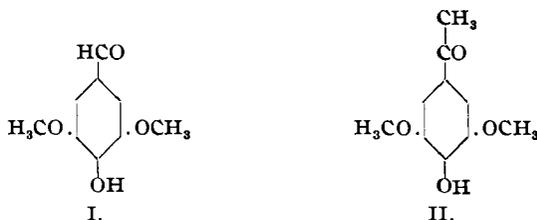


### 302. Karl Freudenberg und Hans Fr. Müller: Zur Kenntnis des Buchenlignins (XVIII. Mitteil. über Lignin<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 29. Juli 1938.)

Vorläufige Versuche über das Buchenlignin haben ergeben, daß bei der Kalischmelze neben Protocatechusäure greifbare Mengen Gallussäure entstehen (XV. Mitteil.). Das Buchenlignin besteht schätzungsweise je hälftig aus der Brenzcatechin- und Pyrogallol-Komponente, während im Fichtenlignin der Pyrogallol-Anteil verschwindend klein ist neben dem des Brenzcatechins. Mit diesen Beobachtungen am Buchenlignin stimmt eine Feststellung von H. Hibbert<sup>2)</sup> überein, der seither gefunden hat, daß aus Birkenlignin neben 2.9% Vanillin 2.9% Syringaaldehyd (I) und 0.8% Acetosyringon (II) gewonnen werden können. Vor kurzem haben wir unter den Spaltstücken des Buchenlignins Syringasäure nachweisen können<sup>3)</sup>.



Wenn entharztes Buchenholzmehl unter Luftabschluß mit kalter 5-proz. Natronlauge 8—10 Tage extrahiert wird, gibt es Bestandteile ab, die teils in Alkohol, teils in Wasser unlöslich und vorwiegend polysaccharidischer Natur sind (etwa 25%). Sie enthalten sehr wenig Methoxyl. Wenn das Holz danach mit kalter Ameisensäure ausgezogen wird, was 2—3 Wochen dauert, so lösen sich etwa 5% einer Substanz, die nach Löslichkeit und Methoxylgehalt (20.5%) dem Lignin äußerst nahe steht. Aus dem Rückstand, der noch 60—70% des ursprünglichen Holzes beträgt, läßt sich nach der Vorschrift der XVII. Mitteil. ein Cuproxam-Lignin bereiten (11—12% des ursprünglichen Holzes), das die folgende Zusammensetzung hat, nachdem es 2 Tage bei 130° unter 0.03 mm getrocknet worden ist: C 60.5%; H 5.8%; OCH<sub>3</sub> 21.5%; C.CH<sub>3</sub> (mit Chromsäure bestimmt) 7.0%; Formaldehyd 1.4%.

Wenn entharztes Buchenholz mit Phosphorsäure-Salzsäure<sup>4)</sup> auf Lignin verarbeitet wird, so werden 20—21% des Holzes an einem „Salzsäure-Lignin“ erhalten, das außer einem etwas geringeren Methoxylgehalt (19.3%) keine nennenswerten Unterschiede von dem als Cuproxam-Lignin isolierten Ligninanteil aufweist. Für die hier beschriebenen Versuche diente dieses Salzsäure-Lignin aus Buchenholz (*Fagus silvatica*).

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: B. 71, 1810 [1938]; XVI.: B. 70, 500 [1937]; XV.: B. 69, 1415 [1936].

<sup>2)</sup> F. Leger u. H. Hilbert; Journ. Amer. chem. Soc. 60, 565 [1938]; für andere Laubbölzer vergl. ebenda 59, 2447 [1937], ferner E. Harris, J. D'Janni u. H. Adkins, ebenda 60, 1467 [1938].

<sup>3)</sup> Papierfabrikant 36, 34 [1938].

<sup>4)</sup> H. Urban, Cellulosechem. 7, 73 [1926].

## Kalischmelze des Buchenlignins.

In der früher beschriebenen kupfernen Rührapparatur<sup>5)</sup> werden 100 g Ätzkali und 20 g Wasser auf 150° erhitzt. Unter Einleiten von Stickstoff werden 5 g Lignin, das mit 10 g Wasser angefeuchtet ist, in Portionen zugesetzt. Die Temperatur wird langsam gesteigert. Wenn eine Innentemperatur von 210—215° erreicht ist, bemerkt man einen Stillstand oder gar Abfall der Temperatur, worauf allmählich wieder ein Anstieg folgt. Man erhitzt langsam auf die gewünschte Temperatur und hält diese 1/2 Stde. lang. Dann läßt man auf etwa 180° abkühlen und gießt die Schmelze in 300 ccm Wasser.

Die dunkel gefärbte Lösung wird mit verd. Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und 48 Stdn. im Apparat ausgeäthert. Die wenigen dunkel gefärbten neutralen Anteile, die vom Äther aufgenommen werden, sind nicht untersucht worden.

In der neutralen ausgeätherten Lösung befinden sich die Carbonsäuren neben anderen Produkten. Die angesäuerte Lösung wird gründlich ausgeäthert und das Säuregemisch mit Diazomethan methyliert. Die entstandenen Ester der methylierten Phenolcarbonsäuren werden mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge 1/4 Stde. auf dem Wasserbade verseift, die Säuren nach dem Ansäuern wieder in Äther übergeführt, aus diesem mit Bicarbonatlösung ausgezogen und schließlich wieder mit Äther aufgenommen. Zuletzt wird wieder mit Diazomethan verestert und im Hochvakuum destilliert.

Wenn die Schmelze nicht über 230° erhitzt wird, überwiegt unter den Abbauprodukten die Gallussäure-Komponente. Der Siedepunkt des Estergemisches liegt zwischen 80 und 90°/0.03 mm. Das Destillat erstarrt zum Teil krystallin; die Krystalle werden abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 82.5—83° (Mischprobe mit Trimethylgallussäure-methylester). Ausb. 200—250 mg = 4—5%. Da die Isolierung verlustreich ist, muß dieser Betrag als ein Mindestwert angesehen werden.

Wenn die Schmelze auf 270° gehalten wird, entsteht weit mehr (1.2—1.5 g) Estergemisch, das von 75—150°/0.03 mm destilliert. Der bis 120° übergehende Hauptanteil besteht aus den Methylestern der Veratrumsäure und Trimethylgallussäure, die zusammen auskrystallisieren und folgendermaßen identifiziert werden.

Man löst das krystalline Estergemisch in wenig Essigsäure-anhydrid und versetzt unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge eines Gemisches von 20 ccm konzentrierter mit 1 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 24 Stdn. wird filtriert, im Vak. eingedunstet und mit Äthylalkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten krystallisiert der 6-Nitro-veratrumsäure-methylester aus, Schmp. 145—146°. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit 10-proz. alkohol. Kalilauge verseift, mit Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und eingedampft. Er wird mit Sodalösung aufgenommen und filtriert. Beim Ansäuern krystallisiert 6-Nitro-trimethyl-gallussäure aus, Schmp. 165°.

Aus 5 g Lignin werden 300—350 mg des krystallisierten Gemisches erhalten. Daraus lassen sich 160 mg Nitroveratrumsäure-ester und 55 mg Nitrotrimethylgallussäure gewinnen. Wenn man je 160 mg Veratrum- und Trimethylgallussäure-ester mischt und wie oben beschrieben nitriert, so erhält

<sup>5)</sup> B. 61, 1763 [1928].

man dieselben Mengen. Das Estergemisch besteht also etwa zur Hälfte aus Veratrumsäure- und Trimethylgallussäure-ester (je 3—3.5% des Lignins). Der Gehalt der Produkte der Kalischmelze an diesen Säuren ist bestimmt erheblich größer.

Es ist beachtenswert, daß die Brenzcatechin-Komponente in der Kalischmelze erst bei wesentlich höherer Temperatur als die Pyrogallol-Komponente freigelegt wird.

Daß die Komponente des Brenzcatechins in Gestalt des Vanillin-säure-Gerüsts und die des Pyrogallols in Gestalt des Syringasäure-Gerüsts vorliegt, wird durch die Äthylierungsversuche bewiesen.

#### Aufschluß des Buchenlignins durch kochende Kalilauge.

5 g Lignin, 90 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm Wasser werden unter Rückfluß langsam erhitzt. Bei 150° schäumt die Masse heftig. Sie wird 1½ Stdn. auf 170° gehalten. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit von der überstehenden halbfesten Masse ab, löst diese in 200 ccm Wasser und vereinigt die Flüssigkeiten wieder. Unter Rühren wird bei 60° Dimethylsulfat zutropft, bis das Alkali verbraucht ist; dann wird wenig Alkali zugesetzt und weitergerührt, um überschüss. Dimethylsulfat zu zerstören. Danach wird angesäuert, auf dem Wasserbad erwärmt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, fein gepulvert und mit Diazomethan in Äther behandelt.

Der Äther wird abgedampft, der Rückstand in wenig Aceton gelöst und durch langsame Zugabe von 1 l Wasser ausgefällt. Durch Erhitzen wird das Aceton verjagt. Die im Wasser jetzt fein verteilte Masse wird, wie in der XVII. Mitteil. beschrieben, mit Permanganat oxydiert. Außer 1.3—1.6 g eines nur teilweise oxydierten wasserunlöslichen Substanzgemisches werden durch Ausäthern 0.9—1.1 g eines Säuregemisches erhalten, das teilweise krystallisiert. Das gesamte Produkt wird mit sehr wenig kaltem Acetonitril verrieben; dadurch werden die öligen Bestandteile von den krystallinen getrennt. Allerdings wird hierbei auch ein Teil der festen Säuren gelöst. Man methyliert daher nach dem Abdampfen des Acetonitrils mit Diazomethan, destilliert im Hochvakuum und nitriert den krystallisierten Anteil des Destillats wie oben beschrieben. Nur saubere Produkte können durch Nitrierung getrennt werden. Eine ölige Substanz gibt bei der Nitrierung keine krystallisierten Produkte. Man erhält so neben wenig Nitroveratrumsäure-ester in der Hauptsache Nitrotrimethylgallussäure. Die vom Acetonitril nicht gelösten Krystalle bestehen aus Isohemipin-, Trimethylgallus- und wenig Veratrumsäure. Die Säuren werden in die trocknen Ammoniumsalze verwandelt, die in Alkohol gelöst und mit alkohol. Silbernitrat versetzt werden. Isohemipinsäures Silber fällt aus; es wird abgetrennt und in den Methylester verwandelt. Schmp. 58° (Mischprobe).

Das Filtrat wird auf die Methylester der Trimethylgallussäure und Veratrumsäure verarbeitet, die wie oben bestimmt werden.

Ein durchschnittlich verlaufender Versuch mit 5 g Lignin ergibt 0.9 g teilweise oxydiertes Lignin, 60 mg Isohemipinsäure (1.5% auf 4.1 g bezogen), 200 mg Trimethylgallussäure (5%) und 120 mg Veratrumsäure (3%). Wie in den früheren Mitteilungen ausgeführt ist, werden durch die Oxydation mit Permanganat bedeutende Mengen an den Säuren verloren. Den 1.5% Isohemipinsäure entsprechen mindestens 13 g vorgebildeter Säure,

den 3% Veratrumsäure etwa 5% und den 5% Trimethylgallussäure, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde, etwa 9%. Auch diese Zahlen sind untere Werte, denn die Verluste bei der Aufarbeitung sind sehr bedeutend.

Aufschluß des methylierten Buchenholzes durch Kalilauge.

Buchenholz wird zerkleinert und mit Diazomethan behandelt, wie dies in der XVII. Mitteil. beschrieben ist. Der Methoxylgehalt steigt dabei von 5.8% des ursprünglichen Holzes auf 10%. Durch Oxydation mit Permanganat werden 2% Veratrumsäure (auf die Ligninkomponente bezogen) erhalten.

Mit Dimethylsulfat wird der Methoxylgehalt von 10% in 3 Operationen (20—25°) auf 30% gebracht. Damit ist das Holz noch nicht vollständig methyliert, was jedoch für die Oxydation belanglos ist. Die Ausbeute an methyliertem Buchenholz bleibt hinter der erwarteten um 4—5% zurück, da sich geringe Teile in der Lauge lösen.

Die beste Ausbeute an methylierten Phenolcarbonsäuren wurde erhalten, als 20 g methyliertes Holz mit 180 g Kaliumhydroxyd und 50 g Wasser 1½ Stdn. auf 190° erhitzt wurden. Danach wurde, wie oben beschrieben, methyliert und oxydiert. Die Ausbeute beträgt, auf den Ligninanteil des methylierten Holzes bezogen, an

Isohemipinsäure .....	1.5%;	korrig.	13.5%
Veratrumsäure .....	5.0%;	„	7.0%
Trimethylgallussäure .....	7.5%;	„	14.0%
	<u>14.0%;</u>	„	<u>34.5%.</u>

Wegen der kontrollierbaren Verluste bei der Oxydation kann die Menge an gefundenen methylierten Säuren von 14% unbedenklich auf etwa 35% erhöht werden. Dazu kommen unkontrollierbare Verluste durch die Trennungsoperationen, wegen derer die geschätzte Zahl von 35% noch bedeutend höher anzusetzen ist.

Nach der Isolierung der Isohemipinsäure sind dieselben Folgerungen, die sich am Fichtenlignin aus dem Auftreten dieser Säure ergeben haben, auf das Buchenlignin zu übertragen.

Versuche mit äthylisiertem Lignin und Holz.

5 g Buchenlignin wurden mit einer Lösung von 90 g Kaliumhydroxyd in 40 g Wasser 1½ Stdn. bei 170° gekocht. Zu der mit 200 ccm Wasser verdünnten Mischung wurde bei 60—70° Diäthylsulfat zugetropft, bis das Alkali verbraucht war und die Lösung nach erneutem Zusatz von etwas Alkali alkalisch blieb. Nach dem Ansäuern wurde das Äthylierungsprodukt mit Essigester aufgenommen und der Auszug mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und mit ätherischem Diazoäthan behandelt<sup>6)</sup>. Nach Verdampfen des Äthers wurde im Aceton gelöst und in 1 l Wasser eingegossen. Nach Zusatz von Kochsalz flockte das Produkt aus. Es wurde abfiltriert, getrocknet, gepulvert und in der Mutterlauge, die inzwischen durch Erwärmen vom Aceton befreit worden war, suspendiert.

Der Oxydationsvorgang ist derselbe wie nach der Methylierung. Die ätherlöslichen Säuren aus 5 g Lignin, von dem 2 g unangegriffen (oder nur

<sup>6)</sup> In einem Falle enthielt die Substanz noch etwas Diäthylsulfat. Auf Zugabe von Diazoäthan entstanden erhebliche Mengen Polyäthylen.

zum Teil angegriffen) waren, wogen 0.6 g. Aus diesem öligen Gemisch krystallisierten beim Verreiben mit kaltem Acetonitril 55—70 mg Äthyläther-vanillinsäure, die nach Umkrystallisieren aus Ligroin rein war. Schmp. 197° (Mischprobe). Methylester: Schmp. 81° (Mischprobe).

Der in Acetonitril gelöste Anteil wurde in das Ammoniumsalz verwandelt und in Alkohol mit alkohol. Silbernitratlösung versetzt. Aus einem unlöslichen Silbersalz konnte nichts Definiertes abgeschieden werden. Der in Alkohol lösliche Anteil der Silbersalze wurde in den Methylester verwandelt, der im Hochvakuum zwischen 75 und 90° destillierte und krystallisierte. Nach Abpressen und Krystallisation aus Eisessig schmolz der Ester bei 65—66°. (Mischprobe mit Äthyläther-syringasäure-methylester).

3.850 mg Sbst.: 8.46 mg CO<sub>2</sub>, 2.31 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (240). Ber. C 59.97, H 6.66. Gef. C 59.93, H 6.71.

Die Ausbeute betrug 65—75 mg. Auf den angegriffenen Ligninanteil bezogen, wurden somit erhalten Äthyläther-vanillinsäure 2%, Äthyläther-syringasäure 2%. Aus äthyliertem Holz, das mit Kalilauge gekocht, erneut äthyliert und oxydiert wurde, ließen sich dieselben Säuren mit der gleichen Ausbeute (auf den Ligninanteil bezogen) gewinnen. Daß nur ein Bruchteil dieser Säuren erfaßt wird, ist selbstverständlich.

Aus den Versuchen mit dem äthylierten Material geht hervor, daß die Brenzcatechin-Komponente des Buchenlignins wie im Fichtenlignin zur Hauptsache in der Anordnung der Vanillinsäure und daß die Pyrogallol-Komponente in der Anordnung der Syringasäure vorliegt.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

### 303. Ernst Späth, Biman Bihari Dey und Elisabeth Tyray: Die Konstitution des Toddalo-lactons (XLI. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Presidency College, Madras.]  
(Eingegangen am 22. Juli 1938.)

Die Wurzelrinde von *Toddalia aculeata* Pers. (Rutaceae) bildet eine unter dem Namen Lopez-Rinde bekannte Droge, die tonische, stimulierende und antipyretische Wirkungen besitzen soll; in der letzten Zeit ist ihre Brauchbarkeit als Malariamittel bestritten worden.

B. B. Dey und P. P. Pillay<sup>1)</sup> haben kürzlich in diesem Pflanzenmaterial neben weniger charakteristischen Inhaltsstoffen zwei spezifische Alkaloide, das Toddalin und das Toddalinin, entdeckt und ferner eine stickstoff-freie krystallisierte Verbindung, das bei 132—132.5° schmelzende Toddalo-lacton.

Die Zusammensetzung des Toddalo-lactons, welches in Chloroform Rechtsdrehung zeigt, entspricht nach dem Befunde von Dey und Pillay<sup>2)</sup> der Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Es besitzt, wie schon durch den Namen ausgedrückt wird, die Eigenschaften eines Lactons, enthält zwei durch Acetylierung und nach der Methode von Zerewitinoff nachweisbare Hydroxylgruppen und zwei Methoxylreste. Die dem Lacton entsprechende Oxyssäure

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **271**, 477 [1933].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **273**, 223 [1935].