

Die Isocarbonsäure hat stark oxydierende Eigenschaften und scheidet aus einer Jodwasserstofflösung zwei Atome Jod aus. Sie kann mit Alkali titriert werden und wird dabei in die normale Säure umgelagert, denn nach Ansäuern gibt die Lösung mit Jodwasserstoff keine Spur Jod.

In wäbr. Lösung wird die Isosäure langsam in die normale Säure umgewandelt; diese Umlagerung ist eine monomolekulare Reaktion.

Unsere Isocarbonsäure ist also als ein beständiges, krystallisiertes, monomeres Aldehydperoxyd zu betrachten.

54. Willy Lautsch und Gertrud Piazolo: Über den oxydativen Abbau halogensubstituierter Fichtenlignine*).

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

(Eingegangen am 1. März 1940.)

Im Verlauf der Untersuchungen über die direkte Oxydation des Fichtenlignins gelang es, wie bereits mitgeteilt¹⁾, das Lignin durch Oxydation mit Nitrobenzol im alkal. Medium bis zu 25% in Vanillin und zu einigen Prozenten in Phenolcarbonsäuren überzuführen. Es stellte sich dann heraus, daß es auf mannigfaltige Art gelingt, das Ligningerüst in schonender Weise in mehr oder weniger guter Ausbeute zu Vanillin abzubauen. Das gelingt ganz allgemein durch eine alkal. Kochung mit Metalloxyden, die entweder selbst Sauerstoffspender sind, oder nur die Rolle eines Überträgers spielen²⁾. Am wirksamsten erwies sich dabei das KobaltIII-hydroxyd, welches das Lignin bis zu 14% zu Vanillin abzubauen vermag. Dazu ist 24—48-stdg. Kochen unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff erforderlich.

Es liegt nahe, diesen unter so milden Bedingungen sich vollziehenden Abbau auch auf substituierte Lignine auszudehnen, mit dem Ziel, durch Isolierung substituierter Vanilline den Eintritt des Substituenten in das Lignin-Molekül festzulegen.

K. Freudenberg, W. Belz und Chr. Niemann³⁾ untersuchten die Bromierung des Methyllignins, wobei sie, um die Hydrolyse des Broms möglichst zurückzudrängen, mit Brom in Bromwasserstoff arbeiteten. Es wurde dabei festgestellt, daß die Hauptreaktion als Substitutionsprozeß zu deuten ist. Unterwirft man nun ein in analoger Weise bereitetes Bromlignin (nicht Brom-methyllignin) der alkal. Oxydation mit KobaltIII-hydroxyd, so findet sich als Hauptprodukt des Abbaus das 6-Brom-vanillin (I) in etwa 8% Ausbeute neben geringen Mengen an Vanillin selbst, die von nicht vollständig durchbromiertem Lignin herrühren. Der Eintritt des Substituenten in die 6-Stellung der Lignineinheit (II) überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß das 6-Brom-vanillin aus Vanillin selbst nicht darstellbar ist, sondern nur durch Bromierung des acetylierten Vanillins und nachfolgende Abspaltung

*) 35. Mittel. zur Kenntnis des Lignins von K. Freudenberg u. Mitarbb.; 34. Mittel. B. 78, 167 [1940].

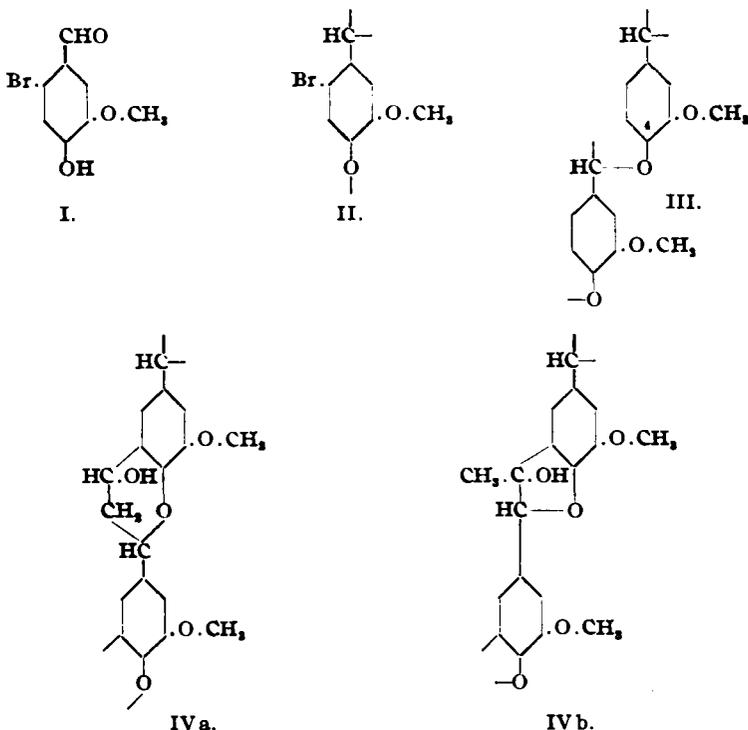
¹⁾ K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. 27, 227 [1939]; K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. 78, 167 [1940].

²⁾ Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

³⁾ 10. Mittel. zur Kenntnis des Lignins, B. 62, 1554 [1929].

des Acetylrestes gewonnen werden kann⁴⁾. Auch Veratrumaldehyd wird durch Brom in 6-Stellung substituiert⁵⁾.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß Verätherung oder Abdeckung des freien phenolischen Hydroxyls für die Substitution in 6-Stellung unbedingt erforderlich ist. Wir sehen darin einen erneuten Beweis für die Verknüpfung der Lignineinheiten durch Verätherung in 4-Stellung (III):



Der Einwand, daß die 5-Stellung durch Ausbildung von Furan- oder Pyran-Systemen (z. B. IVa und IVb) für eine Bromsubstitution von vornherein ausscheidet, ist nicht stichhaltig, da nur ein gewisser Teil des Lignins in dieser Form vorliegen kann, was auch durch folgende Beobachtung erhärtet wird.

K. Freudenberg und F. Sohns⁶⁾ sowie K. Freudenberg und H. Fr. Müller⁷⁾ gelang es, durch Einwirkung einer alkohol. Lösung von Quecksilberacetat auf Methylignin den Mercuriacetoxy-Rest in den Ligninverband einzuführen. Weiter gelang ihnen der Nachweis, daß es sich hier um einen echten Substitutionsvorgang handeln müsse, denn nach einer genügenden Zahl von Kochungen strebt der Quecksilbergehalt des Methylignins dem Grenzwert mit 1 Quecksilberatom je Einheit zu. Noch beweis-

⁴⁾ L. Chas. Raiford u. W. C. Stoesser, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1077 [1927].

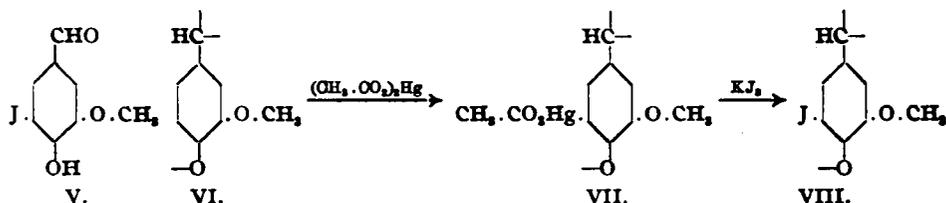
⁵⁾ R. Pschorr, A. **391**, 32 [1912].

⁶⁾ Cellulosechem. **12**, 271 [1931].

⁷⁾ 19. Mitteil. zur Kenntnis des Lignins, B. **71**, 2500 [1938].

kräftiger ist jedoch der Austausch des Mercuriacetoxy-Restes durch Jod mittels Jod-Jodkaliums, ein Prozeß, der sich quantitativ vollzieht und zu einem Jodlignin führt, in welchem das Halogen auf Grund seiner Haftfestigkeit nur aromatisch gebunden sein kann.

Unterwirft man nun ein in analoger Weise dargestelltes Jodlignin dem alkal. oxydativen Abbau mit KobaltIII-hydroxyd und Sauerstoff, so findet man als Hauptprodukt der Reaktion das 5-Jod-vanillin (V) in etwa 10-proz. Ausbeute, woraus zu schließen ist, daß die Mercurierung wenigstens teilweise in 5-Stellung erfolgt, entsprechend folgendem Schema (VI, VII und VIII).



Ganz analog verhält sich das Vanillin bei der Mercurierung⁸⁾, auch hier erfolgt Substitution in 5-Stellung, da bei der Umsetzung des Mercuri-acetoxy-vanillins mit Jod-Jodkalium das 5-Jod-vanillin resultiert.

Beschreibung der Versuche.

1) Abbau von Bromlignin.

10 g Bromlignin⁹⁾ werden in 300 ccm 10-proz. Kalilauge suspendiert und mit KobaltIII-hydroxyd versetzt, welches man durch Fällung einer mit Wasserstoffperoxyd versetzten Lösung von 30 g CoSO₄ · 7H₂O mit Natronlauge erhält. Die Mischung wird dann unter Rühren und Einleiten von Sauerstoff in feiner Verteilung (Glasfritte) 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Kobalhydroxyd abzentrifugiert, die adsorbierte Substanz durch mehrfaches Aufschlänmen mit verd. Natronlauge entfernt und jeweils zentrifugiert. Die alkal. Lösungen werden vereint. Man säuert sie mit Salzsäure an (Kongopapier) und versetzt mit überschüss. Bicarbonat, ungeachtet der durch das Ansäuern ausgefallenen amorphen Substanz. Man extrahiert dann die Mischung mit Äther, dampft diesen ab und trocknet den kristallisierenden Rückstand im Vak. über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 0.8 g. Die Substanz wird aus Aceton umkristallisiert und im Vak. sublimiert. Man erhält schön ausgebildete Krystalle, die bei 174—176° schmelzen und bei der Mischprobe mit 6-Brom-vanillin⁴⁾ vom Schmp. 176° keine Erniedrigung geben.

Zur Analyse wurde im Vak. über P₂O₅-KOH getrocknet.

4.250 mg Subst. : 6.50 mg CO₂, 1.24 mg H₂O. — 3.168 mg Subst. : 4.08 ccm n₂₀-Na₂S₂O₈. C₈H₇O₃Br (230.97). Ber. C 41.56, H 3.05, OCH₃ 13.43. Gef. C 41.71, H 3.26, OCH₃ 13.35.

Die Acetonmutterlauge enthält neben viel 6-Brom-vanillin noch Vanillin in geringer Menge, welches von nicht völlig durchbromiertem Material herrührt. Die Abtrennung des Vanillins kann entweder durch Anreiben des Aceton-

⁸⁾ V. Paolini, Gazz. chim. Ital. 51 II, 188—194 [1921].

⁹⁾ Bereitet nach K. Freudenberg, W. Belz u. Chr. Niemann, B. 62, 1554 [1929].

rückstands mit mäßig warmem Wasser erreicht werden oder durch fraktionierte Sublimation im Vakuum.

2) Abbau von Jodlignin.

a) Mercurierung und Jodierung.

Da die Darstellung eines hochmercurierten Lignins mit einem Quecksilbergehalt von 43% — das entspricht 1 Hg-Atom pro Lignineinheit — nach K. Freudenberg und H. Fr. Müller⁷⁾ außerordentlich mühevoll ist (es sind dazu 23 Kochungen mit einer gesamten Reaktionszeit von 460 Stdn. erforderlich), beschränkten wir uns auf die Darstellung eines weniger hochmercurierten Produktes.

10 g getr. Cuproxamlignin werden mit 20 g Mercuriacetat in 500 ccm reinem absol. Alkohol unter Zusatz von 30 ccm Eisessig 3 Tage unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach Absaugen wird der Rückstand 2-mal mit je 500 ccm Eisessig ausgekocht und zwecks weiterer Mercurierung noch 2-mal mit je 50 g Mercuriacetat und 30 ccm Eisessig in 500 ccm reinem absol. Alkohol jeweils 3 Tage am Rückflußkühler unter Rühren gekocht. Zur Abtrennung von überschüss. Mercuriacetat wird das Reaktionsprodukt mindestens 2-mal mit je 500 ccm Eisessig, 2-mal mit je 500 ccm Aceton, schließlich nochmals mit 500 ccm Eisessig gekocht und nach Absaugen mit heißem Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen. Das erhaltene Mercurierungsprodukt wird in einer Lösung von 15 g Jod und 120 g Kaliumjodid in 500 ccm Wasser 48 Stdn. bei 100° gerührt. Nach Absaugen wird das Jodlignin mit heißer Kaliumjodidlösung, heißem Wasser und dann der Reihe nach mit Alkohol, Chloroform und Äther ausgewaschen. Das so bereitete Jodlignin enthält 26—27% Jod.

b) Oxydation zu 5-Jod-vanillin.

10 g Jodlignin werden in der gleichen Weise, wie beim Abbau des Bromlignins beschrieben, mit KobaltIII-hydroxyd in 10-proz. Kalilauge oxydiert. Nach Abtrennen des Kobalthydroxyds und Ansäuern der alkal. Lösung wird diese mit Bicarbonat abgestumpft und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wird der krystallisierende Rückstand (1.3 g) aus 50% Alkohol umkrystallisiert, wobei Vanillin in der Mutterlauge verbleibt. Das Krystallinat wird zwecks weiterer Reinigung im Vak. sublimiert. Man erhält prächtig ausgebildete Krystalle von 5-Jod-vanillin¹⁰⁾ vom Schmp. 176—177° keine Erniedrigung geben.

Zur Analyse wurde bei 56°/12 mm über P₂O₅-KOH getrocknet.

2.517, 4.690 mg Sbst.: 2.77, 5.02 ccm n_{D}^{20} -Na₂S₂O₃.

C₈H₇O₃J (278). Ber. OCH₃ 11.15, J 45.70. Gef. OCH₃ 11.17, J 45.31.

Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg sind wir für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. G. Piazolo dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft für ein gewährtes Stipendium.

¹⁰⁾ Carles, Bull. Soc. chim. France 17, 14 [1872].