

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 217–459 — 8. Februar

42. Karl Freudenberg, Fritz Klinck, Erich Flickinger und Alfred Sobek: Die Bindung des Formaldehyds im Lignin*).

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

(Eingegangen am 24. Dezember 1938.)

Bekanntlich wird durch heiße Mineralsäure aus dem Lignin Formaldehyd abgespalten¹⁾. Aus dem Cuproxamlignin der Fichte werden bis zu 3.2% gewonnen²⁾. Bei dem niedrigen Molekulargewicht des Formaldehyds ist dieser Betrag erheblich, er bedeutet, daß jede vierte C₁₀-Einheit den Aldehyd liefert. Da Piperonylsäure und andere aromatische Methylendioxy-Verbindungen das gleiche Verhalten zeigen, wurde angenommen, daß auch im Lignin eine solche Bindung vorliege. Gegen diese Auffassung ist eingewandt worden, daß auch Zuckerarten unter denselben Bedingungen Formaldehyd abspalten können. M. J. Hunter, G. F. Wright und H. Hibbert³⁾ haben gefunden, daß aus Fructose bei der Destillation mit Mineralsäure 0.15% Formaldehyd abgespalten werden. Es ist selbstverständlich, daß dieser winzige Betrag nicht ausreicht, um die Bildung des Formaldehyds aus einer dem Lignin beige-mengten Zuckerart zu erklären. Abgesehen davon, daß unser Lignin ganz oder nahezu frei von Zucker ist, wurde festgestellt, daß die Kohlenhydrate des Holzes keinen Formaldehyd abspalten; denn Holz liefert genau soviel Formaldehyd (0.9%), wie dem Ligninanteil entspricht.

Wichtiger ist der Einwand, daß der Formaldehyd aliphatischen Seitenketten entstammen könnte. Tatsächlich wurde festgestellt²⁾, daß Zimtalkohol bei der Destillation mit Mineralsäure etwa 2% Formaldehyd liefert⁴⁾. Auch der Dicinnamyläther und das Coniferin (Glucosid des 3-Methoxy-4-oxy-zimt-alkohols) spalten Formaldehyd ab (s. Tafel). Allein durch die Destillation mit Mineralsäure kann daher eine Entscheidung über die Art der Entstehung des Formaldehyds nicht getroffen werden.

*) XX. Mittel. über Lignin, XVII.—XIX. Mittel.: B. 71, 1810, 1821, 2500 [1938]. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat E. Flickinger durch die Gewährung eines Stipendiums die Mitarbeit ermöglicht. Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

1) K. Freudenberg u. M. Harder, B. 60, 581 [1927].

2) XVII. Mittel. 3) B. 71, 734 [1938].

4) Den Hinweis auf dieses Verhalten des Zimtalkohols und seines Äthers verdanken wir Hrn. H. Meerwein.

Ein geeigneteres Mittel ist heißes Anilin, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Aromatische Methylendioxy-Verbindungen sowie Formaldehyd selbst (in Gestalt von Polyoxymethylen) bilden unter diesen Bedingungen Acridan (I), das sich leicht isolieren läßt. Zimtalkohol und sein Äther, Coniferin und Fructose bilden kein Acridan. Lignin liefert, wenn es unversehrt ist, Acridan, ebenso Fichtenholz selbst. Tornesch-Lignin, das mit Mineralsäure nur Spuren von Formaldehyd abspaltet, bildet auch kein Acridan.

In der folgenden Übersicht sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die eingeklammerten Zahlen geben die Ausbeute in Prozenten der berechneten Werte an.

Tafel 1.

Versuch Nr.		% Formaldehyd (Säure-Destillat)	% Formaldehyd (als Acridan)
1	Fichtenholz	0.9	0.2
2	Cuproxamlignin	3.2	0.7
3	Cuproxamlignin Haag	3.8	nicht bestimmt
4	Salzsäure-Lignin ³⁾	2.4	nicht bestimmt
5	Tornesch-Lignin	0.2	0
6	Lignin-sulfonsäure ³⁾	0.6	nicht bestimmt
7	Nitrolignin	1.1	nicht bestimmt
8	Piperonylsäure	14.4 (80%)	4.1 (23%)
9	Methylendioxy-hydrozimsäure ...	3.1 (20%)	3.3 (21%)
10	Safrol	nicht bestimmt	3.0 (16%)
11	Piperonal	nicht bestimmt	2.6 (12%)
12	Nitropiperonal	7.4 (45%)	nicht bestimmt
13	Zimtalkohol	2.0 (9%)	0
14	Di-cinnamyl-äther	2.8 (23 bzw. 12%)	0
15	Coniferin	0.15 (1.7%)	0
16	Fructose	0.15 (1%)	0
17	Polyoxy-methylen	100 (100%)	14 (12%)

Im einzelnen ist zu der Übersicht folgendes zu bemerken:

Die Ausbeute an Formaldehyd ist bei der Destillation bekannter Methylendioxy-Verbindungen (8—12) sehr schwankend. Die beste Ausbeute (80%) hat Piperonylsäure ergeben. Safrol und Piperonal sind für diese Behandlung ungeeignet, weil sie mit Wasserdampf flüchtig sind. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch aus Lignin mindestens 20% weniger Formaldehyd gefunden werden, als wirklich vorhanden sind. Statt 3.2% des Cuproxamlignins aus Fichtenholz sind demnach mindestens 4% anzusetzen. Bei einem Cuproxamlignin besonderer Herstellung (hier Cuproxamlignin Haag genannt), wurden sogar 3.8% Formaldehyd gefunden. Dieses Lignin war aus Fichtenholz hergestellt, aus dem vorher durch Alkali und kalte Ameisensäure gewisse Anteile entfernt waren³⁾. Bei der Holzverzuckerung nach Scholler (Tornesch-Verfahren) wird während der Behandlung mit der verdünnten Säure Formaldehyd abgespalten. Daher liefert das Tornesch-Lignin nur

³⁾ XV. Mittel.: B. 69, 1415 [1936].

Spuren von Formaldehyd. Das Nitrolignin, das als 7. Präparat⁶⁾ untersucht wurde, war mit Stickstoffdioxid unter Ausschluß von Luft hergestellt. Es enthält etwa 4% Stickstoff, das sind 0.6 NO₂-Gruppen je Einheit, wenn diese mit dem Verbindungsgewicht 178 in Rechnung gestellt wird. Lignin, in dem 3.2% Formaldehyd gefunden werden, sollte, in dieses Nitrolignin verwandelt, 2.8% Formaldehyd enthalten. Es werden jedoch nur 1.1% oder 40% der erwarteten Menge gefunden. Entweder handelt es sich hier um ähnliche Streuungen wie bei den Modellversuchen 8, 9 und 12, oder es ist ein Teil der Methylendioxygruppen schon bei der Nitrierung zerstört worden.

Wenn man Lignin mit Salpetersäure an der Luft „nitriert“, so tritt ein tiefer Abbau ein, und es ist nicht verwunderlich, daß K. Kürschner⁷⁾ in solchen Präparaten keinen Formaldehyd findet. Wir haben in zwei solchen Produkten mit 6 bzw. 8% Stickstoff 0.5 bzw. 0.4% Formaldehyd festgestellt. Da Stickoxyde in Gegenwart von Luft auf das Lignin in starkem Maße Sauerstoff übertragen, handelt es sich bei den Einwirkungsprodukten der Salpetersäure nicht um Nitrolignin, wenn darunter Präparate verstanden werden, in denen das Ligningerüst einigermaßen erhalten ist. Auch die Feststellung, daß Piperonal im Gegensatz zu Lignin bei der Behandlung mit Salpetersäure den Formaldehyd behält, ist kein Beweis gegen eine Methylendioxy-Gruppe im Lignin; auf diesen Punkt kommen wir weiter unten zurück.

Um auf die Tafel 1 zurückzukommen, sei bemerkt, daß die Angabe 16 (Fructose) der erwähnten Abhandlung von H. Hibbert entnommen ist. Der letzte Versuch (17) dient als Kontrolle: Polyoxymethylen wird nach der Destillation vollständig als Formaldimedon wiedergefunden. Dagegen bleiben die Ausbeuten bei dem Verfahren mit Anilin durchweg hinter dem Destillationsverfahren zurück. Im Durchschnitt werden nur 17% der zu erwartenden Menge an Acridan gefunden. Diese Substanz ist jedoch so leicht zu isolieren, daß sie noch in den geringsten Mengen aufgefunden werden kann. Dem Umstand, daß in den Versuchen 13—16 kein Acridan gefunden wurde, kommt daher erhöhte Beweiskraft zu. Die Piperonylsäure geht hierbei in das Anilid der Protocatechusäure über.

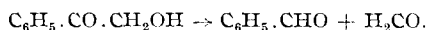
Für Methylendioxygruppen im Lignin ist nicht nur beweisend, daß sowohl mit Mineralsäure wie mit Anilin Formaldehyd festgestellt werden kann; auch der Umstand, daß wie in der Piperonylsäure mit Anilin nur ein Viertel derjenigen Ausbeute erhalten wird, die man mit Mineralsäure erzielt, spricht für die Übereinstimmung sowie gegen die immerhin mögliche Vermutung, daß der Formaldehyd gleichzeitig aus nebeneinander vorhandenen Methylendioxy- und Cinnamyl-Gruppen stammen könnte. Holz und Lignin zeigen gegenüber Anilin dasselbe Verhältnis wie bei der Bestimmung mit Mineralsäure. Die Polysaccharide des Holzes sind demnach auch an dieser Reaktion unbeteiligt.

Von Verbindungen, die dem Zimtalkohol mehr oder weniger nahestehen, spalten die folgenden keinen Formaldehyd ab, wenn sie mit 28-proz. Schwefelsäure gekocht werden: Benzylalkohol und Dibenzyläther, prim. Phenyläthylalkohol, Zimtaldehyd, Geraniol, ω -Oxy-acetophenon und sein Dimethoxyderivat, das Veratroyl-carbinol. Das Verhalten des Oxyacetophenons ist

⁶⁾ K. Freudenberg u. W. Dürr, B. **63**, 2713 [1930]. Zu dieser Arbeit ist zu bemerken, daß die quantitativen Versuche und Messungen (S. 2715 u. 2716) mit Methyl-lignin vorgenommen worden sind.

⁷⁾ Papierfabrikant **36**, 446 [1938].

deshalb von Interesse, weil P. Hunaeus und Th. Zincke⁸⁾ bei der Behandlung mit Wasser oder Laugen Benzaldehyd festgestellt haben, weshalb sie den Zerfall folgendermaßen formuliert haben:



Auch wir haben den Geruch nach Benzaldehyd wahrgenommen, aber das Auftreten von Formaldehyd, das auch Hunaeus und Zincke nicht bewiesen haben, konnten wir nicht feststellen. Es mag sein, daß er in diesem Falle oder in anderen Fällen dennoch auftritt, wenn andere Bedingungen gewählt werden.

In allen Fällen wurde das Formaldimedon, gegebenenfalls nach der Sublimation im Vakuum, durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert.

Merkwürdig verhält sich Phenylglykol. Es bildet Benzaldehyd, der sich aus dem Destillat ausäthern läßt. Die wäßrige Lösung bildet mit Dimedon eine Substanz, die nach der Destillation im Hochvakuum bei 161° schmilzt und die Zusammensetzung des inneren Anhydrids des Formaldimedons (Schmp. 171°⁹⁾) hat. Die Substanzen sind verschieden, ihr Gemisch schmilzt von 145° an. Wir haben den Vorgang nicht genauer untersucht.

Eine weitere Übereinstimmung zwischen Lignin und aromatischen Methylenedioxy-Verbindungen hat sich im Verhalten beider Substanzgruppen gegenüber der Lösung von Kalium in Ammoniak gezeigt. Wenn die bei -70° bereitete Mischung 15 Stdn. bei 20° geschüttelt wird, so läßt sich in dem wieder ausgefallenen Lignin kein Formaldehyd mehr nachweisen. Unter denselben Bedingungen wird Piperonylsäure in *m*-Oxy-benzoessäure verwandelt, während Dihydrosafrol (Piperonyl-propan) zu *p*-Oxy-phenylpropan aufgespalten wird. Es ist beachtenswert, daß im einen Fall der paraständige, im anderen der metaständige Sauerstoff abgetrennt wird.

Nach alledem ist kein Zweifel mehr möglich, daß der Formaldehyd des Lignins ganz oder vorwiegend in aromatischen Methylenedioxy-Gruppen vorliegt. Diese Feststellung zwingt dazu, die analytischen Grundlagen der Ligninchemie zu überprüfen. Das soll in einer späteren Abhandlung geschehen. Hier sei nur das folgende bemerkt. Wenn man zunächst an der Einheit mit dem mittleren Verbindungsgewicht 178 festhalten will, so muß man annehmen, daß von acht Einheiten zwei die Methylenedioxygruppe tragen, fünf 1 Methoxyl und eine 2 Methoxyle besitzen. Das würde bedeuten, daß 12—13% der Einheiten der Trioxybenzol-Reihe angehören müßten. Tatsächlich ist bei einem Versuch (Aufschluß des Fichtenlignins mit Alkali, Methylierung und Oxydation) eine äußerst geringe Menge von Trimethylgallussäure isoliert worden¹⁰⁾. Wenn man annimmt¹¹⁾, daß im Buchenlignin die Hälfte der Einheiten der Pyrogallolreihe angehört und bedenkt, daß aus Buchenlignin nur 5—7.5% Trimethylgallussäure erfaßt werden können, so sollte aus Fichtenlignin, die Richtigkeit der obigen Bilanz vorausgesetzt, der vierte Teil von 5—7.5%, also 1—2% gewonnen werden können. Was wir erfaßt haben, ist schätzungsweise nur ein Zehntel dieses Betrages. Entweder ist daran schuld, daß aus den Gemischen mit Veratrum-, Isohemipin- und Trimethylgallussäure die Schwierigkeit, die letztere zu isolieren, in dem Maße steigt, wie ihr Anteil im Gemisch abfällt, oder der Gehalt an Pyrogallolkomponente ist kleiner als 12—13%. Einige Prozente beträgt er jedoch sicher. Nachdem sich gezeigt hat, daß im

⁸⁾ B. 10, 1488 [1877]. ⁹⁾ D. Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. 77, 260 [1929].

¹⁰⁾ von Hrn. K. Engler.

¹¹⁾ XVIII. Mittel.

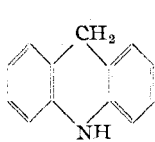
Buchenlignin die Pyrogallolkomponente — soweit feststellbar — in Gestalt des symmetrischen Dimethyläthers (Syringa-Typus) vorliegt, darf für das Fichtenlignin unbedenklich das gleiche angenommen werden.

Der Unterschied der beiden Ligninarten besteht zunächst darin, daß im Buchenlignin etwa 50—70 % Brenzcatechin- und 30—50 % Pyrogallolkomponente vorhanden sind, während diese Anteile bei der Fichte etwa 90 % und 10 % oder 95 % und 5 % betragen. Innerhalb der Brenzcatechinkomponente dürfte sich in beiden Fällen die Guajacyl- zur Piperonyl-Anordnung etwa wie 3:1 oder 4:1 verhalten. Die Guajacylkomponente liegt zum größten Teil in der Anordnung des Vanillins vor; ob daneben auch die des Iovanillins vorkommt, ist möglich, aber unbekannt. Der größte Teil der Guajacyl- und wahrscheinlich alle Piperonyl-Komponenten sind durch weitere Kohlenstoffbindungen mit Seitenketten der Nachbarkerne kondensiert.

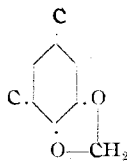
Diese Kondensation scheint bei der Fichte weiter vorgeschritten zu sein als bei der Buche. Daß das Buchenlignin weniger hoch kondensiert ist, kann durch die vielen Syringareste begründet sein¹¹⁾, die in erster Linie nur Ätherbindungen zulassen. Mit dem Kondensationsgrad dürfte zusammenhängen, daß, wie neuerdings beobachtet wurde, Fichtenholz verschiedener Herkunft bei gleichem Gehalt an Gesamtignin (mit Schwefelsäure bestimmt) sehr unterschiedliche Ausbeuten an Cuproxamlignin liefert. Altes, langsam gewachsenes Fichtenholz aus Schweden hat ungefähr 26 % Cuproxamlignin geliefert¹²⁾. An einem deutschen Fichtenholz, das wahrscheinlich jünger war, haben wir nur 16 % erhalten. In dem jüngeren Holz befinden sich mehr Ligninanteile, die in Kupferoxydammoniak löslich sind und deshalb bei der Aufarbeitung verloren werden. Sie sind mit Kohlenhydraten, vorwiegend Hemicellulose, verbunden und weniger hoch kondensiert als die zum Teil schon in situ zuckerfreien, unlöslichen Anteile. Wenn vor der ersten Behandlung mit Kupferoxydammoniak mit verdünnter Säure gekocht wird, steigt die Ausbeute auf 20—22 %.

Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Ergebnissen sind viele Versuche angestellt worden, deren Ziel die Isolierung eines Bruchstücks war, das die Methylendioxy-Gruppe enthalten sollte. Diese Versuche sind so gründlich fehlgeschlagen, daß wir nicht mehr an endständige Piperonylgruppen glauben, denen wir in Gestalt des Piperonals, der Piperonylsäure oder ihrer Nitrierungsprodukte hätten begegnen müssen. Von diesen Versuchen sollen weiter unten nur diejenigen angeführt werden, die den Zweck hatten, das Verhalten der entstehenden oder zu erwartenden Säuren gegenüber Oxydationsmitteln zu prüfen (Tafel 2).

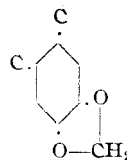
Da keine endständigen Piperonylgruppen nachweisbar sind, folgern wir, daß die aromatischen Methylendioxygruppen im Inneren des Ligningefüges durch Kondensation eingebaut sind (II, III oder IV). Bruchstücke mit dieser



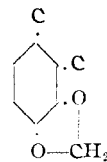
I. Acridin



II.



III.



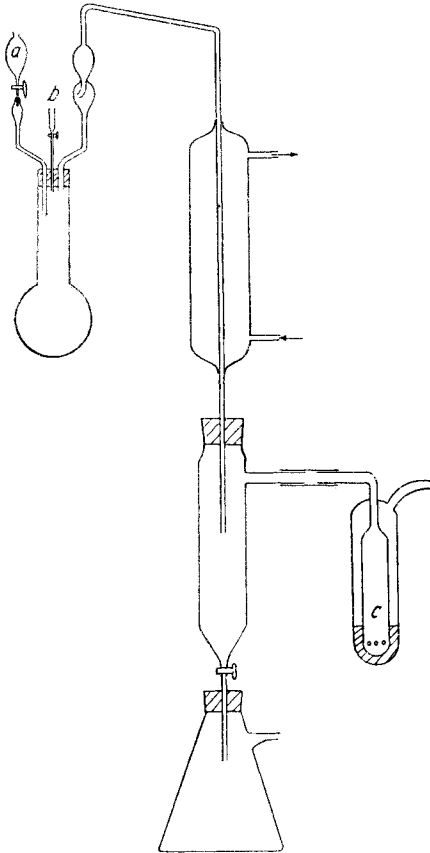
IV.

¹²⁾ XVII. Mittel. Diese Ausbeute an Lignin, mit einem Höchstgehalt von 0.5 % Cellulose (Probe mit Ozon in Eisessig), erhält man nur mit gut durchgebildeter Routinearbeit und einer geeigneten Einrichtung.

Atomgruppierung werden allerdings schwer herauszuarbeiten sein. Mit dieser Vorstellung knüpfen wir an die erste Arbeit an, in der vor 10 Jahren ein Konstitutionsbild des Lignins entworfen und für die Methylendioxygruppe die Anordnung II erörtert wurde¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung des Formaldehyds mit Dimedon: Am besten hat sich 28-proz. Schwefelsäure bewährt¹⁴⁾. Wir verwenden die abgebildete Vorrichtung. Durch Zutropfen wird das abdestillierende Wasser ersetzt.



Apparatur
zur Formaldehyd-Bestimmung
Maßstab 1:6.

- a) Tropftrichter zum Nachfüllen von Wasser.
- b) Tropftrichter zum Einlassen von Decylalkohol, falls der Kolbeninhalt schäumt.
- c) Vorlage mit Wasser, das zum Schluß mit dem Destillat vereinigt wird.

Bei einer Einwaage von 0.2—0.3 g Lignin oder 0.6—0.9 g Holz werden 600 ccm Destillat gewonnen. Geht man von Lignin aus, so kann der Formaldehyd nach Zugabe von 200 g Kochsalz und 20 ccm einer 2-proz. Lösung von Dimedon durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt werden (36 Stdn., 40°). Der flockige Niederschlag wird in einem Glasfiliertiegel gesammelt, bei 100° getrocknet, gewogen und mit Aceton herausgelöst, damit durch erneute Wägung mineralische Anteile abgezogen werden können. Die Acetonlösung wird verdampft, der Rückstand schmilzt richtig bei 186—188°. Wenn man von Holz oder unreinem Lignin ausgeht, muß man das Destillat (600 ccm) im Apparat ausäthern, wobei der Äther einmal gewechselt wird. Der Äther muß peroxydfrei sein und zwecks Entfernung von Acetalen vorher 24 Stdn. mit konz. Salzsäure behandelt und mit Wasser und Carbonatlösung ausgeschüttelt werden.

Acridan.

10 g Cuproxam-Lignin werden mit 150 ccm Anilin und 5 Tropfen konz. Salzsäure 34 Stdn. auf 270—290° erhitzt. Dabei löst sich das Lignin. Beim Öffnen der Bombe läßt sich Ammoniak nachweisen, ferner findet sich Am-

¹³⁾ K. Freudenberg, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. **1928**, 19. Abhdlg.

¹⁴⁾ K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. **61**, 1760 [1928]; P. B. Sarkar, Journ. Indian Chem. Soc. **11**, 692 [1934]; vergl. XVII. Mitteil., S. 1813.

moniumchlorid vor. Die Hauptmenge des Anilins wird im Vak. abdestilliert, dann wird Wasserdampf durchgeleitet. Zunächst geht das restliche Anilin über sowie Diphenylamin, das sich teilweise schon im Kühler abscheidet. Schließlich folgt Acridan, das sich ganz oben im Kühler in Gestalt feiner Nadeln absetzt. Die acridanhaltigen Destillate werden 3-mal ausgeäthert, und die ätherische Lösung wird 3-mal mit Salzsäure ausgeschüttelt, um das Diphenylamin zu entfernen. Das im Kühler abgeschiedene Acridan wird mit Äther aufgenommen und ebenso behandelt. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wird in Petroläther (60°) gelöst und mit wenig Tierkohle aufgeköcht. Es ist notwendig, sehr wenig Tierkohle zu verwenden, weil das Acridan sehr stark adsorbiert wird. Die abfiltrierte Lösung wird etwas eingeeengt, worauf das Acridan in feinen langen Nadeln auskrystallisiert. Ausb. 0.42 g, entspr. 0.07 g Formaldehyd.

Die übrigen in der Tafel 1 angeführten Versuche sind auf die gleiche Weise ausgeführt worden. Bei Versuch 17 kamen 0.4 g Polyoxymethylen mit 80 ccm Anilin zur Umsetzung. Hierbei entsteht außer Acridan ein Nebenprodukt, das aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Petroläther isoliert werden kann, bei 135° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}N_2$ besitzt. Das Molekulargewicht wurde in Borneol bestimmt.

3.814 mg Sbst.: 11.02 mg CO_2 , 7.33 mg H_2O — 6.476 mg Sbst.: 0.789 ccm N_2 (21°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. C 78.74, H 7.12, N 14.14, Mol.-Gew. 198.13.
Gef. „ 78.80, „ 7.33, „ 14.03, „ 188.

Die Bildung des Acridans verläuft nicht über die Zwischenstufe des Diphenylamins, denn wenn dieses mit Lignin oder Polyoxymethylen und wenig Salzsäure ebenso erhitzt wird, entsteht kein Acridan.

Piperonylsäure und Anilin: 5 g Piperonylsäure, 100 ccm Anilin und 3 Tropfen konz. Salzsäure werden 32 Stdn. auf 280—300° erhitzt.

Die Hauptmenge des Anilins wird im Vak. abdestilliert, dann eine Wasserdampfdestillation angeschlossen. Nach dem Aufarbeiten des Wasserdampfdestillates wird neben Diphenylamin Acridan isoliert. Ausb. 1.15 g (21% d. Th.). Der gesamte schmierige Kolbeninhalt wird in wenig Methanol und viel Äther aufgenommen und die ätherische Lösung 3-mal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ganz wenig braunes Öl zurück.

Die alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es bleibt eine krystalline Substanz zurück, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser (unter Zusatz von etwas Tierkohle) in feinen Blättchen erhalten wird. Sie schmilzt bei 168°. Ausb. 0.45 g. Es handelt sich um unreines Protocatechusäureanilid.

3.074 mg Sbst.: 0.174 ccm (22°, 758 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N$ (229.10). Ber. N 6.12. Gef. N 6.53.

Die Substanz wurde 2-mal mit Diazomethan methyliert und 3-mal aus Methylalkohol-Wasser umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 172°.

Mit synthetischem Veratrumsäure-anilid (Schmp. 172—173°) gibt die Substanz keine Depression des Schmelzpunkts.

Alkoxybenzolcarbonsäuren und ihr Verhalten gegen Permanganat. Isohemipinsäure: 30 g fein gepulverte 2.3-Dimethoxy-5-nitro-

benzoesäure¹⁵⁾ werden allmählich in eine warme Lösung von 100 g Zinnchlorür in einer Mischung von 130 ccm Eisessig und 130 ccm 12-*n*. Salzsäure eingetragen. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit. Ist die Nitrosäure ganz zugegeben, wird noch 5 Min. zum leichten Sieden erwärmt. Zur Ausfällung des Zinns wird in die heiße verdünnte Lösung mehrmals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Einengen im Vak. fällt das Hydrochlorid der 2,3-Dimethoxy-5-amino-benzoesäure als weiße voluminöse Masse aus (19 g = 62%). Schmp. 200—202° unt. Zers.

10 g Hydrochlorid werden in 110 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die gelbbraune Lösung wird bei 0° mit einer Lösung von 3.8 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser diazotiert. 14.5 g Kupfersulfat werden auf dem Wasserbad in 80 ccm Wasser gelöst und heiß mit einer Lösung von 15.6 g Kaliumcyanid in 40 ccm Wasser versetzt. Man läßt bei 70—80° unter Umschütteln die Diazoniumlösung langsam zufließen und erhitzt zum Schluß noch 20 Min. auf dem Wasserbad. Dann wird in der Wärme angesäuert, der entstehende braune Niederschlag kalt abfiltriert und mit Sodalösung behandelt. Die Lösung wird filtriert, angesäuert, und die hellbraune Säure abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser und Wasser mit Hilfe von Tierkohle erhält man die 2,3-Dimethoxy-5-cyan-benzoesäure in langen farblosen Nadelchen. Schmp. 203°. Ausb.: 4.97 g (56% d. Th.). Die Säure löst sich leicht in Äther, heißem Wasser oder Methylalkohol.

3.720 mg Sbst.: 0.214 ccm N₂ (20°, 746 mm). — 2.560 mg Sbst.: 5.86 mg AgJ.

C₁₀H₉O₄N (207.08). Ber. N 6.76, OCH₃ 29.96. Gef. N 6.58, OCl₃ 30.24.

1.3 g der Cyanbenzoesäure werden in 50 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge unter Zusatz von 2 ccm Wasser auf dem Wasserbad 3 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Der Methylalkohol wird im Vak. entfernt, der gelbbraune Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und in der Hitze mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser mit Hilfe von Tierkohle erhält man die Isohemipinsäure in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 250°. Ausb. 0.75 g (53% d. Th.).

3.888 mg Sbst.: 7.57 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 3.129 mg Sbst.: 6.435 mg AgJ.

C₁₀H₁₀O₆ (226.08). Ber. C 53.08, H 4.46. Gef. C 53.10, H 4.55.

Bei der Verseifung der Dimethoxy-cyan-benzoesäure mit konz. Salzsäure erhält man eine nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in feinen weißen Nadelchen krystallisierende Substanz vom Schmp. 276°.

4.004 mg Sbst.: 7.47 mg CO₂, 1.39 mg H₂O. — 3.240 mg Sbst.: 3.60 mg AgJ.

C₉H₈O₆ (212.06). Ber. C 50.93, H 3.80, OCH₃ 14.63. Gef. C 50.88, H 3.88, OCl₃ 14.68.

Da die Substanz mit Ferrichlorid in alkohol. Lösung eine tief purpurrotviolette Färbung gibt, kommt ihr die Konstitution der 4-Oxy-3-methoxybenzol-dicarbonensäure-(1.5) zu.

Äthyläther-isovanillinsäure wird hergestellt aus Isovanillinsäure mit Diazoäthan und durch Verseifung des gebildeten Esters. Nadeln, Schmp. 163°.

Ber. C 61.22, H 6.12. Gef. C 61.01, H 6.05.

Methylester, Schmp. 81°.

Ber. C 62.85, H 6.67. Gef. C 62.91, H 6.59.

Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, wieviel von den beim Ligninabbau²⁾ möglicherweise gebildeten Äthersäuren durch die Oxydation ver-

¹⁵⁾ M. Murakani, A. 496, 149 [1932].

loren geht, wurde $\frac{1}{200}$ Mol jeder Säure in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad unter Rühren erwärmt. Die Lösung wird schwach alkalisch gemacht (Kontrolle mit Bromthymolblau) und mit je $\frac{1}{2}$ g Kaliumpermanganat nach Entfärbung der vorhergehenden Portion versetzt. Sobald die Entfärbung länger als 20 Min. dauert, was z. B. bei der Isohemipinsäure nach ungefähr 2 Stdn. der Fall ist, wird die Oxydation beendet. Das Mangandioxyd-hydrat wird in Schwefliger Säure gelöst und die Flüssigkeit ausgeäthert.

Tafel 2.

Säure	Zurückgewonnen in %
Piperonylsäure	0
6-Nitro-piperonylsäure	4
Veratrumsäure	72
Isohemipinsäure	11
Dehydro-diveratrumsäure	97
Äthyläther-vanillinsäure	52
Trimethylgallussäure	57
Äthyläther-syringasäure	43
Diäthyläther-protocatechusäure	40

Es ist selbstverständlich, daß diese Zahlen nur ein sehr ungenaues Bild von den Verlusten geben, die während der dem Ligninaufschluß nachfolgenden Oxydation eintreten. Immerhin geht daraus die verhältnismäßig geringe Beständigkeit der Piperonylsäure hervor.

Suche nach dem Piperonylrest.

Die Methylendioxygruppe kann einem Piperonylrest oder einem höher kondensierten Ring (II, III oder IV) angehören. Der Piperonylrest ist bisher nur durch den Geruch nach Piperonal (Heliotropin) gelegentlich unter Abbauprodukten festgestellt worden¹⁶⁾. In Substanz, sei es als Piperonal oder Piperonylsäure, ist der Rest jedoch noch nicht gefaßt worden. Mit Permanganat würde die Piperonylsäure weit eher verbrennen, als das Lignin abgebaut wird. Aus allen Oxydationsversuchen geht hervor, daß die Piperonylsäure nur unter Bedingungen erhalten bleibt, unter denen das Lignin ungenügend angegriffen wird. Vielleicht erfolgt der Abbau des Lignins von der Methylendioxygruppe her. Hiermit würde die Beobachtung¹⁷⁾ übereinstimmen, daß Lignin, das teilweise mit Ozon abgebaut ist, noch nahezu den normalen Formaldehydgehalt besitzt.

Da 6-Nitro-piperonylsäure¹⁸⁾ langsamer von Permanganat angegriffen wird als Piperonylsäure, wurde versucht, allerdings ohne Erfolg, aus „Nitrolignin“ die Nitropiperonylsäure zu isolieren. 2 Präparate von Nitrolignin

¹⁶⁾ K. Freudenberg u. M. Harter, B. **60**, 58 [1927]; H. Hibbert, B. **71**, 734 [1938]; E. Hägglund, Privatmittel.

¹⁷⁾ K. Freudenberg u. F. Sohns, B. **66**, 268 [1933]. Die in dieser Arbeit gemachte Angabe, daß die Methylendioxygruppe mit Lauge bei 100° gänzlich abgespalten werde, läßt sich nach der Verbesserung der Formaldehydbestimmung nicht mehr aufrecht-erhalten.

¹⁸⁾ A. H. Salway, Journ. chem. Soc. London **95**, 1163 [1909]. R. L. Shriner u. E. Kleiderer, Organ. Synth. **10**, 82 [1930].

wurden untersucht. Da sie nur sehr wenig Formaldehyd enthielten, ist der Mißerfolg nicht verwunderlich.

5 g Cuproxamlignin werden bei 0° unter Rühren in eine Mischung von 100 ccm Salpetersäure (d 1.4) und 10 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur läßt man im Verlauf von 14 Stdn. auf 17° steigen. Das entstandene Nitrolignin besitzt gelbe Farbe. Gewicht 4.75 g (statt 5.5 g). Es enthält 5.7% Stickstoff, 9.3% Methoxyl und 0.5% Formaldehyd.

90 ccm Essigsäure-anhydrid, 12 ccm Eisessig und 18 ccm rote rauchende Salpetersäure werden unter Rühren und Wasserkühlung zusammengegeben. Bei 20° trägt man in kleinen Anteilen 5 g Cuproxamlignin ein und rührt 7 Stdn. bei Zimmertemperatur. Dann läßt man 12 Stdn. stehen, zentrifugiert ab und wäscht das hellgelbe Nitrolignin zuerst mit Eisessig, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Gewicht: 5.6 g. Es enthält 8.0% Stickstoff, 8.3% Methoxyl und 0.4% Formaldehyd.

Dihydrosafrol und Kalium in Ammoniak.

3 g Dihydrosafrol werden im Rohr bei -70° mit 150 ccm flüssigem Ammoniak übergossen und mit 3 g Kalium versetzt. Nach Zuschmelzen wird auf Zimmertemperatur erwärmt und 24 Stdn. geschüttelt. Schon nach 3 Stdn. ist die blaue Farbe des Kaliums verschwunden. Aus dem abgekühlten, dann geöffneten Bombenrohr läßt man das Ammoniak abdunsten; man gibt Äther hinzu und zersetzt das überschüssige Kaliumamid mit Wasser. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, angesäuert, das Phenol in Äther übergeführt und nach Abdestillieren des Äthers nach Schotten-Baumann benzoiliert. Das Benzoat wird in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge geht unter 0.2 mm bei 128° über und erstarrt alsbald. Ausb. 1.6 g, Schmp. 39° . Es handelt sich um Benzoyl-*p*-oxyphenyl-propan.

4.047 mg Stbst.: 11.84 mg CO_2 , 2.46 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.13). Ber. C 79.96, H 6.72. Gef. C 79.79, H 6.80.

Zum Vergleich wurde die Substanz nach C. E. Coulthard, J. Marshall u. F. L. Pymant¹⁹⁾ aus *p*-Propio-phenol hergestellt. Die britischen Autoren geben denselben Schmelzpunkt an (Mischprobe).

Piperonylsäure und Kalium in Ammoniak.

In einem Bombenrohr werden 2 g Piperonylsäure bei -70° in 150 ccm flüssigem NH_3 gelöst. Dazu fügt man Kalium in feinen Stückchen. Dabei scheidet sich zunächst eine gelbe flockige Masse aus, und nach Zugabe von $2\frac{1}{2}$ g Kalium beginnt sich die überstehende Lösung blau zu färben. Im ganzen werden 3 g Kalium eingetragen. Das Rohr wird 15 Stdn. bei $15-20^{\circ}$ geschüttelt. Dann wird wieder abgekühlt und geöffnet. In dem Rohr herrscht starker Druck.

Nach dem Abdampfen des Ammoniaks werden 100 ccm Äther und 70 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung wird noch 2-mal mit frischem Äther ausgeschüttelt, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird getrocknet und abdestilliert. Der feste Rückstand wird 2-mal aus Wasser umkrystallisiert. Ausb. 1 g. Schmp. 200° . Mit *m*-Oxy-benzoensäure wird keine Depression des Schmelzpunkts wahrgenommen. Das Acetat schmilzt bei 134° (Mischprobe).

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 280.