

415. Karl Freudenberg und Hans Fr. Müller: Quecksilber und Jod enthaltende Derivate des Fichtenlignins*).

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Quecksilberacetat auf Methyllignin berichtet und den Ersatz des in den Ligninverband eingetretenen Quecksilberacetat-Restes durch Jod beschrieben. Aus den Bedingungen, unter denen diese Reaktionen ablaufen, sowie aus den Eigenschaften der Produkte haben wir geschlossen, daß es sich bei diesen Reaktionen um Substitutionsvorgänge an aromatischen Systemen handelt.

Eine Mitteilung von R. S. Hilpert, E. Littmann und R. Wienbeck²⁾ ist die Veranlassung zu der erneuten Prüfung dieser Frage gewesen. Ihre Kritik richtet sich auf die Menge des eintretenden Quecksilbers und betont die Fehlschlüsse, denen der Experimentator durch die gleichzeitig auftretenden, dem unlöslichen Reaktionsprodukt beigemengten basischen Quecksilberverbindungen ausgesetzt ist. Ferner wird aus der Reaktionsfähigkeit des in das Methyllignin eintretenden Quecksilbers geschlossen, daß das Metall aliphatisch und nicht aromatisch gebunden sein soll.

Wir geben zu, daß die Frage, ob die Quecksilberverbindungen des Methyllignins frei von Beimengungen einfacher, aus dem Reagens stammender Quecksilberverbindungen sind, schwer in eindeutiger Weise zu beantworten ist. Wir haben uns damals dadurch geholfen (was in der Veröffentlichung nicht erwähnt ist), daß wir die Ligninverbindungen durch Aufschlänmen abgetrennt haben. Jetzt haben wir nach dem Vorgang Hilperts während der Kochung Eisessig zugeben und die Reaktionsprodukte mit Essigsäure ausgewaschen. Schon aus dem Umstand, daß bei oft wiederholten Reaktionen ein Grenzwert für das eintretende Quecksilber erreicht wird und nicht überschritten werden kann, ist zu schließen, daß eine echte Reaktion zwischen Methyllignin und Quecksilberacetat vorliegt, und daß die genannten Beimengungen bei dieser Arbeitsweise keine wesentliche Rolle spielen.

Die Reaktionsfähigkeit des Metalls gegenüber Salzsäure wurde an den Quecksilberverbindungen des Methyllignins und des Vanillins sowie des Homoveratrols verglichen. Wir finden im Gegensatz zu Hilpert und seinen Mitarbeitern keinen so deutlichen Unterschied, daß er geeignet wäre, Schlüsse auf eine verschiedene Bindungsart zu ziehen.

Aus diesem Grunde haben wir bereits früher die Jodverbindung des Methyllignins herangezogen, die aus der Quecksilberverbindung durch Jod-Jodkaliumlösung leicht herzustellen ist. An diesen Jodverbindungen hätte sich Hilpert leicht davon überzeugen können, daß das Quecksilber in großen Mengen in das Methyllignin eingebaut ist, und daß es sich bei der Reaktion um Substitutionen an Benzolkernen handelt, denn das Jod ist so fest gebunden, wie dies, abgesehen von seltenen Ausnahmen, nur an Derivaten des Jodbenzols beobachtet wird.

*) 19. Mitteil. über Lignin; 17. und 18. Mitteil.: B. 71, 1810 u. 1821 [1938].

2) K. Freudenberg u. F. Sohns, *Cellulosechem.* 12, 271 [1931]; vergl. „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933.

2) B. 70, 560 [1937].

Beschreibung der Versuche.**Mercurierung des Methyllignins.**

Als Ausgangsmaterial wird Cuproxam-Fichtenlignin verwendet, das durch 3—4-malige Methylierung mit Dimethylsulfat in der Kälte auf einen Methoxylgehalt von 29—30% gebracht ist. 10 g Methyllignin (im Hochvakuum bei 110° getrocknet) werden in 500 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Mercuriacetat (Merck DAB6) in reinem absol. Alkohol³⁾ unter Zusatz von 25 ccm Eisessig suspendiert und in einer Schliffapparatur mit Rührwerk auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der gewünschten Einwirkungszeit wird heiß abfiltriert, das Methyllignin mit neuer Quecksilberacetatlösung versetzt und weiter erwärmt. Hat man diese Behandlung mehrmals wiederholt, so ist das Methyllignin durch abgeschiedenes Mercuroacetat verunreinigt. Bei Anwesenheit von Methyllignin kann der Eisessigzusatz die Ausscheidung dieses Salzes nicht ganz verhindern. Um es zu entfernen, erwärmt man das abfiltrierte Reaktionsprodukt mit Essigsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, filtriert heiß ab und wiederholt diese Maßnahme noch 2—3-mal. Dann wird mit Wasser gut ausgekocht, das Wasser durch Kochen mit Alkohol verdrängt und gleichzeitig etwa vorhandenes metallisches Quecksilber entfernt. Dieses setzt sich gut ab und kann durch mehrmaliges Dekantieren von dem darüber aufgeschlämmten Ligninderivat leicht getrennt werden. Nach dem Trocknen mit Äther wird die Mercurierung fortgesetzt. Wenn diese beendet ist, wird mit den genannten Flüssigkeiten gründlich ausgewaschen und schließlich im Hochvakuum über Toluol getrocknet.

Zahl der Kochungen	Dauer der einzelnen Kochungen Stdn.	Gesamte Dauer	% Hg
2	1	2	9.5
3	1	3	10.4
3	4	12	18.2
6	6	36	28.0
8	6	48	29.0
7	20	140	35.0
13	20	260	38.4
18	20	360	42.4
23	20	460	43.1

Wenn jede Einheit des Methyllignins (192) eine Quecksilberacetatgruppe aufnähme, müßte der Quecksilbergehalt 45.5% sein.

Zur Quecksilberbestimmung wurde im Einschlußrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Mikrobestimmungen wurden nicht angewendet, weil die mercurierten Ligninteilchen vielleicht nicht ganz einheitlich sind.

Einwirkung von Salzsäure auf Quecksilberlignin⁴⁾.

1 g Quecksilberlignin (38.0% Hg) wird mit 500 ccm 5-proz. Salzsäure 45 Min. auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt. Das

³⁾ Hergestellt aus 99.2-proz., reinem Alkohol nach Lund u. Bjerrum, B. 64, 210 [1931].

⁴⁾ Unter Quecksilberlignin und Jodlignin werden im folgenden stets die Hg- bzw. J-Derivate des Methyllignins verstanden.

Produkt wird heiß abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat gibt starke Quecksilberreaktionen.

Im Ligninpräparat sind noch 17% Quecksilber enthalten. Hilpert hat ein mercuriertes Methylignin, das nach der Herstellungsweise nur wenig Quecksilber enthalten haben kann, in der gleichen Weise behandelt und gefunden, daß es danach frei von Quecksilber war. Es ist möglich, daß der Unterschied von der verschiedenen Herstellung der Quecksilberpräparate herrührt.

Die Quecksilberverbindung des Vanillins.

Die Lösung von 5 g Vanillin in 500 ccm absol. Alkohol wird zur siedenden Mischung von 11 g Quecksilberacetat mit 300 ccm absol. Alkohol gegeben, dem 30 ccm Eisessig zugesetzt sind. Nach 1-stdg. Kochen wird von Quecksilbersalzen abfiltriert, im Vak. eingengt und aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Die Verbindung zersetzt sich ohne zu schmelzen. Sie enthält 57% Quecksilber, das sind 1.6 g Hg auf 1 Vanillin. Hilpert hat in seinem entsprechenden, in Essigsäure hergestellten Präparat 55—57% Quecksilber gefunden.

Ob die Präparate trotz der gleichen Zusammensetzung übereinstimmen, bleibt dahingestellt. Vanillin kann je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Verbindungen mit Quecksilbersalzen geben. Uns kam es darauf an, unter denselben Bedingungen wie mit dem Methylignin zu arbeiten. 1 g der Quecksilberverbindung des Vanillins wurde mit 500 ccm 5-proz. Salzsäure 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Alsbald war Quecksilberion nachweisbar. Ein Teil der Verbindung ging in Lösung. Im Ätherauszug des Filtrats befand sich Vanillin neben öligen Bestandteilen. Dieses Gemisch wurde mit 4 Teilen konzentrierter und einem Teil rauchender Salpetersäure bei 0° nitriert⁶⁾. Die Menge (210 mg) des gebildeten 5-Nitrovanillins (Schmp. 178°) läßt darauf schließen, daß 50% des Vanillins zurückgebildet waren.

Die Quecksilberverbindung des Homoveratrols.

1 g 3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol wird mit 300 ccm einer kalt gesättigten alkohol. Quecksilberacetat-Lösung und 25 ccm Eisessig 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert von Quecksilbersalzen ab, dampft den Alkohol im Vak. ab und trocknet den krystallisierenden Rückstand auf Ton. Dann rührt man ihn mit kaltem Aceton gut durch, filtriert von Acetaten, dampft das Aceton ab und krystallisiert den Rückstand aus verd. Methanol um. Schmp. 165—166°.

0.1113 g Sbst.: 0.063 g HgS.

$C_{11}H_{14}O_4Hg$ (410.72). Ber. Hg 48.84. Gef. Hg 48.80.

Die Substanz kann im Hochvakuum ohne Zersetzung destilliert werden.

1 g der Quecksilberverbindung des Homoveratrols wurde 45 Min. mit 500 ccm 5-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt. Die klare Lösung wurde ausgeäthert und der ölige, stark nach Homoveratrol riechende Rückstand mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 0° nitriert. Man erhielt Nitrohomoveratrol vom Schmp. 120° in guter Ausbeute.

Hier reagierte demnach das aromatisch gebundene Quecksilber bedeutend rascher als im Quecksilberlignin. Aliphatische und aromatische Bindung des Quecksilbers kann auf diese Weise nicht unterschieden werden.

⁶⁾ W. Vogl, Monatsh. Chem. 20, 384 [1899].

Jodverbindungen.

15 g der Quecksilberverbindung des Methyllignins werden mit einer Lösung von 10 g Jod und 100 g Kaliumjodid in 600 ccm Wasser 48 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren behandelt. Das abfiltrierte Produkt wird 4—5-mal mit viel Kaliumjodidlösung ausgekocht, dann mehrmals in der Hitze nacheinander mit Wasser, Alkohol, Chloroform, wieder mit Alkohol und schließlich mit Äther behandelt.

Bei einem Gehalt von weniger als 30% Quecksilber verläuft diese Reaktion quantitativ. Bei höheren Werten bleibt der Jodwert des erhaltenen Produktes hinter dem errechneten zurück. Im Jod-methyllignin ist dann noch ein Rest von Quecksilber nachweisbar, der sich nicht umsetzen läßt.

- I. Jodverbindung aus einem Quecksilberlignin mit 28.9% Hg.
 II. Jodverbindung aus einem Quecksilberlignin mit 38.8% Hg.
 III. Jodverbindung aus einem Quecksilberlignin mit 43.1% Hg.

0.1836, 0.1428 g Sbst. I: 0.0892, 0.0693 g AgJ. Ber.⁶⁾ J 26.2. Gef. J 26.3, 26.2.
 0.2399, 0.2388 g Sbst. II: 0.1475, 0.1467 g AgJ. Ber.⁶⁾ J 35.1. Gef. J 33.2, 33.2.
 0.1826 g Sbst. III: 0.1233 g AgJ. Ber.⁶⁾ J 39.1. Gef. J 36.5.

Der Wert für 1 Jod je Einheit Methyllignin wäre 39.9%; er wird demnach nicht ganz erreicht. Methyllignin selbst nimmt unter den gleichen Bedingungen nur Spuren (0.1%) von Jod auf.

Jod-methyllignin und Natriummethylat.

1 g Jodverbindung wird im Einschlußrohr mit der Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm Methanol 12 Stdn. auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser auf 250 ccm gebracht und von einem gefärbten Niederschlag getrennt.

20 ccm der gelben Lösung werden mit einem Überschuß an frisch bereitetem Chlorwasser versetzt. Die gelbe Färbung muß beim Erwärmen auf dem Wasserbad nach einigen Minuten verschwinden, sonst muß noch Chlorwasser zugesetzt werden. Man erwärmt 3—4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten der Lösung wird mit einem Überschuß an Jodkali versetzt, 5 Min. stehengelassen und das freigesetzte Jod mit Thiosulfat titriert. Zur Anwendung kam ein Jod-methyllignin mit 32.8% Jod.

Zum Vergleich wurde Jodveratrumsäure⁷⁾ ebenso behandelt (Jodgehalt 41%).

Abgespaltenes Jod in Prozenten.

Temperatur	Jod-methyllignin	Jodveratrumsäure
110°	44.5	40.1
130—135°	73.5	70.6
165°	92.0	91.3

⁶⁾ Berechnet aus dem Hg-Gehalt der Sbst. I—III.

⁷⁾ H. Erdtman, Svensk kem. Tidskr. 47, 223 [1935]. Bei der Jodierung des Vanillins wird mehr Lauge benötigt als angegeben. Der Jodveratrumaldehyd wird zweckmäßig mit Diazomethan methyliert. Jodveratrumsäure gibt ohne Vorbehandlung mit Natriummethylat selbst bei 100° mit Chlorwasser nur Spuren von Jod ab.

Die Geschwindigkeit, mit der das Jod aus den beiden Verbindungen abgetrennt wird, ist in den Grenzen der Versuchsfehler gleich.

Aufschluß mit alkalischen Mitteln, Methylierung und Oxydation.

Die Versuche, ein jodhaltiges Abbauprodukt des Jod-methyl-lignins zu fassen, sind ergebnislos geblieben. Dagegen lassen sich einige Schlüsse aus der Menge der übrigen Abbauprodukte ziehen.

3 g Jod-methyl-lignin (33% J) wurden mit der Lösung von 10 g Natrium in 100 ccm Methanol 24 Stdn. auf 180—190° erhitzt; das Methanol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung angesäuert. Der Niederschlag wurde gesammelt, methyliert und mit Permanganat oxydiert, wie dies in der 17. Mitteilung beschrieben ist. Zum Vergleich wurde Methyl-lignin ebenso behandelt. Erhalten wurden:

	Isohemipinsäure	Veratrumsäure
aus Jod-methyl-lignin	2.5 %	1 %
aus Methyl-lignin	2.5 %	6 %

Dehydrodiveratrumsäure wurde in beiden Fällen nicht gefunden.

Es fällt auf, daß aus der Jodverbindung viel weniger Veratrumsäure erhalten wurde. Offenbar enthält diejenige Ligninkomponente, die sonst Veratrumsäure liefert, die Hauptmenge des Jods.

Wenn das Filtrat der angesäuerten Flüssigkeit mit Äther extrahiert und der ölige Ätherrückstand mit konz. Salpetersäure oxydiert wird, erhält man Spuren einer stickstoff-freien, bei 105—106° schmelzenden Substanz. Dabei ist es gleichgültig, ob man von jodhaltigem oder jodfreiem Methyl-lignin ausgeht. Auch bei der trocknen Destillation des Jodlignins und des Quecksilberlignins entsteht diese Substanz.

Methyliert man den Ätherauszug mit Diazomethan und erwärmt das Reaktionsprodukt unter 0.04 mm auf 60—80°, so sublimieren einige mg einer gegen 130° unter Gasentwicklung schmelzenden Substanz.

Wenn Jod-methyl-lignin, nach dem in der 17. Mitteilung für methyliertes Holz angegebenen Verfahren mit Kaliumhydroxyd behandelt, methyliert und oxydiert wird, werden nur Spuren von Veratrumsäure und etwas mehr (1%) Isohemipinsäure erhalten. Methyl-lignin ergibt 10% Veratrumsäure, 3% Isohemipinsäure und 1% Dehydrodiveratrumsäure⁸⁾. Dieser Vergleich zeigt, daß das Jod in Benzolkernen haftet, die bei dieser Behandlung größtenteils zerstört werden.

Aus Jod-methyl-lignin wird bei dem Aufschluß mit Kaliumhydroxyd eine bei 125° unter Gasentwicklung schmelzende Substanz in geringsten Mengen erhalten, die von der bei 130° sich zersetzenden verschieden ist.

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

⁸⁾ Aus Lignin oder Holz werden bessere Ausbeuten an Spaltstücken erhalten (17. Mittel.) als aus Methyl-lignin.