das Rohr zugeschmolzen. Wegen der Wasserstoffentwicklung ist ein kürzeres Stehenlassen nicht anzuraten. Die blaue Flüssigkeit wird 24 Stdn. bei 20° geschüttelt. Ungefähr 4 Stdn. nach der Herausnahme aus dem Kältebad verschwindet die blaue Farbe. Beim Öffnen der Capillare (—80°) macht sich starker Wasserstoffdruck bemerkbar. Man läßt das Ammoniak durch Herausnehmen aus dem Bad abdestillieren. Jetzt wird das Rohr abgeschnitten, Äther zugegeben und der Inhalt tropfenweise

mit Wasser versetzt. In der entstehenden sehr konzentrierten alkalischen Flüssigkeit löst sich das gebildete Umwandlungsprodukt des Lignins völlig auf. Diese alkalische Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt. Es werden hierbei nur sehr geringe Mengen eines neutralen Produktes aufgenommen. Die alkalische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Er wiegt 1.5—1.7 g.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt löst sich in Alkalien, kaltem Eisessig und in heißem Äthylalkohol mit brauner Farbe auf. Durch Kohlensäure wird es aus der alkalischen Lösung gefällt. Der Methoxylgehalt ist von 15% des ursprünglichen Lignins auf 9% gesunken. Das Produkt wurde ein zweites Mal derselben Behandlung unterworfen. Beim Übergießen mit flüssigem Ammoniak ging es teilweise in Lösung, während der andere Teil klebrig an der Wand haftete und sich auch während der Behandlung mit Kalium nicht ablöste. Es ist daher anzunehmen, daß nur ein Teil des Produktes mit dem Kalium reagiert. Bei der Aufarbeitung wurden wiederum nur 75—85% zurückerhalten. Der Methoxylgehalt war auf 6.1% gesunken. Durch eine dritte Behandlung konnte der Methoxylgehalt nicht weiter gesenkt werden. Durch die wiederholte Behandlung leidet die Substanz derart, daß weitere Versuche unterlassen wurden.

Die regelmäßig eintretenden Verluste (15—25%) rühren von wasserlöslichen Anteilen her, die aus der Mutterlauge teilweise ausgeäthert werden können.

Methylierung: Zu der stark alkalischen Flüssigkeit, die nach der Zugabe von Wasser zu dem mit Kalium-Ammoniak behandelten Lignin erhalten wird, läßt man bei 25° langsam so viel Dimethylsulfat zutropfen, bis alles Alkali verbraucht und neutrale Reaktion eingetreten ist. Um einen etwa vorhandenen Überschuß an Dimethylsulfat zu zerstören, werden 2 ccm starke Kalilauge zugesetzt. Wenn nach 2-stdg. weiterem Turbinieren die alkalische Reaktion erhalten bleibt, wird das teilweise harzige Methylierungsprodukt abfiltriert, gewaschen und getrocknet, wobei es fest wird. Es wird pulverisiert und erneut methyliert. Nach der ersten Methylierung betrug der Methoxylgehalt 27%, um bei weiterer Methylierung auf 32%, 34.5% und schließlich 35.5% anzusteigen.

Die Oxydation wurde mit 4 Ansätzen, also ausgehend von 8 g Lignin, durchgeführt. Das einmal mit Kalium behandelte und danach methylierte Lignin ergab 5% Veratrumsäure, 1.5% Isohemipinsäure und 0.5% Dehydro-diveratrumsäure; 2-mal mit Kalium behandeltes Lignin hat dieselben Mengen an Säuren ergeben.

Lignin und Kaliumamid: 2 g Lignin wurden mit 30 ccm Ammoniakquellen gelassen und mit der vorher entfärbten Lösung von 10 g Kalium in 100—200 ccm Ammoniak in derselben Weise wie oben behandelt (die Umsetzung des Kaliums mit Ammoniak wird durch Einhängen eines rostigen Eisendrahtes beschleunigt). Die Mischung wurde 24 Stdn. bei 20° geschüttelt. Das Ligninpräparat war jetzt gleichfalls in wäßrigem Alkali löslich und enthielt 12% Methoxyl.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat E. Flickinger die Mitarbeit durch die Gewährung eines Stipendiums ermöglicht.