

Die Abstände und Winkel am Sauerstoff stehen mit allen früheren Ergebnissen an anderen Stoffen in guter Übereinstimmung. Der Winkel wurde etwas größer als 90° , nämlich gleich dem Tetraederwinkel gefunden, ein weiterer Grund für die leichte Ersetzbarkeit der Methylengruppe durch Sauerstoff in heterocyclischen oder vielgliedrigen, z. Tl. aromatischen Ringssystemen³⁴). Für die Abhängigkeit des Abstandes von der Bindungsart liefert das Methylnitrit ein gutes Beispiel. Die in der Mitte des Moleküls liegende ON-Bindung hat man im klassischen Sinne als Einfach-, die am Ende liegende als Doppelbindung anzusehen. Dementsprechend wurde für die Einfachbindung ein längerer Abstand als für die Doppelbindung gefunden. Der Betrag der Verkürzung ist dabei fast derselbe wie beim Übergang von der C-C-Einfach- zur Doppelbindung. Diese Ergebnisse finden in den entsprechenden Zahlenwerten für das Methylnitrat ihre Bestätigung.

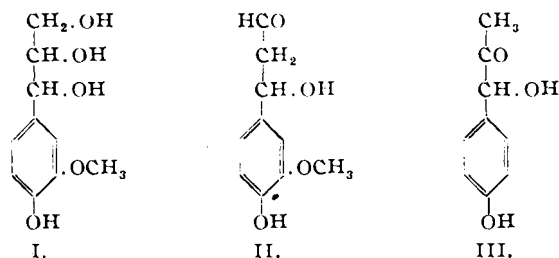
Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Max Planck-Institut begonnen und im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Ende geführt. Hrn. Prof. Dr. Thiessen sei auch an dieser Stelle für sein Interesse und besonders auch dafür gedankt, daß er den Abschluß der Arbeit ermöglichte. Gleichzeitig danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und die Bereitstellung apparativer Mittel.

37. Hermann Richtzenhain: Vergleichende Oxydationsversuche an Vanillin und Lignin*).

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

(Eingegangen am 29. Januar 1942.)

Das Lignin des Fichtenholzes ist nach K. Freudenberg¹⁾ durch fortlaufende Verätherung und Kondensation von Grundbausteinen des Typs



—III aufgebaut, die das in den Pflanzen so häufig auftretende Kohlenstoffgerüst des Phenylpropanes enthalten, und in welchen der Guajacylrest in geringem Maße durch den Piperonyl- und Syringylrest ersetzt ist.

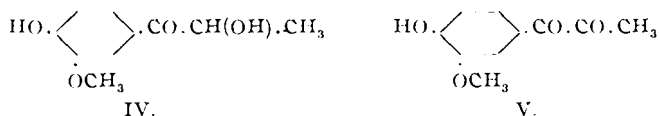
Die Gültigkeit dieses Bauprinzips ist durch Isolierung zahlreicher Abbauprodukte bewiesen. So liefert ein mit Diazomethan methyliertes Fichten-

³⁴) Vergl. z. B. A. Lüttringhaus, A. 528, 211 [1937].

^{*}) 51. Mitteil. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbeitern.

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: „Lignin“ in Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe, II, Wien 1939.

lignin²⁾, das nach einer Kalikochung mit Dimethylsulfat methyliert war, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 14% Veratrumsäure, 4% Isohemipinsäure und 3% Dehydrodiveratrumsäure, ein Sekundärprodukt der Veratrumsäure. Durch direkte Oxydation des auf gleiche Weise behandelten Fichtenholzes³⁾ stieg die Gesamtausbeute an diesen Säuren auf über 30% des Ligninanteils, wobei berücksichtigt werden muß, daß diese Säuren selbst mehr oder minder schnell oxydiert werden. Bei der Oxydation mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali konnten K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler⁴⁾ bis zu 36% des Lignins in Gestalt von Vanillin oder entsprechenden Verbindungen fassen. Die Druckhydrierung des Lignins führt zu verschiedenen Derivaten des Propylcyclohexans⁵⁾, in welchen die 3 Kohlenstoffatome der Seitenkette noch erhalten sind. Eine weitere Stütze für das beschriebene Bauprinzip bildet die Isolierung des Vanilloyl-methyl-carbinols⁶⁾ (IV) (4% des Lignins) und des Vanilloyl-methylketons⁷⁾ (V) bei der Äthanolyse des Fichtenholzes.



Diese Verbindungen sind trotz ihrer geringen Menge wertvolle Spaltprodukte, weil sie noch die 3 Kohlenstoffatome der Seitenkette enthalten, welche bei den bisherigen Oxydationsversuchen stets abgebaut wurden. Um u. U. neue Abbauprodukte zu fassen, die weitere Aussagen über die Natur der Seitenkette gestatten, wurde ein oxydativer Abbau des Lignins mit Wasserstoffperoxyd und mit Ozon versucht.

Abbau von Lignin mit Wasserstoffperoxyd.

Die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Lignin wurde bereits früher mehrmals untersucht. So beschrieb J. König⁸⁾ ein Verfahren zur Auslösung des Lignins aus dem Holz durch Behandeln mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd in schwach ammoniakalischer Lösung, wobei als Abbauprodukte Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen wurden. Aus einem aus Ligninsulfonsäure gewonnenen Präparat erhielt K. H. A. Melander⁹⁾ außer den eben erwähnten Säuren noch Malonsäure. Sehr gründlich untersucht wurde die Oxydation von Lignin mit Wasserstoffperoxyd von O. An-

²⁾ K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger, B. **70**, 500 [1937].

³⁾ K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klein, B. **71**, 1810 [1938].

⁴⁾ B. **73**, 167 [1940].

⁵⁾ E. E. Harris, J. D'Janni u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1467 [1938].

⁶⁾ A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 509 [1939].

⁷⁾ L. Brickman, J. J. Pyle, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2198 [1939].

⁸⁾ B. **39**, 3564 [1906]; J. König u. E. Rump, Chemie u. Struktur der Pflanzenzellmembranen, Berlin 1914, S. 60—61.

⁹⁾ Svensk Papperstidn. **24**, 621 [1921].

derzén und B. Holmberg¹⁰⁾, doch benutzten diese Autoren für ihre Versuche Alkalilignin, das auf Grund seiner Herstellung zur Erforschung von Konstitutionsfragen wenig geeignet ist. Außer Ameisen-, Essig-, Oxal- und Malonsäure fanden diese Autoren noch Bernsteinsäure, welche später ebenfalls von F. Fischer¹¹⁾ und von E. Hägglund und C. B. Björkmann¹²⁾ bei der Oxydation von Salzsäurelignin isoliert wurde. Vor kurzem bauten P. A. Bobrov, L. J. Kolotova und V. A. Zamjatina¹³⁾ Tannenholz bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Natronlauge, Natriumbicarbonat oder Bariumcarbonat ab, nachdem sie aus dem Holz durch eine 2-stdg. Druckkochung mit Wasser bei 180° angeblich die Hemicellulosen bis auf 1.5—2% Pentosane entfernt hatten. Sie erhielten dabei ein Säuregemisch, aus welchem sie Gluconsäure, Xylonsäure, Schleimsäure und Glykolsäure isolieren konnten. Das restliche Gemisch nicht identifizierter Oxysäuren lieferte bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure. Da diese Autoren keinen merklichen Angriff auf die Cellulose feststellen konnten, betrachten sie die entstandene Gluconsäure (40% des in Lösung gegangenen Lignins) als spezifisches Oxydationsprodukt des Lignins. Sie übersehen dabei aber, daß das Holz trotz des geringen Pentosangehalts noch erhebliche Mengen an Glucosanen enthalten kann, die wohl ausschließlich für die Bildung der Gluconsäure verantwortlich gemacht werden müssen. Auf keinen Fall berechtigt dieser Befund zu dem Schluß, daß das Lignin den Kohlenhydraten nahesteht.

Die Entstehung von Bernsteinsäure bei dem Ligninabbau war bemerkenswert und veranlaßte O. Anderzén und B. Holmberg¹⁰⁾ zu untersuchen, inwieweit diese Säure mit der Annahme eines Coniferylkomplexes in Einklang zu bringen ist. Sie unterwarfen Vanillin dem gleichen Abbau und fanden ebenfalls mehrere Prozente Bernsteinsäure. Dieser überraschende Befund zeigt, daß es unbedingt notwendig ist, die beim Abbau von Lignin mit Wasserstoffperoxyd entstehenden Produkte mit denen zu vergleichen, die durch den gleichen Abbau aus ähnlich gebauten Verbindungen, z. B. Vanillin, entstehen. Nur wenn man diese oft durch Sekundärreaktion entstehenden Produkte kennt und dann aus dem Lignin Verbindungen isolieren kann, die z. B. aus Vanillin nicht entstehen, ist man berechtigt, daraus einen Schluß auf die Konstitution des Lignins zu ziehen.

Um aus dem Lignin größere Mengen an Abbauprodukten isolieren zu können, mußten Bedingungen ausfindig gemacht werden, unter welchen Lignin durch Wasserstoffperoxyd möglichst weitgehend abgebaut wird, ohne daß die entstehenden Abbauprodukte zu lange der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels ausgesetzt sind. Außerdem war es notwendig, möglichst neutral zu arbeiten, da die Salze von Oxysäuren — denn solche waren zu erwarten — im allgemeinen beständiger sind als die freien Säuren. Um dies zu erreichen, wurde der Oxydationsmischung Bariumcarbonat zugesetzt. Tafel I gibt eine Übersicht, in welchem Maße Salzsäurelignin in Gegenwart von Bariumcarbonat von Wasserstoffperoxyd abgebaut wird.

¹⁰⁾ B. 56, 2044 [1923].

¹¹⁾ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 6, 1 [1922].

¹²⁾ Biochem. Ztschr. 147, 74 [1924].

¹³⁾ Compt. rend. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18, 33 [1938] (C. 1939 I, 2606); Compt. rend. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S. 7] 24, 49 [1939] (C. 1940 I, 2469).

Tafel 1.

Oxydationstemp.	Oxydationsdauer in Stdn.	Konzentration des H ₂ O ₂	Abgebautes Lignin in %
70°	24	10-proz.	3
70°	48	10-proz.	5
70°	48	20-proz.	22
90°	20	10-proz.	28
90°	20	20-proz.	45

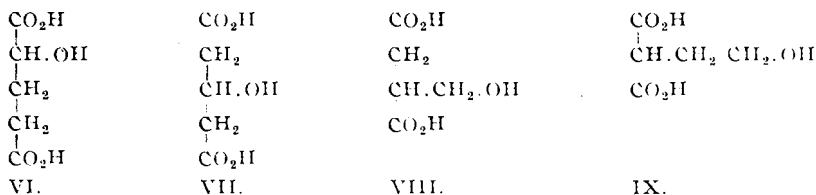
Als die geeignetste Bedingung wurde die Oxydation bei 90° mit 20-proz. Wasserstoffperoxyd während 20 Stdn. gewählt, wobei 45% des Lignins in Lösung gehen. Bei einer Wiederholung der Oxydation gehen vom Rückstand der ersten Oxydation nochmals 60—65% in Lösung, so daß nach 2-maliger Oxydation ungefähr 82% des Lignins gelöst sind. Nach diesem Verfahren wurden 1000 g Lignin oxydiert und die erhaltenen Abbauprodukte mit denen einer unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Vanillin-Oxydation verglichen.

Zur Isolierung der Oxydationsprodukte ergab sich ganz natürlich eine Trennung der Reaktionsmischung in einen gelösten und einen ungelösten Anteil. Der ungelöste Anteil besteht aus nicht oder nur teilweise oxydiertem Lignin, von welchem ungefähr ein Drittel in Natriumbicarbonat löslich geworden ist, während der Rest fast vollständig alkalilöslich ist. Beide Fraktionen wurden nicht weiter untersucht. Außerdem finden sich im ungelösten Anteil noch Bariumsalze, aus welchen ein Säuregemisch (3.5% vom Gewicht des gelösten Lignins) erhalten wurde. Nach Abtrennung von 0.55% Oxalsäure und Veresterung mit Diazomethan erhält man ungefähr die Hälfte in Form destillierbarer Ester, von welchen 0.57% als Malonsäuredimethylester identifiziert wurden (= 0.46% Malonsäure vom Gewicht des gelösten Lignins).

Bei der Aufarbeitung des gelösten Anteils schien es zunächst zweckmäßig, diesen (s. Versuchsteil) in zwei Anteile zu zerlegen, von denen der eine mit überschüssigem Bariumhydroxyd ausfällt, während der andere in Lösung bleibt. Nach Isolierung der in den beiden Anteilen enthaltenen Säuren erwies sich aber diese Trennung als unnötig, und sie soll hier nicht weiter berücksichtigt werden. Aus dem gelösten Anteil ließen sich außer reichlichen Mengen von Ameisen- und Essigsäure durchschnittlich 22% vom Gewicht des gelösten Lignins als nicht flüchtige Säuren isolieren, aus welchen nach der Methylierung mit Diazomethan aber nur 13.1% an destillierbaren Estern erhalten wurden. Der Rest der Säuren scheint noch höhermolekular zu sein. Außer den Methylestern von Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure konnten die Ester bisher unbekannter Abbauprodukte aus diesem Gemisch isoliert werden. Die tiefsiedenden Esterfraktionen (bis 60°/12 mm) enthielten Glykolsäureester, der nach der Verseifung als *p*-Brom-phenacylester identifiziert wurde. Er war noch durch Milchsäureester verunreinigt, der nicht isoliert, aber nach der Verseifung durch Oxydation der freien Säure zu Acetaldehyd nachgewiesen wurde. Die nächsten Fraktionen enthielten den Ester der Tartronsäure, welcher in das Tartronsäure-bis-benzalhydrazid übergeführt wurde, und den Ester der *d,l*-Äpfelsäure, aus welchem das Dihydrazid und die entsprechende Dibenzalverbindung

hergestellt wurden. Ersteres wurde inzwischen von K. Alder, H. Offermanns und E. Rüden¹⁴⁾ dargestellt.

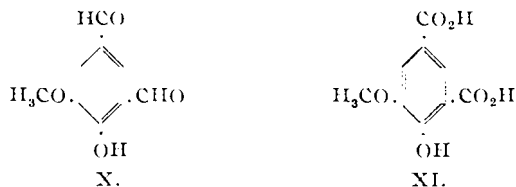
In den nächsten Fraktionen war außer Veratrumsäure noch Tricarballoylsäure enthalten, die als Trihydrazid identifiziert wurde. Neben diesen beiden Säuren konnte eine weitere als Hydrazid der Formel $C_5H_{12}O_3N_4$ isoliert werden. Es war optisch inaktiv und enthielt weder OCH_3 noch $CH_3 \cdot C$. Diesem Hydrazid konnten somit die Säuren VI—IX zugrunde liegen.



Von diesen war das Hydrazid der β -Oxäthyl-malonsäure (IX) bereits von Th. Curtius und H. Sauerberg¹⁵⁾ dargestellt worden. Es schmilzt bei 144° , während das aus Lignin isolierte bei 172° schmilzt. Das Hydrazid der inaktiven α -Oxy-glutarsäure VI schmilzt bei 149 — 150° . Das Hydrazid der β -Oxy-glutarsäure VII schmilzt bei 172° und erwies sich mit dem aus Lignin erhaltenen identisch.

Weiterhin konnte aus dieser Fraktion noch ein Hydrazid isoliert werden, welches unscharf bei 172 — 177° schmolz, aber nicht rein erhalten werden konnte.

Die hochsiedenden Fraktionen enthielten in geringer Menge einen kristallisierenden Ester der Formel $C_{11}H_{12}O_6$, der 3 Methoxygruppen enthielt. Da in der gleichen Fraktion Isohemipinsäure gefunden wurde, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Stoff um den Dimethylester der 4-Oxy-5-methoxy-isophthalsäure (XI) handelte, welche bereits von K. Freudenberg und F. Klink¹⁶⁾ dargestellt wurde. Da der beschriebene Weg aber langwierig ist und nur geringe Ausbeuten liefert, wurde die Oxydation des technisch zugänglichen Guajacodialdehyds (X) versucht. Dieser lieferte nach der Acetylierung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ver-



dünntem Aceton bei 0 — 10° die 4-Acetoxy-5-methoxy-isophthalsäure in einer Ausbeute von 47% , welche sicher noch gesteigert werden kann. Nach Abspaltung der Acetylgruppe mit verdünnter Natronlauge erhält man die gesuchte Säure, deren Dimethylester mit dem aus Lignin isolierten identisch ist.

Außer Isohemipinsäure und Oxy-methoxy-isophthalsäure konnte aus diesen Fraktionen noch eine sehr schön kristallisierende Säure vom Schmp.

¹⁴⁾ B. **74**, 916 [1941].

¹⁵⁾ Journ. prakt. Chem. **125**, 145 [1930].

¹⁶⁾ B. **73**, 1369 [1940].

188—189° isoliert werden, welcher die Formel $C_9H_8O_3N$ zukommt. Da sie nach ihrem Stickstoffgehalt erst durch Einwirkung von Diazomethan entstanden sein kann, wurde sie nicht weiter untersucht.

Tafel 2 gibt einen Überblick über die Mengenverhältnisse der isolierten Säuren ohne Berücksichtigung von Ameisen- und Essigsäure.

Tafel 2.

Glykolsäure	1.47 %	vom Gew. d. gelösten Lignins
Milchsäure	0.21 %	„
Malonsäure	1.01 %	„
Bernsteinsäure	1.83 %	„
Tartronsäure	0.40 %	„
Äpfelsäure	1.00 %	„
Veratrumsäure	0.54 %	„
Tricarallylsäure	0.26 %	„
β -Oxy-glutarsäure	0.21 %	„
Oxalsäure	1.01 %	„
Säure $C_9H_8O_3N$	0.16 %	„
Isohemipinsäure	0.10 %	„
Oxy-methoxy-isophthalsäure	0.04 %	„
Gesamtausbeute	8.24 %	vom Gew. d. gelösten Lignins

Aus dem Rest der erhaltenen Ester konnten keine krystallisierten Verbindungen isoliert werden.

Abbau von Vanillin mit Wasserstoffperoxyd.

Unterwirft man Vanillin dem eben beim Lignin beschriebenen Abbau, so erhält man unter den gleichen Bedingungen (20-proz. Wasserstoffperoxyd, 20 Stdn., 90°) nur Ameisen-, Essig-, Oxal-, Glykol-, Malon-, Bernstein-, Tartron- und Äpfelsäure. Säuren mit größerem Molekül sind noch in ganz geringer Menge vorhanden, konnten aber nicht rein erhalten werden. Da beim Vanillin eine Oxydation natürlich viel schneller erfolgen kann als bei dem völlig unlöslichen Lignin, schien es zweckmäßig, auch noch Oxydationen unter milderer Bedingungen durchzuführen, um zu vermeiden, daß die ersten Abbauprodukte zu stark weiteroxydiert werden und um vielleicht Zwischenprodukte fassen zu können.

Bei zwei Versuchen bei 60° mit einer Oxydationsdauer von 20 und 10 Stdn. konnte nun festgestellt werden, daß die Ausbeuten an den beim ersten Versuch erhaltenen Säuren stark ansteigen, und daß außerdem noch einige neue Produkte auftreten. Unter diesen ist vor allem eine Säure zu erwähnen, die in goldgelben Nadeln krystallisiert und bei 295° (Zers.) schmilzt. Ihr kommt die Formel $C_{11}H_8O_6$ zu, und zwar handelt es sich um eine Monocarbonsäure mit 1 Methoxy- und 1 Oxygruppe. Sie liefert bei der Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure einen ebenfalls gelben Monomethylester und bei der Acetylierung ein blaßgelbgrünes, blaugrün fluoreszierendes Monoacetat. Über die Konstitution dieser Säure kann noch nichts ausgesagt werden. Außer dieser gelben Säure konnte in geringer Menge die gleiche stickstoffhaltige Säure vom Schmp. 188—189° isoliert werden, die auch beim Abbau des Lignins gefunden wurde. Weiterhin wurde noch in geringer Menge eine Verbindung der Formel $C_9H_{12}O_5$ isoliert. Sie

enthält mindestens 1 phenolische Oxy- und 2 Methoxygruppen. Weitere Aussagen über ihre Konstitution sind noch nicht möglich.

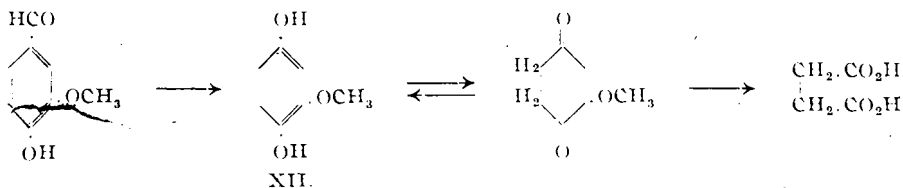
Tafel 3 gibt eine Übersicht über die Ausbeuten an definierten Säuren bei den verschiedenen Abbaubedingungen. In der letzten Spalte sind die Ausbeuten an Säuren angegeben, welche durch Abbau von Vanillinsäure erhalten wurden. Diese wird erheblich langsamer oxydiert, liefert aber im wesentlichen die gleichen Produkte.

Tafel 3.

Erhaltene Säure	Vanillin-Abbau bei			Vanillinsäure-Abbau bei 90°/20 Stdn.
	90°/20 Stdn. %	60°/20 Stdn. %	60°/10 Stdn. %	
Glykolsäure	0.2 - 0.4	0.5	1.5	nicht bestimmt
Malonsäure	1.3	2.8	2.7	2.0
Bernsteinsäure	1.7	6.6	12.5	3.7
Tartronsäure	0.3 - 0.6	0.7	0.6	1.0
Äpfelsäure	0.3 - 0.6	2.4	1.5	1.8
C ₁₁ H ₈ O ₆	---	1.2	4.0	Spuren
Gesamtausbeute ...	3.8 - 4.6	14.2	22.8	8.5

Gibt es nun eine befriedigende Erklärung für die Entstehung dieser Säuren bei der Oxydation des Vanillins? Verständlich ist die Bildung von Ameisen- und Oxalsäure. Essigsäure ist als Decarboxylierungsprodukt der Malonsäure aufzufassen und Glykolsäure kann man sich auf gleiche Weise aus Tartronsäure entstanden denken, welche nach A. L. Bernoulli und H. Jakubowicz¹⁷⁾ leichter als Malonsäure Kohlendioxyd abspaltet. Woher kommen nun Malonsäure, Tartronsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure? B. Holmberg hat sich über die Möglichkeit der Bildung von Bernsteinsäure aus Vanillin und auch über deren Entstehung aus Sulfitlaugenlacton¹⁸⁾ nicht geäußert.

Eine Möglichkeit, das Auftreten der Bernsteinsäure zu erklären, besteht in der Annahme, daß sich aus Vanillin zuerst Methoxyhydrochinon (XII) bildet, wie dies aus dem Alkalisalz des Vanillins nach D. Dakin¹⁹⁾ ziemlich quantitativ geschieht. Wenn dieses in der Ketoform auftritt, wäre rein formal die Autoxydation des Ringes zur Bernsteinsäure denkbar. Diese



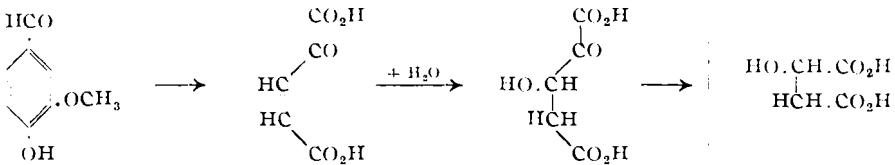
Annahme ist aber noch nicht bewiesen, da unter den Produkten, die aus Methoxyhydrochinon und Wasserstoffperoxyd entstehen, Bernsteinsäure noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 4, 1027 [1921].

¹⁸⁾ Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A. 29, Nr. 6, 3 (C. 1927 II, 2301).

¹⁹⁾ Amer. chem. Journ. 42, 492 [1909].

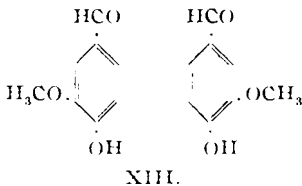
Um das Auftreten der Äpfelsäure zu erklären, liegt es nahe anzunehmen, daß aus den aromatischen Ringen Maleinsäure entsteht, aus welcher sich durch Wasseranlagerung die Äpfelsäure bildet. Es ist aber bisher nicht bekannt, daß sich unter den Abbaubedingungen (neutrale Reaktion, 60—90°) eine erhebliche Wasseranlagerung an Maleinsäure vollzieht. Man müßte schon



annehmen, daß ein Zwischenprodukt, vielleicht eine Oxalyl-acrylsäure, gebildet wird, bei welcher sich eine Wasseranlagerung vielleicht viel rascher vollzieht.

Die Malonsäure kann man sich wohl aus Äpfelsäure entstanden denken, indem diese zuerst zur Oxalessigsäure dehydriert und dann weiteroxydiert wird. Die Entstehung von Malonsäure aus Äpfelsäure durch Oxydation mit Silberoxyd ist bekannt²⁰). Für die Entstehung der Tartronsäure kann noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden.

Versucht man, aus diesen geschilderten Entstehungsmöglichkeiten für die einzelnen Säuren ein zusammenhängendes Reaktionsschema für die Oxydation des Vanillins aufzustellen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Unter den mildereren Abbaubedingungen entsteht als Hauptprodukt Bernsteinsäure mit einer Ausbeute von 12.5 % (= 16.5 % d. Th.). Als zweites Hauptprodukt entsteht die Säure C₁₁H₈O₆. Die Ausbeute an diesen beiden Produkten nimmt bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen rasch ab, ohne daß sich die Ausbeute an anderen Säuren (abgesehen von den wenig charakteristischen, wie Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure) erhöht; sie müßten also fast völlig abgebaut werden. Dies kann bei der Säure C₁₁H₈O₆ zutreffen, deren weiterer Abbau noch nicht untersucht wurde. Bei der Bernsteinsäure stimmt dies jedenfalls nicht, denn sie wird unter den Reaktionsbedingungen nur in geringem Maße weiter abgebaut. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß bei der Oxydation des Vanillins wohl nicht gleichzeitig mehrere Einzelreaktionen stattfinden, sondern daß zuerst ein Primärprodukt entsteht,



welches unter vorsichtigen Bedingungen zu einem großen Teil zu Bernsteinsäure abgebaut wird, während es unter schärferen Bedingungen hauptsächlich zu kleineren Bruchstücken aufgespalten wird. Die naheliegende Vermutung, daß aus Vanillin zuerst Dehydrodivanillin (XIII) entsteht, welches sich bekanntlich bei gelinder Oxydation von Vanillin mit Eisen(III)-chlorid²¹) oder Alkalipersulfat²²) bildet, mußte aufgegeben werden, da diese Verbindung unter den angewandten Bedingungen fast nicht abgebaut wird.

Daß kein reiner Abbau von Vanillin unter sofortiger Verkleinerung des Moleküls vor sich geht, ist durch das Auftreten der Säure C₁₁H₈O₆ bewiesen. Vielleicht trägt deren Konstitutionsermittlung zur Aufklärung dieser verwickelten Oxydationsreaktionen bei.

Vergleich der Abbauergebnisse.

Der Vergleich zwischen Lignin- und Vanillin-Oxydation ergibt, daß unter den nichtflüchtigen Säuren als gemeinsame Oxydationsprodukte Oxal-

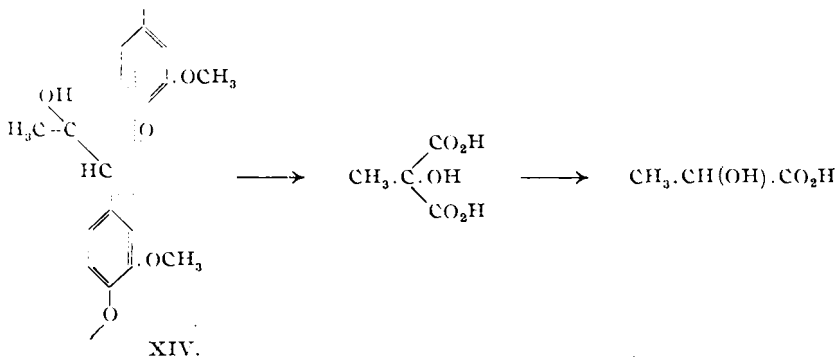
²⁰) K. Dreyer, A. **416**, 219 [1918].

²¹) F. Tiemann, B. **18**, 3494 [1885].

²²) K. Elbs u. H. Lerch, Journ. prakt. Chem. **93**, 1 [1916].

Malon-, Glykol-, Bernstein-, Tartron- und Äpfelsäure und eine einer Sekundärreaktion entstammende Säure $C_9H_8O_3N$ auftreten. Als spezifische Lignin-Oxydationsprodukte bleiben Veratrumsäure, Oxy-methoxy-isophthalsäure, Isohemipinsäure, Milchsäure, β -Oxy-glutarsäure und Tricarallylsäure übrig. Von diesen liefern die drei aromatischen Säuren keine neuen Gesichtspunkte, denn sie entsprechen den Verbindungen, die man schon früher mit viel höheren Ausbeuten durch Permanganatabbau des nach der Alkalikochung methylierten Lignins erhalten hat. Neu sind also nur die drei aliphatischen Säuren.

Die Entstehung der Milchsäure läßt sich vielleicht am einfachsten durch Oxydation eines Stoffes vom Typus des Vanilloylmethyl-carbinols erklären, wenn zuerst der Kern aufoxydiert wird. Ebenso kann aber aus einer Anordnung nach Formel XIV Methyltartronsäure entstehen, welche nach



W. Denis²³⁾ schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Kohlensäure-Abspaltung fast quantitativ in Milchsäure übergeht.

Die Entstehung von Tricarallylsäure und β -Oxy-glutarsäure scheint sich mit den bisherigen Vorstellungen von der Konstitution des Lignins nicht vereinbaren zu lassen. Wenn man aber in Betracht zieht, daß aus so einfachen Verbindungen wie Vanillin oder Vanillinsäure bei dem angewandten Abbauverfahren Stoffe entstehen, deren Bildung im voraus gar nicht zu erwarten war und nur schwierig mit der Konstitution des Ausgangsmaterials in Zusammenhang gebracht werden kann, so ist es nicht sicher, ob Tricarallylsäure und β -Oxy-glutarsäure im Lignin vorgebildet sind oder ob sie erst durch eine Sekundärreaktion entstanden sind. Auf jeden Fall gibt die Entstehung von zusammen 0.47% Tricarallylsäure und β -Oxy-glutarsäure keine Veranlassung, von einem bisher bewährten Schema abzugehen, das sich nie auf eine einzige Konstitutionsformel beschränkt, sondern immer nur angegeben hat, mit welchen Verknüpfungsmöglichkeiten der biochemisch nah verwandten Grundbausteine wir im Lignin zu rechnen haben.

Abbau von Lignin mit Ozon.

Der Abbau von Lignin mit Ozon wurde wie der mit Wasserstoffperoxyd schon mehrmals untersucht. F. König²⁴⁾ fand als Abbauprodukte Ameisen-

²³⁾ Amer. chem. Journ. 38, 589 [1907].

²⁴⁾ Cellulosechem. 2, 113 [1921].

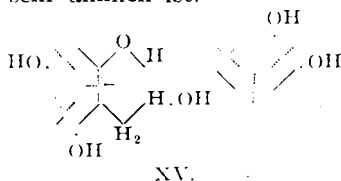
und Oxalsäure. W. Fuchs und O. Horn²⁵⁾ erhielten bei der Ozonisierung des acetylierten Birkenlignins ein Produkt, „das sehr an die Abbauprodukte anderer hochmolekularer Naturstoffe erinnert“.

K. Freudenberg, F. Sohns und A. Janson²⁶⁾ bauten Methylignin mit Ozon ab und kamen dabei zu Säuren, die nach der Veresterung und Methylierung mit Silberoxyd und Methyljodid z. Tl. destillierbar waren, aus welchen aber keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden konnten. Von W. Hibbert und Mitarbeitern wurde Aceton als Spaltprodukt des Ameisensäure-Birkenlignins²⁷⁾ isoliert und weiterhin festgestellt, daß dieses in Bisulfidlösung unlösliche Ligninpräparat durch Ozonbehandlung wieder löslich wird²⁸⁾. Obwohl sämtliche Arbeiten ein recht unbefriedigendes Ergebnis gebracht hatten, wurde der Ozonabbau erneut in Angriff genommen.

Was läßt sich beim Ozonabbau des Lignins theoretisch erwarten? Man muß annehmen, daß bei genügend langer Ozonisierung die aromatischen Kerne völlig zerschlagen werden, und daß nur die aus 3 Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette übrigbleibt, welche noch um 1 oder 2 HCO.CO- oder HO.CO.CO-Gruppen (aus dem aromatischen Kern) verlängert ist, je nachdem, ob die Grundbausteine nur veräthert oder auch noch kondensiert sind. Von solchen Oxyketoaldehyden oder Oxyketosäuren mit 5 bzw. 7 Kohlenstoffatomen kann man im voraus keine große Beständigkeit erwarten. Gelingt es aber, sie auf vorsichtigem Weg zu isolieren, so besteht Aussicht, sie durch Weiteroxydation in definierte Oxysäuren überführen zu können.

Ozonisiert man Lignin in Essigester, so geht es zum allergrößten Teil in Lösung. Hydriert man diese Lösung nach Abtrennung des ungelösten Anteils mit Pd-BaSO₄-Katalysator zur Spaltung des Ozonids, so erhält man nach vorsichtigem Abdestillieren des Essigesters bei Zugabe von absolutem Äther zu dem Rückstand eine hellgelbe amorphe Fällung in einer Menge von 30—40% des angesetzten Lignins. Dieser Stoff, der außerordentlich leicht Oxalsäure abspaltet, könnte seinen Eigenschaften nach ein Gemisch von solchen erwarteten Verbindungen sein, doch schlugen alle Versuche fehl, daraus ein kristallisiertes oder einheitlich siedendes Produkt zu erhalten. Methylignin liefert bei der gleichen Behandlung ein ähnliches Produkt.

Von Interesse war der Ozonabbau des Catechins XV, bei welchem nach der Zerstörung der Benzolringe ein Produkt entstehen müßte, das dem aus Lignin zu erwartenden sehr ähnlich ist.



Ein von E. Plankenhorn²⁹⁾ durchgeführter Abbau ergab, daß ein Produkt entsteht, welches in jeder Beziehung dem amorphen Produkt aus

²⁵⁾ B. **62**, 2651 [1929].

²⁶⁾ A. **518**, 62 [1935].

²⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 598 [1937].

²⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2698 [1939].

²⁹⁾ Unveröffentlicht.

Lignin entsprach. Irgendwelche krystallisierten Verbindungen wurden aber nicht erhalten.

Nebenbei sei noch erwähnt, daß bei der beschriebenen Aufarbeitung der Ozonisierung jedesmal in geringer Menge Acetylglykolsäure gefunden wurde, die sich auf noch ungeklärte Weise aus Essigester bildet. Aus Essigsäuremethylester entsteht sie nicht.

Herrn Prof. K. Freudenberg danke ich für das lebhafte Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, Herrn Dr. E. Wiesenberger für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche.

A) Abbau von Lignin mit Wasserstoffperoxyd.

Je 50 g fein gepulvertes Salzsäurelignin der Fichte werden mit 750 ccm 20-proz. Wasserstoffperoxyd und 50 g Bariumcarbonat unter lebhaftem Rühren auf 90° erhitzt. Es tritt starkes Schäumen ein, das nach ungefähr 2 Stdn. beendet ist. Nach 20 Stdn. wird die Oxydation abgebrochen und heiß abgesaugt. Das Filtrat wird als „gelöster Anteil“ bezeichnet. Der Rückstand („ungelöster Anteil“) besteht aus unverändertem Bariumcarbonat, teilweise abgebautem Lignin und unlöslichen Bariumsalzen. Er wird mit Salzsäure mineralsauer gemacht und das ungelöste Lignin, durchschnittlich 25 g, abgesaugt. Es wird nochmals wie frisches Lignin oxydiert und analog aufgearbeitet. Die entsprechenden Lösungen werden vereinigt. Nach dieser zweiten Oxydation bleibt ein Rückstand von durchschnittlich 18% des eingesetzten Lignins. Es ist ungefähr zu $\frac{1}{3}$ in Natriumcarbonatlösung löslich.

1) Aufarbeitung des gelösten Anteils.

Der gelöste Anteil aus 20 Ansätzen (1000 g Lignin) wird vereinigt. Die Lösung enthält noch einen ziemlichen Überschuß an Wasserstoffperoxyd, welches durch längeres Rühren mit Platinmohr bei 50—60° weitgehend zerstört wird. Dabei schied sich in geringer Menge ein feinflockiger Stoff ab, der nicht näher untersucht wurde. Der Rest des Wasserstoffperoxyds wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert, wobei ein Teil des Bariums durch die entstehende Schwefelsäure gefällt wird. Nach Abtrennung des Bariumsulfats wird die Lösung mit Bariumhydroxyd neutralisiert und im Vak. bei 30—40° auf ungefähr 6 l eingengt. Nun wird so lange Bariumhydroxydlösung zugegeben, als noch eine Fällung erfolgt („Bariumhydroxydfällung“).

*) Aufarbeitung des mit Bariumhydroxyd nicht fällbaren Anteils: Nach der Abtrennung der Bariumhydroxydfällung wird die Lösung mit Kohlendioxyd neutralisiert, nochmals filtriert und im Vak. auf 3 l eingengt, wobei sich eine geringe Menge von Bariumsalzen ausscheidet, die aber nicht abgetrennt werden. Um die Säuren aus den Bariumsalzen abzuscheiden, wird überschüss. Schwefelsäure zugegeben und nach mehrstündigem Stehenlassen das gebildete Bariumsulfat abgesaugt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Durch Auskochen mit Alkohol zeigt sich, daß dem Bariumsulfat keine wasserunlöslichen Säuren beigemischt sind. Die schwefelsaure Lösung der Säuren wird im Vak. bei 35° auf 1.5 l eingengt, wobei sich allerdings schon eine geringe Menge Harz abscheidet, von welchem

abgegosen wird. Durch Extraktion mit Äther lassen sich aus dieser Lösung 142 g eines dicken Sirups gewinnen. Dieses Säuregemisch wird mit äther. Diazomethan unter Vermeidung eines Überschusses verestert. Dabei schied sich ein Teil als zähe schmierige Masse ab, deren Untersuchung ergebnislos verlief. Nach Abdestillieren des Äthers (Widmer-Spirale) werden die zurückgebliebenen Ester durch Vak.-Destillation zerlegt:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1) bis 90°/11 mm: 18.1 g, | 3) 55—113°/0.01 mm: 21.5 g, |
| 2) „ 55°/ 0.4 „ : 20.5 g, | 4) 113—160°/0.01 „ : 15 g. |

Um eine Zersetzung bei weiterer Destillation zu vermeiden, wird der Rückstand in kleinen Anteilen in ein horizontal liegendes Sublimationsgefäß aus Quarz gebracht, aus welchem er in dünner Schicht ausgebreitet nur über eine Entfernung von ungefähr 1 cm an einem mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Kühler destilliert wird³⁰⁾. Auf diese Weise können noch 10.7 g eines zähen Destillats erhalten werden. Gesamt-Destillat 85.8 g (10.6% des gelösten Lignins). Es können aber auch höhere Ausbeuten erhalten werden, ohne daß Gründe für die Schwankungen festzustellen sind. Die Rohfraktionen werden weiter zerlegt (Widmer-Spiralen):

Fraktion 1:	bis 60°/11	mm	16.3 g,
„ 2:	60—72°/11	„	4.6 g,
„ 3:	bis 50°/ 0.4	„	16.7 g,
„ 4:	50— 70°/ 0.4	„	8.3 g,
„ 5:	70—113°/ 0.4	„	20.4 g,
„ 6:	bis 160°/ 0.01	„	10.1 g,
„ 7:	160—195°/ 0.01	„	6.2 g,
Rückstand:			3.2 g.

Fraktion 1 liefert bei nochmaliger Destillation neben 4.8 g Vorlauf und einem geringen Rückstand eine Hauptfraktion vom Sdp.₁₁ 45—46°, welche ihrer Zusammensetzung nach ein Gemisch von 10% Milchsäuremethylester mit 90% Glykolsäuremethylester ist.

3.341 mg Sbst.: 4.97 mg CO₂, 2.07 mg H₂O. — 9.827 mg Sbst.: 0.85 ccm n₁₀₀-NaOH.
 C₃H₆O₃. Ber. C 39.99, H 6.72.
 C₄H₈O₃. Ber. C 46.14, H 7.74, CH₃C 25.97.
 Gef. „ 40.57, „ 6.93, „ 2.67.

Die durch Verseifung des Estergemisches entstehende Säure krystallisiert nicht, liefert aber einen gut krystallisierten *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 137—138°, der mit Glykolsäure-*p*-brom-phenacylester keine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

Der Vorlauf enthält auf Grund der CH₃-C-Bestimmung 18.1% Milchsäuremethylester, der aber nicht rein erhalten werden kann.

7.068 mg Sbst.: 1.23 ccm n₁₀₀-NaOH. Gef. CH₃C 4.70.

Bei der Oxydation des durch Verseifung erhaltenen Säuregemisches mit Kaliumpermanganatlösung nach O. v. Fürth und D. Charnass³¹⁾ entsteht Acetaldehyd, welcher neben Formaldehyd durch Überführung in Jodoform nachgewiesen wird.

³⁰⁾ K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, A. **494**, 57 [1932].

³¹⁾ Biochem. Ztschr. **26**, 210 [1910].

Fraktion 2 ergibt bei wiederholter Destillation eine Esterfraktion vom Sdp.₁₁ 66—69°, die bei der Verseifung reine Malonsäure liefert.

Fraktion 3 siedet nach Abtrennung von 1.3 g Vorlauf (noch etwas Malonsäuredimethylester) bei 75—80°/11 mm. Sie liefert bei der Verseifung reine Bernsteinsäure.

Fraktion 4 wird mit einem geringen Destillationsrückstand (1.3 g) von Fraktion 3 vereinigt. Trotz wiederholter Destillation läßt sich keine konstant siedende Fraktion abtrennen. Zur Verseifung wird die Fraktion mit 10 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Methanol gekocht. Nach 3 Stdn. wird mit Kohlensäure neutralisiert und das Methanol im Vak. abdestilliert. Der in Wasser leicht lösliche Rückstand wird mit Schwefelsäure angesäuert und die entstandene Lösung mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 7.1 g eines gelbbraunen Extraktes, der nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure teilweise krystallisiert. Die Krystalle (0.7 g) werden auf Ton abgepreßt und erweisen sich als Bernsteinsäure. Die aus den Tonscherben mit Äther extrahierte Säure zeigt keine Neigung zur Krystallisation und liefert auch keinen krystallisierten *p*-Brom-phenacylester. Nach nochmaliger Veresterung mit Diazomethan ergibt die Vak.-Destillation 2 Fraktionen mit dem Sdp.₁₁ 100—114° (1.9 g) und 114—118° (4.5 g).

Die 1. Fraktion liefert bei der Verseifung keine krystallisierte Säure. Setzt man den Ester mit Hydrazinhydrat um, so krystallisiert nur eine kleine Menge des Reaktionsproduktes (Schmp. 139°). Setzt man aber das rohe Hydrazid, das sich in Wasser gut löst, mit Benzaldehyd um, so erhält man in guter Ausbeute eine Benzalverbindung, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 224° (Zers.) schmilzt.

3.574 mg Sbst.: 8.28 mg CO₂, 1.67 mg H₂O. — 3.221 mg Sbst.: 0.472 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₄. Ber. C 62.95, H 4.97, N 17.28. Gef. C 63.19, H 5.23, N 17.23.

Die Analyse stimmt auf das Tartronsäure-bis-benzalhydrazid. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Tartronsäure hergestellten Präparat (verfilzte Nadeln) zeigt keine Erniedrigung (224°).

Die 2. Fraktion liefert bei der Verseifung ebenfalls nur eine Säure, die nicht krystallisiert. Zur Darstellung eines Hydrazids werden 0.5 g des Esters mit 2 ccm absol. Alkohol und 0.5 ccm Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad 1 Stde. gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein mit Krystallen durchsetztes Öl ab. Die auf Ton abgepreßten Krystalle bilden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 174—176°; optisch inaktiv.

3.543 mg Sbst.: 3.88 mg CO₂, 1.90 mg H₂O. — 1.704 mg Sbst.: 0.512 ccm N (23°, 757 mm).

C₄H₁₀O₃N₄. Ber. C 29.63, H 6.22, N 34.56. Gef. C 29.87, H 6.00, N 34.51.

Als zweckmäßiger erweist es sich jedoch, das rohe Hydrazid (öliger und kryst. Anteil) in verd. Alkohol zu lösen und mit Benzaldehyd umzusetzen. Dabei fällt nach kurzem Schütteln das Äpfelsäure-bis-benzalhydrazid aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln bildet und bei 184° schmilzt.

3.558 mg Sbst.: 8.33 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 3.412 mg Sbst.: 0.494 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₈H₁₈O₃N₄. Ber. C 63.89, H 5.36, N 16.56. Gef. C 63.85, H 5.38, N 16.45.

Mit synthetischem *d,l*-Äpfelsäure-bis-benzalhydrazid gibt das Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Fraktion 5 ergibt bei wiederholter Destillation noch 2.1 g Vorlauf (bis 80°/0.01 mm), der sich nach Herstellung eines Hydrazids als Äpfelsäureester erweist. Von 80° an steigt der Siedepunkt aber so kontinuierlich an, daß keine einheitliche Fraktion abgetrennt werden kann. Die von 80—110°/0.01 mm übergehende Menge Ester (16 g) wird durch 2-stdg. Kochen mit 20 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Methanol verseift. Nach Neutralisation mit Kohlensäure wird der Methylalkohol im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Nach Entfernung einer geringen Menge eines öligen Stoffs durch Ausschütteln mit Äther wird die wäbr. Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab, das nach kurzem Stehen krystallisiert (3.1 g). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man blaßgelbe Nadeln. Schmp. 180—182°, Mischschmelzpunkt mit Veratrumsäure bei 180°. Das Filtrat der Veratrumsäure wird mit Äther extrahiert, wobei man 9.3 g eines braunen Sirups erhält, der keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Versuch, einen *p*-Brom-phenacylester herzustellen, erhält man nur ein dunkles schmieriges Produkt, das sich nicht reinigen läßt. 8.4 g des Sirups werden mit Diazomethan verestert und fraktioniert: a) bis 65°/0.01 mm, 1.9 g, b) 75—90°/0.01 mm, 4.2 g, c) 90—100°/0.01 mm, 1.7 g.

Fraktion a liefert mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid vom Schmp. 167°, das sich als Bernsteinsäurehydrazid erweist. Die Ausgangsfraktion muß demnach Bernsteinsäure-monomethylester enthalten haben.

Fraktion b ergibt bei der Verseifung nur eine sirupöse Säure, welche keine einheitlichen Derivate liefert. 2.0 g werden mit 2 ccm Hydrazinhydrat und 2 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad 1 $\frac{1}{2}$ Std. gekocht, wobei nach kurzer Zeit Krystallisation eintritt. Nach dem Waschen der Krystalle mit Alkohol (0.8 g) und mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 189—191°.

3.666 mg Sbst.: 4.47 mg CO₂, 2.12 mg H₂O. — 2.330 mg Sbst.: 0.783 ccm N (18°, 750 mm).

C₆H₁₄O₃N₆. Ber. C 33.02, H 6.47, N 38.52. Gef. C 33.26, H 6.47, N 38.90.

Tricarballylsäure-trihydrazid schmilzt nach Th. Curtius und A. Hesse³²⁾ bei 195—196°, nach E. P. Kohler und F. R. Butler³³⁾ bei 183—186°. Ein Vergleichspräparat aus Tricarballylsäureester schmilzt ebenfalls bei 189—191° und gibt mit dem aus Lignin isolierten Hydrazid keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die aus dem Hydrazid durch Schütteln der wäbr. Lösung mit Benzaldehyd entstehende Benzalverbindung ist in den meisten Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man verfilzte Nadeln, die im Gegensatz zu den Angaben von Th. Curtius und A. Hesse (Schmp. 218°) bei 233° (Zers.) schmelzen und in Alkohol unlöslich sind.

4.563 mg Sbst.: 11.22 mg CO₂, 2.22 mg H₂O. — 3.460 mg Sbst.: 0.518 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₇H₂₆O₃N₆. Ber. C 67.20, H 5.43, N 17.42. Gef. C 67.06, H 5.44, N 17.41.

³²⁾ Journ. prakt. Chem. **62**, 238 [1900].

³³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1044 [1926].

Aus dem Filtrat des Tricarballysäure-trihydrazids krystallisiert nach mehrtägigem Stehen eine weitere Verbindung, die nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 172° erhalten wird. Sie färbt sich bei längerem Liegen an der Luft leicht rötlich.

3.965 mg Sbst.: 4.97 mg CO₂, 2.53 mg H₂O. — 2.970 mg Sbst.: 0.737 ccm N (20°, 750 mm).

C₅H₁₂O₃N₄. Ber. C 34.08, H 6.87, N 31.80. Gef. C 34.19, H 7.14, N 31.96.

Ein aus β-Oxy-glutarsäureester hergestelltes Hydrazid zeigt den gleichen Schmelzpunkt und gibt mit dem Präparat aus Lignin keine Schmelzpunktserniedrigung.

Fraktion c ergibt nach der Verseifung mit methylalkohol. Kalilauge keine krystallisierte Säure. Beim Versuch, aus dem Ester ein Hydrazid herzustellen, entsteht in geringer Menge ein in Nadeln krystallisierendes Hydrazid, welches unscharf bei 172—177° schmilzt, aber nicht rein zu erhalten ist.

Fraktion 6 ergibt bei wiederholter Destillation keine konstant siedende Fraktion und wird durch 3-stdg. Kochen mit 12 g KOH in 200 ccm Methanol verseift. Nach Neutralisation mit Kohlensäure wird das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, wobei ein brauner Sirup zurückbleibt, der sich fast völlig in Wasser löst. Eine geringe Menge Öl wird durch Ausäthern entfernt. Beim Ansäuern der wäßr. Lösung fällt ein gelbbraunes Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrt und sich nach weiterer Reinigung als Veratrumsäure erweist (1.1 g). Das Filtrat der Veratrumsäure wird mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus dem auf ungefähr 20 ccm eingeeengten Ätherextrakt krystallisiert nach mehrtägigem Stehen eine farblose Säure aus (0.9 g), die durch Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Essigester gereinigt wird. Schmp. bei 188—189° (Zers.).

3.516 mg Sbst.: 7.85 mg CO₂, 1.47 mg H₂O. — 7.150 mg Sbst.: 0.484 ccm N (26°, 757 mm). — 9.349 mg Sbst.: 5.27 ccm n₁₀₀-NaOH.

C₉H₈O₃N. Ber. C 60.67, H 4.53, N 7.86. Äquiv.-Gew. 178.

Gef. „ 60.89, „ 4.68, „ 7.70, „ 178.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester nicht sehr leicht löslich. Sie enthält keine Methoxygruppe und gibt keine Eisenchloridreaktion. Durch Einwirkung von Diazomethan entsteht kein krystallisierender Ester. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verharzt sie völlig. Mit Dimethylsulfat in Natronlauge läßt sie sich nicht methylieren.

Die von dieser Säure abfiltrierte Ätherlösung wird völlig eingedampft, wobei 5.9 g eines braunen, in Wasser leicht löslichen nicht krystallisierenden Sirups zurückbleiben. Fraktionierungsversuche mit daraus hergestellten Calcium- und Chininsalzen führen nicht zu einem einheitlichen Produkt. Ebensovienig führt erneute Veresterung und Umsetzung des Esters mit Hydrazin zu einem krystallinischen Derivat.

Fraktion 7 liefert bei der Verseifung noch 0.4 g der Säure vom Schmp. 188—189°. Aus dem Rest läßt sich kein einheitlicher Stoff abtrennen.

b) Aufarbeitung der Bariumhydroxydfällung: Die Bariumhydroxydfällung wird in Wasser suspendiert und so lange mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis diese im Filtrat des entstandenen Bariumsulfats nachzuweisen ist. Das abzentrifugierte Bariumsulfat wird einmal mit Wasser ausgekocht und die dabei erhaltene Lösung mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nach Einengen dieser Lösung im Vak. auf ungefähr 300 ccm wird sie mit

Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann mit Diazomethan methyliert, wobei ein Überschuß zu vermeiden ist. Nach Abdestillieren des Äthers (Widmer-Spirale) wird das zurückgebliebene Estergemisch fraktioniert:

I) Bis 80°/0.01 mm: 8.4 g (Vorlage mit Aceton-Kohlensäure gekühlt),
 II) 80—140°/0.01 mm: 4.8 g, III) 140—185°/0.01 mm: 5.1 g.

Aus dem Rückstand lassen sich mit Hilfe der früher beschriebenen Kurzwegdestillation noch 3.2 g eines sehr zähen Sirups (Fraktion IV) erhalten.

Die Fraktionen I und II werden durch weitere Fraktionierung zerlegt:

Fraktion 1: Bis 55°/11 mm, 0.3 g, wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht.

Fraktion 2: 55—68°/11 mm, 3.6 g, erstarrt. Schmp. 54°. Oxalsäure-dimethylester.

Fraktion 3: 68—73°/11 mm, 0.2 g, nicht näher untersucht.

Fraktion 4: 73—90°/11 mm, 2.3 g, liefert bei der Verseifung reine Bernsteinsäure.

Fraktion 5: 90—100°/11 mm, 0.4 g, nicht näher untersucht.

Fraktion 6: 100—116°/11 mm, 1.5 g, liefert mit Hydrazinhydrat ein öliges Hydrazid, das nach der Umsetzung mit Benzaldehyd ein Benzalderivat vom Schmp. 224° (Zers.) liefert: Tartronsäure-bis-benzalhydrazid

Fraktion 7: 116—128°/11 mm, 1.8 g, liefert mit Hydrazinhydrat nur Äpfelsäure-hydrazid vom Schmp. 176°.

Fraktion 8: Bis 80°/0.01 mm, 0.6 g, liefert kein krystallisiertes Derivat.

Fraktion 9: 80—85°/0.01 mm, 1.85 g, ergibt mit Hydrazinhydrat Tricarballysäure-hydrazid vom Schmp. 189—191°.

Aus Fraktion III hatten sich nach längerem Stehenlassen 0.33 g feine Nadeln abgeschieden, die auf Ton abgepreßt wurden. Aus Petroläther und Methanol farblose Nadeln, die nicht ganz scharf bei 124° schmelzen und mit Eisenchlorid eine Violettfärbung geben.

3.527 mg Sbst.: 7.15 mg CO₂, 1.59 mg H₂O. — 1.976 mg Sbst.: 7.36 ccm n₅₀-Na₂S₂O₃.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 55.00, H 5.04, OCH₃ 38.72. Gef. C 55.29, H 5.04, OCH₃ 38.54.

0.25 g werden mit 0.3 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Methanol 3 Stdn. gekocht. Infolge eines Verlustes ließ sich nur eine geringe Menge einer Säure vom Schmp. 264° isolieren, die noch nicht ganz rein war. Der Schmelzpunkt und eine violette Eisenchloridreaktion ließen vermuten, daß 4-Oxy-5-methoxy-isophthalsäure vorlag. Der Methylester dieser Säure, deren Synthese aus Guajacoldialdehyd später beschrieben wird, gibt mit dem Präparat aus Lignin keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der vom Ton aufgesaugte Anteil dieser Esterfraktion wird mit Methanol extrahiert und mit 5 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Methanol 3 Stdn. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung werden neben einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten Phenols 0.8 g einer blaßgelben, in Wasser schwer löslichen Säure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Wasser und Eisessig bei 249° schmilzt. Sie erweist sich nach dem Mischschmelzpunkt als Isohemipinsäure. Aus dem Filtrat der Isohemipinsäure erhält man durch Extraktion

mit Äther 2.7 g eines braunen Öls, das nicht krystallisiert und auch keine krystallisierten Derivate liefert.

Aus Fraktion IV kann kein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

2) Aufarbeitung des ungelösten Anteils.

Die durch Ansäuern des ungelösten Anteils mit Salzsäure erhaltene Lösung wird im Vak. bei 30—40° auf ungefähr 1 l eingengt, wobei das ausgeschiedene Bariumchlorid mehrmals abgetrennt wird. Aus dieser Lösung können mit Äther 29 g eines Säuregemisches extrahiert werden. Dieses wird in wenig Wasser gelöst und zur Abtrennung der Oxalsäure heiß so lange mit Calciumacetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgt. Ausgeschieden 5.2 g Calciumoxalat = 4.5 g Oxalsäure. Das Filtrat wird im Vak. eingedampft und der zurückgebliebene Sirup, der sich nur zum Teil in Äther löst, mit einer äther. Diazomethan-Lösung übergossen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Ätherlösung wird filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert (Widmer-Spirale). Aus dem Rückstand erhält man durch mehrmalige Fraktionierung 4.7 g Malonsäuredimethylester, der durch Darstellung des Malonsäurehydrazids identifiziert wird. Der Rest dieses Anteils enthält noch 8 g an höhersiedenden Estern, aus welchen aber keine krystallisierten Verbindungen erhalten werden.

B) Oxydation von Vanillin mit Wasserstoffperoxyd.

1) Oxydation bei 90°/20 Stdn.: 50 g Vanillin werden mit 150 g Bariumcarbonat fein pulverisiert und in einem 3-l-Kolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, mit 750 ccm 20-proz. Wasserstoffperoxyd gerührt. Es tritt Erwärmung und Gasentwicklung ein, und die Mischung färbt sich rötlich und allmählich violett. Nach mehrstündigen Erhitzen auf 90° ist die Farbe gelbrot geworden, und nach 20 Stdn. ist sie nur noch hellgelb. Nun wird die Oxydation abgebrochen und heiß abgesaugt. Die Lösung enthält noch Wasserstoffperoxyd, welches durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert wird. Nach Absaugen des dabei ausgefallenen Bariumsulfats wird die Lösung im Vak. bei 30—40° auf 150 ccm eingengt, wobei reichliche Mengen Ameisen- und Essigsäure abdestillieren, und mit Äther extrahiert. Bei 5 Ansätzen schwankte die Ausbeute an extrahierbaren Säuren ohne ersichtlichen Grund zwischen 5 und 13 g. Der aus 5 Ansätzen gewonnene Säureextrakt, 36 g, wird mit einer äther. Diazomethan-Lösung übergossen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrnehmbar ist. Die entstandene Lösung wird filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert (Widmer-Aufsatz). Der Rückstand wird durch Vak.-Destillation zerlegt:

- | | | | |
|------------------|--------|------------------|--------|
| 1) Bis 50°/11 mm | 1.2 g, | 3) 74—85°/11 mm | 5.3 g, |
| 2) 50—74°/11 mm | 4.2 g, | 4) 85—100°/11 mm | 3.3 g. |

Durch weitere Destillation im Hochvak. lassen sich nur noch geringe Mengen destillierbarer Substanzen erhalten.

Fraktion 1 liefert bei der Verseifung eine Säure, aus welcher man durch Umsetzen mit *p*-Brom-phenacylbromid in geringer Menge den Bromphenacyl-ester der Glykolsäure erhält.

Fraktion 2 besteht aus Malonsäureester, welcher als Hydrazid identifiziert wird.

Fraktion 3 liefert nach der Verseifung mit Alkali nach der üblichen Aufarbeitung nur Bernsteinsäure.

Fraktion 4 läßt sich in 2 weitere Fraktionen vom Sdp.₁₁ 100—115° und 115—125° zerlegen. Durch Umsetzung der aus diesen Fraktionen erhältlichen Hydrazide mit Benzaldehyd bekommt man Tartronsäure-bis-benzalhydrazid und Äpfelsäure-bis-benzalhydrazid, wodurch die Fraktionen sich als Tartronsäure- bzw. Äpfelsäuredimethylester erweisen.

2) Oxydation bei 60°/20 Std.: 2 × 50 g Vanillin werden wie unter 1 bei 60° oxydiert. Nach Absaugen des unveränderten Bariumcarbonats wird das überschüssige Wasserstoffperoxyd mit Schwefeldioxyd reduziert und das ausgefallene Bariumsulfat abgetrennt. Das dunkelbraune Filtrat wird im Vak. eingengt und mit Äther extrahiert. Man erhält einen dunkelbraunen Extrakt, aus welchem nach Einengen ein gelbbrauner Stoff (1.2 g) kristallisiert. Nach dem Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol (Tierkohle) erhält man gelbe Nadeln. Schmp. 295° (Zers.).

7.433 mg Sbst.: 15.33 mg CO₂, 2.40 mg H₂O. - 3.721 mg Sbst.: 4.70 ccm *n*₅₀-Na₂S₂O₃.
C₁₁H₈O₆. Ber. C 55.97, H 3.38, OCH₃ 13.13. Gef. C 56.28, H 3.61, OCH₃ 13.06.

Nahezu unlöslich in kaltem Wasser. In Natriumbicarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung löslich und mit Säure wieder ausfällbar.

Acetylierung der gelben Säure: 0.25 g werden in 1 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 0.75 ccm Essigsäureanhydrid 1 Tag stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Blaßgelbgrüne Nadeln vom Schmp. 234° (Zers.), deren Lösung blaugrün fluoresciert. Durch Behandlung mit Alkali entsteht wieder das Ausgangsmaterial.

3.619 mg Sbst.: 7.47 mg CO₂, 1.25 mg H₂O. - 4.369 mg Sbst.: 4.81 ccm *n*₅₀-Na₂S₂O₃. - 5.932 mg Sbst.: 2.25 ccm *n*₁₀₀-NaOH.

C₁₃H₁₀O₇. Ber. C 56.12, H 3.63, CH₃CO 15.46, OCH₃ 11.16.
Gef. „ 56.29, „ 3.86, „ 15.98, „ 11.40.

Veresterung der gelben Säure: Eine Lösung von 0.5 g der gelben Säure in 5 ccm Methanol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 2-stdg. Kochen wird der Methylalkohol im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 214°, die sich mit Kaliumhydroxyd intensiv rot färben.

3.498 mg Sbst.: 8.27 ccm *n*₅₀-Na₂S₂O₃.
C₁₂H₁₀O₆. Ber. OCH₃ 24.80. Gef. OCH₃ 24.46.

Zum Filtrat der gelben Säure wird Diazomethan-Lösung gegeben, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert:

Fraktion 1: Bis 55°/11 mm: 0.6 g, enthält Glykolsäuremethylester.
Fraktion 2: 55—72°/11 mm: 3.5 g, Malonsäureester.
Fraktion 3: 72—95°/11 mm: 8.4 g, Bernsteinsäureester.
Fraktion 4: 95—112°/11 mm: 0.9 g, Tartronsäureester.
Fraktion 5: 112—130°/11 mm: 2.9 g, Äpfelsäureester.
Fraktion 6: Bis 100°/0.01 mm: 1.3 g, liefert kein kristallisiertes Derivat.

Fraktion 7: 100—175°/0.01 mm: 4.1 g, liefert nach der Verseifung eine kleine Menge einer Säure vom Schmp. 188—189°, die mit der früher beim Ligninabbau beschriebenen stickstoffhaltigen Säure identisch ist. Sonst ist aus dieser Fraktion kein kristallisiertes Produkt zu isolieren.

3) Oxydation bei 60°/10 Stdn.: 2 × 50 g Vanillin werden, wie unter 2 beschrieben, 10 Stdn. oxydiert und entsprechend aufgearbeitet. Ausb. an gelber Säure 4%. Das Filtrat wird ebenfalls verestert und im Vak. destilliert:

Fraktion 1: Bis 55°/11 mm: 1.8 g, enthält Glykolsäureester.
 Fraktion 2: 55—72°/11 mm: 3.4 g, Malonsäureester.
 Fraktion 3: 72—95°/11 mm: 15.5 g, Bernsteinsäureester.
 Fraktion 4: 95—112°/11 mm: 0.7 g, Tartronsäureester.
 Fraktion 5: 112—128°/11 mm: 1.8 g, Äpfelsäureester.
 Fraktion 6: Bis 125°/0.01 mm: 1.3 g, liefert kein kristallisiertes Derivat.

Aus dem Destillationsrückstand kann durch Steigerung der Badtemperatur auf ungefähr 200°/0.01 mm noch ein zähes Öl abdestilliert werden, das mit gelben Krystallen durchsetzt ist. Diese schmelzen, auf Ton abgepreßt, nach Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 142°. Durch Auflösen in verd. Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure erhält man diese Substanz völlig farblos. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol schmilzt sie immer noch nicht ganz scharf bei 143°. Der Analyse nach scheint sie noch nicht einheitlich zu sein.

3.403, 3.562 mg Sbst.: 6.85, 7.19 mg CO₂, 1.80, 1.93 mg H₂O. --- 2.552 mg Sbst.: 7.71 ccm n_D²⁰-Na₂S₂O₃. — 0.406 mg Sbst. in 5.775 mg Campher: Δ = 13.8°.

C ₉ H ₁₂ O ₅ .	Ber. C	53.99,	H	6.05,	OCH ₃	30.97,	Mol.-Gew.	200.
	Gef. „	54.90, 55.05,	„	5.92, 6.06,	„	31.27,	„	201.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

C) Oxydation von Vanillinsäure mit Wasserstoffperoxyd.

2 × 50 g Vanillinsäure werden, wie bei der Oxydation des Vanillins beschrieben, mit 150 g Bariumcarbonat und 750 ccm 20-proz. Wasserstoffperoxyd 20 Stdn. bei 90° gerührt. Die gelbbraune Lösung wird heiß abgesaugt und sofort Schwefeldioxyd eingeleitet, bis kein Wasserstoffperoxyd mehr nachzuweisen ist. Das ausgefallene Bariumsulfat wird heiß abgesaugt und das Filtrat abgekühlt. Dabei scheiden sich aus den beiden vereinigten Ansätzen 19 g unveränderte Vanillinsäure ab, welche nach einigem Stehenlassen abgesaugt werden. Das Filtrat wird im Vak. auf ungefähr 500 ccm eingeeengt und mit Äther extrahiert. Man erhält 25 g eines gelbbraunen Extrakts, der in sehr geringer Menge die früher beschriebene gelbe Säure enthält. Er wird mit Diazomethan verestert, die Ester werden im Vak. fraktioniert und wie oben beschrieben identifiziert:

Fraktion 1: Bis 55°/11 mm: 0.2 g, nicht näher untersucht.
 Fraktion 2: 55—73°/11 mm: 1.9 g, Malonsäureester.
 Fraktion 3: 73—95°/11 mm: 3.7 g, Bernsteinsäureester.
 Fraktion 4: 95—115°/11 mm: 1.0 g, Tartronsäureester.
 Fraktion 5: 115—130°/11 mm: 1.8 g, Äpfelsäureester.
 Fraktion 6: Bis 100°/0.01 mm: 1.2 g.
 Fraktion 7: 100—135°/0.01 mm: 5.1 g.

Fraktion 6 krystallisiert nicht und liefert bei der Verseifung keine krystallisierte Säure. 0.6 g werden mit 0.6 ccm Hydrazinhydrat 1 Stde. gekocht. Nach Zugabe von absol. Alkohol scheidet sich ein mit wenig Kryställchen durchsetztes Öl ab, das 2-mal mit frischem Alkohol verrieben wird. Es löst sich gut in verd. Alkohol und wird in diesem Lösungsmittel mit Benzaldehyd umgesetzt, wobei sich eine krystallisierte Benzalverbindung ausscheidet. Diese erhält man nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 217° (Zers.). Der Analyse nach scheint die Substanz noch nicht einheitlich zu sein.

3.641 mg Sbst.: 7.95 mg CO₂, 1.85 mg H₂O. -- 3.009 mg Sbst.: 0.398 ccm N (25°, 761 mm).

C₂₀H₂₂O₅N₄. Ber. C 60.30, H 5.56, N 14.07. Gef. C 59.55, H 5.68, N 15.17.

Aus dem von dem öligen Hydrazid abgegossenen Alkohol krystallisiert nach langem Stehenlassen noch ein Hydrazid vom Schmp. 196° (Zers.), das aber nicht rein zu erhalten ist.

Fraktion 7 liefert bei der Verseifung in geringer Menge die schon früher erwähnte stickstoffhaltige Säure vom Schmp. 188—189°. Sonst kann keine krystallisierte Substanz aus dieser Fraktion erhalten werden.

α-Oxy-glutarsäurehydrazid (VI).

1 g *d,l*-α-Oxy-glutarsäurediäthylester wird in 3 ccm absol. Alkohol mit 1 ccm Hydrazinhydrat 1 Stde. gekocht. Es scheiden sich rasch Krystalle ab, die nach dem Abkühlen abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen werden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dünne Blättchen, die bei 149—150° schmelzen.

3.530 mg Sbst.: 4.44 mg CO₂, 2.23 mg H₂O. -- 1.509 mg Sbst.: 4.05 ccm N (19°, 764 mm).

C₅H₁₂O₃N₄. Ber. C 34.08, H 6.87, N 31.86. Gef. C 34.30, H 7.07, N 31.54.

Synthese der 4-Oxy-5-methoxy-isophthalsäure (XI).

4-Acetoxy-5-methoxy-isophthaldialdehyd: Zu einer Lösung von 18 g Guajacoldialdehyd¹⁶⁾ in 25 ccm Pyridin gibt man 22 g Essigsäureanhydrid und läßt diese Mischung, welche bald zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, einen Tag stehen. Nach dieser Zeit werden die Krystalle nach Zugabe von Wasser abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausb. nahezu quantitativ. Der Stoff ist fast farblos und kann ohne Reinigung weiter verarbeitet werden. Zur Analyse wird eine Probe aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Rhomben, die bei 143—144° schmelzen.

3.446 mg Sbst.: 7.53 mg CO₂, 1.42 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₅. Ber. C 59.46, H 4.54. Gef. C 59.59, H 4.61.

4-Acetoxy-5-methoxy-isophthalsäure: In eine mit Eis gekühlte Lösung von 12.8 g Acetylguajacoldialdehyd in 250 ccm Aceton und 100 ccm Wasser werden im Verlauf von 3 Stdn. 37 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat unter lebhaftem Rühren in kleinen Anteilen zugegeben, wobei man die Temperatur nicht über 10° steigen läßt. Das ausgeschiedene Mangandioxyd wird abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen. Die im Vak. stark eingeeengte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, wobei die Hauptmenge der Säure völlig farblos ausfällt. Der Rest kann mit Äther extrahiert werden. Ausb. 6.9 g (47% d. Th.). Das Rohprodukt ist schon sehr rein und kann sofort weiterverarbeitet werden. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 186—187°.

3.535 mg Sbst.: 6.73 mg CO₂, 1.23 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₇. Ber. C 51.97, H 3.97. Gef. C 51.92, H 3.89.

4-Oxy-5-methoxy-isophthalsäure: Eine Lösung von 2 g der beschriebenen Säure in 15 ccm 10-proz. Natronlauge wird auf dem Wasserbad 1½ Stdn. erhitzt. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung mit Salzsäure fällt die Säure völlig farblos aus. Farblose Nadeln aus Wasser vom Schmp. 276° (Zers.).

+ 223 mg Sbst.: 5.91 ccm n₅₀-Na₂S₂O₃.

C₉H₈O₆. Ber. OCH₃ 14.62. Gef. OCH₃ 14.47.

D) Abbau von Lignin mit Ozon.

1) Ozonisierung von Salzsäurelignin: In eine Suspension von 15 g getrocknetem, fein gemahlenem Salzsäurelignin in 400 ccm trockenem Essigester wird 5- bis 6-proz. Ozon eingeleitet. Als Ozonisiergefäß dient ein zylindrisches Gefäß von 38 cm Länge und 5 cm Durchmesser, in welches das Ozon von unten durch eine eingeschmolzene Glasfritte des gleichen Durchmessers eintritt. Während der Ozonisierung wird durch einen dicht über der Fritte befindlichen, gut wirkenden Rührer verhindert, daß sich Lignin auf der Fritte absetzt. Nach Einleiten von 175 l ozonisiertem Sauerstoff im Verlauf von 20 Stdn. wird die Ozonisierung abgebrochen und die Essigesterlösung vom Ungelösten (1–4 g bei verschiedenen Ansätzen) abgetrennt. Dieses enthält außer anscheinend nur wenig abgebautem Lignin noch einen farblosen, in Wasser leicht löslichen, nicht näher untersuchten Stoff. Die Essigesterlösung wird im Vak. bei 20° etwas eingengt und dann mit einem Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert, wobei durchschnittlich 900 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme oxydiert die Essigesterlösung aber immer noch Jodkaliumlösung, obwohl auch nach Erneuerung des Katalysators nichts mehr aufgenommen wird. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wird bei 20° im Vak. bis zur Sirupkonsistenz eingengt und nun mit 300 ccm absol. Äther versetzt. Nach gutem Durchreiben des Sirups mit Äther verwandelt er sich in eine hellgelbe flockige Masse, welche abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Die Menge dieser „amorphen Substanz“ schwankt bei mehreren Ansätzen zwischen 4.5 und 6 g. Da sie noch Peroxydreaktion zeigt, wird sie in wenig Aceton gelöst und durch Eingießen der Acetonlösung in viel absol. Äther wieder gefällt. Nach 2-maligem Umfällen ist die Peroxydreaktion verschwunden. Dieser Stoff ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, in Äthern und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Bicarbonatlösung wird zersetzt. Fehlingsche Lösung wird schon bei geringer Erwärmung reduziert. Die Analysen dieses Produkts stimmen bei verschiedenen Ansätzen nicht überein, ohne daß dafür ein Grund angegeben werden kann. Allerdings muß man berücksichtigen, daß dieser Stoff hygroskopisch ist und infolge ihres niedrigen Zersetzungspunkts (80–90°) nur bei 35° in der Pistole getrocknet werden kann. Die durchschnittliche Zusammensetzung dieses Produkts ist: 43% C, 4.5% H, 6.5% OCH₃.

Sämtliche Versuche zur Darstellung von Salzen aus diesem Produkt schlugen fehl, da es sich bei längerer Berührung mit Wasser oder bei geringer Erwärmung unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Beim Versuch, es in Pyridin mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, tritt sofort Schwärzung mit völliger Verharzung ein. Die Methylierung mit Natronlauge und Dimethylsulfat führt ebensowenig zu einem brauchbaren Produkt wie die Methylierung mit Jodmethan und Natrium in flüssigem Ammoniak. Bei wiederholter Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethan erhält man aus dem amorphen Produkt mit 25% Ausbeute ein in Wasser und Äther unlösliches, gelbliches Methylprodukt mit einem Methoxyl-Gehalt von 27%. Irgendein destillierbares Methylprodukt läßt sich nicht isolieren. Mit Carbonylreagenzien, wie Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Nitrophenylhydrazin, entstehen Fällungen, aus welchen aber kein kristallisiertes Derivat isoliert werden kann. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 150° liefert außer etwas Essigsäure keine einheitlichen Produkte. Völlig

erfolglos ist die Destillation mit Zinkstaub. Oxydationsversuche mit Bleitetraacetat, Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid liefern als isolierbares Produkt nur Oxalsäure. Eine Oxydation mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali ergibt keine Spur Vanillin. Etwas aussichtsreicher erscheint eine Oxydation mit Salpetersäure.

Oxydation der „amorphen Substanz“ mit Salpetersäure: 5.8 g werden mit 24 g Salpetersäure (1:1) 16 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abdestillieren der Salpetersäure im Vak. bleibt ein Öl, aus welchem Oxalsäure auskrystallisiert. Nach Absaugen der Oxalsäure wird es in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nach Absaugen des überschüssigen Calciumcarbonats, dem noch Calciumoxalat beigemischt ist, enthält das Filtrat ein Gemisch von Calciumsalzen, die sich aus der eingengten Lösung mit Alkohol ausfällen lassen (2.4 g). Trotz wiederholten Umfällens kommt man aber nicht zu einheitlichen Verbindungen. Setzt man das Gemisch der Calciumsalze mit Silbernitrat um, so erhält man in guter Ausbeute schwer lösliche Silbersalze. Diese lassen sich mit Jodmethan umsetzen, doch sind die entstehenden Ester nicht destillierbar. Werden sie noch mehrmals mit Silberoxyd und Jodmethan nachbehandelt, so erhält man geringe Mengen destillierbarer Ester, ohne daß es gelingt, daraus einheitliche Fraktionen abzutrennen. Vielleicht führt eine Reduktion der Calciumsalze mit Jodwasserstoff und Phosphor besser zum Ziel.

Die von der „amorphen Substanz“ abgetrennte Ätherlösung enthält erhebliche Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Letztere wird nach Abdestillieren des Äthers und Aufnehmen des Rückstands in Wasser mit Calciumacetat ausgefällt. Wird das Filtrat mit Äther extrahiert, so erhält man ein Säuregemisch, welches der Vak.-Destillation unterworfen wird. Nachdem Ameisensäure und Essigsäure überdestilliert sind, geht bei 90°/0.2 mm noch eine kleine Menge eines dicken Sirups über, der nach längerem Stehenlassen teilweise krystallisiert. Er wird als Acetylglykolsäure identifiziert.

Acetylglykolsäure-*p*-brom-phenacyl ester: 0.3 g des Destillats werden mit 0.13 g Soda neutralisiert und mit 0.7 g *p*-Brom-phenacylbromid in 7 ccm 66-proz. Alkohol 1 Stde. gekocht. Nach Abkühlen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und durch abwechselndes Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und Benzol gereinigt. Aus Benzol erhält man quadratische Blättchen vom Schmp. 107—108°.

3.861 mg Sbst.: 6.468 mg CO₂, 1.23 mg H₂O.

C₁₂H₁₁O₅Br. Ber. C 45.73, H 3.52. Gef. C 45.69, H 3.56.

Mit synthetischem Phenacyl ester gibt dieses Präparat keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

2) Ozonisierung von Methylignin: Methylignin wird genau ozonisiert, wie beim Salzsäureignin schon beschrieben, doch genügen hier schon 90—100 l ozonisierter Sauerstoff, um 15 g Methylignin in Lösung zu bringen. Die Menge der ungelösten Substanz schwankt zwischen 1 und 4 g. Die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung des Methylignin-ozonids beträgt durchschnittlich 600 ccm. Nach der gleichen Aufarbeitung wie beim Salzsäureignin erhält man eine amorphe Fällung, die aber einen höheren Kohlenstoffgehalt und höheren Methoxyl-Gehalt aufweist. Die durchschnittliche Zusammensetzung dieses Produktes ist: 49% C, 4.7% H, 20.3% OCH₃. Die Bearbeitung dieses Produktes führte auch nicht zu krystallisierten Verbindungen.

3) Ozonisierung von Vanillin: In eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 8 g Vanillin in 200 ccm Essigester werden im Verlauf von 20 Stdn. 150 l 4-proz. Ozon eingeleitet. Die erhaltene gelbgrüne Lösung wird mit Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert. Im Verlauf von 12 Stdn. werden 400 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung, die immer noch Peroxyde enthält, wird im Vak. vorsichtig eingedampft. Bei Zugabe von absol. Äther zu dem Rückstand wird keine Fällung erhalten.