

60. Karl Freudenberg und Rudolf Keller: Schwefelsäure-ester der Bestandteile des Fichtenholzes.

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

(Eingegangen am 16. Januar 1939.)

Ester der Cellulose mit Schwefelsäure haben W. Traube, B. Blaser und C. Grunert¹⁾ sowie W. Traube, B. Blaser und E. Lindemann²⁾ dadurch hergestellt, daß sie dampfförmiges oder in Schwefelkohlenstoff gelöstes Schwefeltrioxyd auf Cellulose einwirken ließen. Bereits vorher hatte die I.-G. Farbenindustrie A.-G. ein Patent angemeldet³⁾, dessen Gegenstand die Herstellung von Cellulose-estern mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von tertiären Aminen wie Pyridin war. Unabhängig hiervon haben E. Gebauer-Fülnegg, W. H. Stevens und O. Dingler⁴⁾ die Veresterung mit Pyridin und Chlorsulfonsäure beschrieben.

Eine Verbindung von Schwefeltrioxyd mit Pyridin hat P. Baumgarten⁵⁾ untersucht. W. Traube, B. Blaser und E. Lindemann²⁾ ließen diese Verbindung in Gegenwart von Pyridin auf Cellulose einwirken. Auch in einer Patentschrift von Du Pont de Nemours u. Co.⁶⁾ ist die Anwendung dieses Reagenses auf Cellulose beschrieben. Hr. Dr. O. Bayer in Leverkusen hatte die Freundlichkeit, uns auf die Brauchbarkeit der Verbindung von Pyridin mit Schwefeltrioxyd hinzuweisen.

Aus Fichtenholz entsteht mit Pyridin-Schwefeltrioxyd eine hellfarbige Verbindung, deren Menge und Zusammensetzung den Schluß zuläßt, daß etwa jede Polysaccharid-Einheit drei und jede Lignin-Einheit eine Gruppe $\text{SO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ aufgenommen hat. Das Produkt wird zunächst durch kaltes und warmes Wasser in mehrere Fraktionen zerlegt. Zur weiteren Fraktionierung macht man Gebrauch von der Unlöslichkeit der Kaliumsalze der Polysaccharid-ester in überschüssiger Kalilauge. Anteile, die Lignin enthalten, sind zum Teil auch in überschüssiger Lauge löslich und werden beim Neutralpunkt durch Kalisalze ausgesalzen. Auf diese Weise wurden im wesentlichen folgende Fraktionen erhalten:

- 1) Salze von Polysaccharid-schwefelsäure-estern, frei von Methoxyl.
- 2) Salze von Lignin-schwefelsäure-estern, die zuckerfrei sind und einem Schwefelsäure-ester-salz entsprechen, das aus Cuproxamlignin hergestellt werden kann.
- 3) Zwischen diesen Flügelfractionen liegt eine Folge von Mischungen aus Salzen der Polysaccharid-schwefelsäure-ester mit Salzen solcher Schwefelsäure-ester, die sich aus Verbindungen der Kohlenhydrate mit Ligninanteilen gebildet haben. In der 2. und 3. Fraktion findet sich das gesamte Methoxyl wieder, das dem in die Reaktion gebrachten Holz angehört.

Die Kalisalze der 3. (mittleren) Fraktionen sind in Abwesenheit von überschüssigem Kaliumion in Wasser löslich und fallen auch beim Ansäuern nicht aus. Mit Mineralsäure erwärmt, scheiden sie die Ligninkomponente ab (12% OCH_3), während die Lösung nunmehr Kupferoxyd reduziert. Wir zweifeln nicht, daß wir es hier mit dem Anteil des Lignins zu tun haben, der im Holze mit Kohlenhydraten verbunden ist.

¹⁾ B. **61**, 754 [1928].

²⁾ B. **65**, 603 [1932].

³⁾ vergl. Fußnote 2.

⁴⁾ B. **61**, 2000 [1928].

⁵⁾ B. **59**, 1166 [1926].

⁶⁾ Amer. Pat. 2016299 v. 9. 1. 34; C. **36** I, 2003.

Über die einzelnen Fraktionen wird später berichtet, vor allem auch über das Mengenverhältnis der Fraktionen bei jungem und altem Holz.

Wir haben den Eindruck, daß hier ein Verfahren gefunden ist, nach dem eine Aufteilung des Holzes in einigermaßen unversehrte Fraktionen möglich ist.

Kohlenhydrat-Lignin-Verbindungen haben auch H. Friese und H. Ademeit⁷⁾ bei der teilweisen Acetolyse des Kiefernholzes erhalten. Diese Verbindungen sind es auch, die sich zunächst in kalter hochkonzentrierter Salzsäure lösen und die für S. Hilpert der Anlaß gewesen sind, seine bekannten Anschauungen zu entwickeln. Unsere vor 4 Jahren gegebene Deutung⁸⁾ der Hilpertschen Beobachtungen hat sich somit bestätigen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Wenn man 10 g Cuproxamlignin (15.5% OCH_3) mit 15 g Pyridin-Schwefeltrioxyd und 150 ccm absol. Pyridin in derselben Weise umsetzt, wie es unten für das Holz beschrieben ist, dann erst einmal mit Pyridin, danach einmal mit Alkohol auswäscht und schließlich mit Wasser von 50° bis 60° behandelt, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist, so werden 18.5 g erhalten. Für die Verbindung einer Einheit des Lignins (185) mit Pyridin-Schwefeltrioxyd werden 18.5 g Ausbeute berechnet.

Ber. S 9.3, OCH_3 8.3%. Gef. S 8.1, 7.9, OCH_3 9.3%.

Die Berechnung setzt genau ein Hydroxyl in jeder Lignin-Einheit sowie quantitative Umsetzung voraus; beides trifft wahrscheinlich nicht genau zu. Die Richtung der Abweichungen läßt darauf schließen.

0.50 g des Produktes verlieren bei wiederholtem Ausziehen mit Wasser von 100° Schwefelsäure und Pyridin. Wenn keine weitere Schwefelsäure mehr abgespalten wird, wiegt das getrocknete Produkt 0.28 g (ber. für schwefelfreie Subst. 0.26 g). Ein geringer Schwefelgehalt ist auf diesem Wege nicht zu entfernen.

Auch mit heißem Alkohol wird fast alle Schwefelsäure abgespalten. Mit kaltem konz. wäßrigem Ammoniak wird keine Schwefelsäure abgespalten.

10 g sehr fein gemahlene, entharzte Fichtenholz werden mit 60 g Pyridin-Schwefeltrioxyd und 150 ccm trockenem Pyridin 4 Stdn. auf 85° erwärmt und heiß abgesaugt. Die Masse wird nochmals mit 100 ccm frischem Pyridin auf 85° erwärmt und abgesaugt. Jetzt wird 3-mal mit je 300 ccm absol. Alkohol auf 30—40° erwärmt und jedesmal abgesaugt. Zuletzt wird im Exsiccator getrocknet. Ausb. 29—30 g. Wenn man annimmt, daß 28% des Holzes je Lignin-Einheit (185) eine Schwefelsäure-Pyridin-Gruppe aufnehmen und daß 72% des Holzes je Hexose-Einheit (162) mit 3 solchen Gruppen reagieren, so müßte die Ausbeute 33.6 g betragen; die Differenz dürfte auf Pentosane und Hexuron-Einheiten zurückzuführen sein, die weniger als 3 Estergruppen bilden können.

10 g des Produktes aus Holz werden mit 300 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 8 Stdn. aufbewahrt, wobei die Masse quillt und sich teilweise löst.

⁷⁾ B. 71, 1307 [1938]. Wenn Phenole bei 150—160° mit Amidosulfonsäure reagieren und Lignin dies bei 50° nicht tut, so kann dies wohl nicht als Einwand gegen die aromatische Natur des Lignins gelten.

⁸⁾ K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518, 83 [1935].

Durch dieselbe Behandlung (14 Stdn.) wird nur noch wenig weiteres Material gelöst.

Die wäßrige Lösung wird im Vak. auf 200 ccm eingeeengt und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in sehr wenig Wasser versetzt, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Die Mischung wird über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, zentrifugiert und der Niederschlag mit Alkohol gut ausgewaschen. Das Produkt (1.6 g) ist weiß und frei von Methoxyl. Es löst sich in kaltem Wasser.

Die alkalische Flüssigkeit wird mit Eisessig neutralisiert und dialysiert. In der Innenflüssigkeit ist nichts mehr enthalten.

Der im kalten Wasser unlösliche Anteil der 10 g wird 10- bis 12-mal mit je 300 ccm Wasser von 80° behandelt und warm zentrifugiert. Dabei bleibt ein hellbrauner Rückstand (0.85 g) ungelöst. Er enthält 6.15% Methoxyl.

Die wäßrigen Auszüge (3—3.5 l) werden im Vak. auf 400 ccm eingeeengt und wie der Kaltwasserauszug mit Kalilauge versetzt. Nachdem die Mischung 14 Stdn. im Eisschrank gestanden hat, wird sie zentrifugiert und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Es hinterbleiben 2.85 g einer hellgelben Substanz, die 2.43% Methoxyl enthält. Bei weiterem Stehenlassen des alkalischen Filtrats fallen 0.4 g einer weißen Substanz aus, die 1% Methoxyl enthält.

Das alkalische Filtrat wird mit Eisessig neutralisiert. Dabei wird eine nahezu farblose, wasserlösliche Substanz abgeschieden (1.3 g), die abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen wird. Sie enthält 3.4% Methoxyl. Das neutrale Filtrat wird dialysiert; die eingedampfte Lösung hinterläßt einen Rückstand, der mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Aceton ausgefällt wird. Er wiegt 0.7 g und enthält 1.6% Methoxyl.

In der Tafel sind diese Fraktionen mit den in ihnen enthaltenen Methoxylbeträgen zusammengestellt.

Fraktionen in g	Methoxyl	
	in %	in mg
1.60	—	—
0.85	6.15	52.3
2.85	2.43	69.2
0.40	1.00	4.0
1.30	3.40	44.2
0.70	1.60	11.2
<u>7.7 g</u>		<u>181 mg</u>

Wenn 30 g Pyridinsalz, das nach dem oben angeführten Schema zusammengesetzt ist, in das entsprechende Kaliumsalz verwandelt werden, so müßte dieses 24.8 g wiegen. Aus 10 g Pyridinsalz, die zu dem Versuch verwendet wurden, müßten demnach 8.3 g Kaliumsalz entstehen. Wiedergefunden wurden 7.7 g mit 181 mg Methoxyl. Berechnet sind 154—178 mg Methoxyl, wenn den 10 g Pyridinsalz 3.33 g Holz mit einem Methoxylgehalt von 4.6%⁹⁾ bis 5.3%¹⁰⁾ zu Grunde liegen.

⁹⁾ E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., S. 229 [1939].

¹⁰⁾ E. Ungar, Dissertat. Zürich 1914, S. 37.

Die oben erwähnten 0.85 g eines ungelösten Rückstands werden mit 4 g Pyridin-Schwefeltrioxyd in 12 ccn absol. Pyridin 5 Stdn. auf 85° erwärmt. Die heiß abgesaugte Masse wird wie das Präparat aus Holz aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt gibt an kaltes Wasser nichts ab. In heißem Wasser bleiben 0.37 g ungelöst (9.9% OCH₃). Diese Substanz ändert sich nicht bei weiterer Behandlung mit Pyridin-Schwefeltrioxyd. Sie ist methoxylreicher als das oben beschriebene Produkt aus Cuproxamlin. Die mit warmem Wasser gewonnenen Auszüge werden mit Aceton fraktioniert gefällt, wobei zuerst 0.10 g Subst. mit 3% Methoxyl fallen. Die nächste Fraktion (0.1 g) enthält 1.6% Methoxyl.

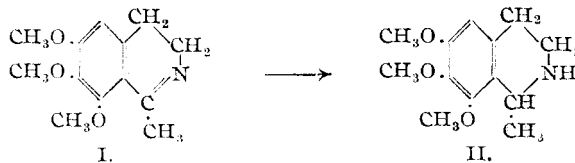
Die wasserlösliche Fraktion (1.3 g), die 3.4% Methoxyl enthält, wird mit 3-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Dabei fallen 0.26 g amorphe Flocken aus, die 11.8% Methoxyl enthalten. Die Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Vor dem Versuch wird Kupfer nicht reduziert, dagegen tritt Reduktionsvermögen auf, wenn die Lösung in 3-proz. Schwefelsäure 12 Stdn. bei 20° stehen bleibt. Die Lösung bleibt unter diesen Umständen zunächst klar.

61. Ernst Späth und Johann Bruck: Über das *O*-Methyl-*d*-anhalonidin (XX. Mitteil. über Kakteen-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. Januar 1939.)

Aus den nichtphenolischen Basen der Mezcal buttons ließen sich in der im Versuchsteil näher beschriebenen Weise, im wesentlichen durch wiederholte fraktionierte Ausschüttelung der bei der Aufarbeitung anfallenden Mutterlaugen, Fraktionen erhalten, die in Methanol-Lösung in die weinsauren Salze verwandelt wurden. So konnte neben *N*-Methyl-mezcalin eine neue sekundäre Base isoliert werden, die ein charakteristisches 2,4,6-Trinitrobenzoyl-Derivat vom Schmp. 259—260° lieferte. Die Mikromethoxylbestimmung dieser Verbindung ließ darauf schließen, daß in unserer neuen Base möglicherweise das *O*-Methyl-anhalonidin (II) vorliege. Da wir¹⁾ schon lange das Vorhandensein dieser und ähnlicher Basen in der untersuchten Droge vermutet hatten, haben wir bereits vor der Isolierung des oben genannten Naturstoffes aus dem von E. Späth²⁾ seinerzeit erhaltenen 6.7.8-Trimethoxy-



1-methyl-3,4-dihydro-isochinolin (I) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure das von dem gleichen Autor beschriebene Tetrahydro-isochinolin der Formel II (*O*-Methyl-anhalonidin) dargestellt. Durch die optische Spaltung der racemischen Verbindung mittels Weinsäure stellten wir nun die beiden optisch aktiven Formen des *O*-Methyl-anhalonidins her und gewannen daraus

¹⁾ E. Späth u. F. Becke, Monatsh. Chem. **66**, 331 [1935].

²⁾ Monatsh. Chem. **42**, 97 [1921].