

KARL FREUDENBERG, JOHN M. HARKIN
und HANS-KARSTEN WERNER *)

Das Vorkommen von Benzylarylthern im Lignin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut
für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Eingegangen am 5. August 1963)

Lignin nach BJÖRKMAN wurde mit Methanol/Chlorwasserstoff und mit wäßrigem Schwefeldioxyd behandelt. Dabei vermehren sich die titrimetrisch ermittelten Phenolgruppen. Entsprechende Versuche wurden ausgeführt mit Modellsubstanzen und den als Zwischenprodukte der Ligninbildung erkannten β - γ -Diarylthern des Guajacylglycerins. Etwa jede achte bis zehnte Einheit des Coniferenlignins besteht aus Guajacylglycerin, das am γ -Hydroxyl mit Arylgruppen veräthert ist. Die γ -Arylther entstehen bei der Addition von Phenolen an Chinonmethide und bei der Polymerisation der Chinonmethide.

Unter den zahlreichen Bausteinen des Lignins, die bei der partiellen Dehydrierung des Coniferylalkohols gefaßt werden können, befindet sich der Guajacylglycerin- β - γ -bis-coniferylther I, der durch Addition von Coniferylalkohol an das zunächst gebildete Chinonmethid V zustande kommt¹⁾. I ist ein trimeres Dehydrierungsprodukt des Coniferylalkohols. Daneben wurde ein tetrameres Produkt II festgestellt¹⁾, das durch Addition des Dehydro-diconiferylalkohols an das Chinonmethid V entsteht. Neuerdings konnte ein hexamerer Zwischenprodukt der Ligninbildung von dem gleichen Typus isoliert werden²⁾, das sich bildet, wenn sich das Chinonmethid V an den tetrameren Baustein II anlagert. Diese β - γ -Diarylther des Guajacylglycerins spielen beim Wachstum des Lignins deshalb eine erhebliche Rolle, weil sie imstande sind, mehrgliedrige Bauelemente des Lignins zu großen Aggregaten zusammenzufügen. Verbindungen wie I und II sind ihrerseits Phenole, die auf verschiedene Weise in das Gebäude des Lignins eingefügt werden können. Daher kommt dem Guajacylglycerin auch als Verzweigungsglied Bedeutung zu.

Als *p*-Hydroxybenzyl-arylther sind I und II sehr reaktionsfähig. Wenn I oder II nach H. BROCKMANN und G. MEYER mit Colaminnatrium in Äthylendiamin titriert werden, so wird außer der zunächst vorhandenen Phenolgruppe eine zweite angezeigt³⁾, weil die γ -Aryltherbindung bei der Titration umgeäthert wird, wenn, wie bei I und II, eine *p*-Hydroxy-Gruppe vorhanden ist. Bei dem erwähnten Hexameren treten sogar wegen des Abbaus bei der Titration 3 Phenolgruppen auf. Wird die Phenolgruppe von I oder II mit Diazomethan methyliert, so ist mit Colaminnatrium in Äthylendiamin

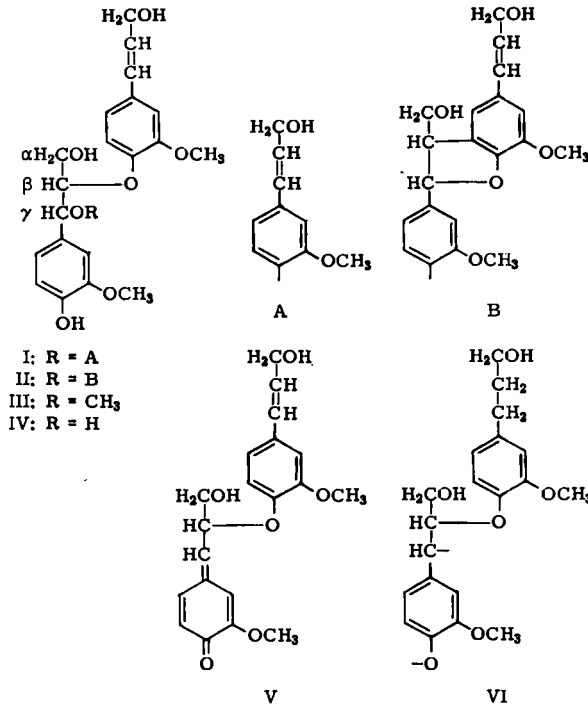
*) Der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR HOLZFORSCHUNG danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

1) K. FREUDENBERG und M. FRIEDMANN, Chem. Ber. 93, 2138 [1960].

2) K. FREUDENBERG und H. TAUSEND, unveröffentlicht.

3) K. FREUDENBERG, J. M. HARKIN und H.-K. WERNER, Naturwissenschaften 50, 476 [1963]; K. FREUDENBERG, Brennstoff-Chemie 44, 328 [1963].

keine Phenolgruppe mehr feststellbar. Der Benzylaryläther ist jetzt gegen Colaminatrium stabil. Läßt man dagegen nach der Behandlung von I oder II mit Diazomethan Methanol/Chlorwasserstoff einwirken, so wird Phenol freigesetzt.



Die *p*-Hydroxybenzyl-aryläther (z. B. Guajacylglycerin- γ -aryläther) lassen sich auf diesem Wege von den *p*-Alkoxybenzyl-aryläthern unterscheiden. Die Alkylierung besteht in den meisten Fällen in der Verätherung der Phenolgruppe mit dem β -ständigen Carbinol des Guajacylglycerins.

Fichtenlignin nach BJÖRKMAN verhält sich entsprechend. Wir haben früher gefunden, daß es pro Einheit 0.32 Äquivv. Colaminatrium verbraucht. Diesen Wert finden wir auch jetzt an alten oder zu scharf getrockneten Präparaten, die sich im Äthylendiamin nicht ganz lösen, vermutlich weil sich zusätzliche Wasserstoffbrücken ausgebildet haben. Wenn man bei der Trocknung der Präparate im guten Vakuum 55° nicht überschreitet, so bleiben sie löslich. Sie enthalten zwar noch einige Prozente Wasser, aber es stört die Titration nicht. Jetzt wird pro Einheit 0.38 Phenol gefunden. Diese Zahl enthält sämtliche Phenolgruppen des Lignins und die bei der Titration freiwerdenden Phenolgruppen der *p*-Hydroxybenzyl-aryläther. Diazomethan bringt am Lignin den Verbrauch von Colaminatrium zum Verschwinden. Mit Methanol/Chlorwasserstoff wird aus diesem Methylignin 0.10–0.12 Phenol pro Einheit freigelegt. Diese Zahl gibt die Summe der *p*-Alkoxy- und der ursprünglichen, jetzt methylierten *p*-Hydroxybenzyl-aryläther an.

Nach N. HARTLER, P. RÖNSTRÖM und L. STOCKMAN⁴⁾ kann in einer erwärmten wäßrigen Lösung von SO₂ der größte Teil des Lignins in lösliche Sulfonsäure verwandelt werden. Beim Lignin nach BJÖRKMAN ist die Lösung vollständig, wenn Dioxan zugesetzt wird. Dabei vermehren sich die Phenolgruppen um 0.06–0.09 pro Einheit. Dieser Betrag entspricht den *p*-Alkoxybenzyl-arylätthern. Dasselbe gilt für die Lignin-thioglykolsäure. Wird mit Diazomethan methyliertes Lignin nach BJÖRKMAN auf dieselbe Weise sulfitiert, so löst es sich trotz eingetretener Sulfonsäuregruppen und freigesetzter Phenolhydroxyle schwer. Die Titration dieses Präparates ergibt 0.10–0.13 Phenol und entspricht der Summe der ursprünglich freien und blockierten Benzylaryläther. Demnach bildet jede 8. bis 10. Einheit einen γ -Aryläther.

Folgende Meßwerte liegen vor:

<i>Phenol</i> + <i>p</i> -Hydroxybenzyl-aryläther (unbehandeltes Lignin)	0.38
<i>p</i> -Hydroxybenzyl-aryläther + <i>p</i> -Alkoxybenzyl-aryläther (methyliertes Lignin mit methanol. HCl gespalten)	0.10–0.12
<i>p</i> -Hydroxybenzyl-aryläther + <i>p</i> -Alkoxybenzyl-aryläther (methyliertes Lignin sulfitiert)	0.10–0.13
<i>Phenol</i> + <i>p</i> -Hydroxybenzyl-aryläther + <i>p</i> -Alkoxybenzyl-aryläther (unbehandeltes Lignin sulfitiert)	0.44–0.47
Hieraus errechnen sich folgende Werte:	
<i>p</i> -Alkoxybenzyl-aryläther (0.46–0.47 minus 0.38)	0.06–0.09
<i>p</i> -Hydroxybenzyl-aryläther (0.10–0.13 minus 0.06–0.09)	0.01–0.07
	Mittelwert 0.04
<i>Phenol</i> (0.38 minus 0.04)	ungefähr 0.34

Damit stimmt der Wert für freies Phenol (0.31–0.35) überein, der nach dem Verfahren mit Perjodsäure⁵⁾ (S. 912 und 918) festgestellt wurde.

Eine genaue Bestimmung des Verhältnisses der *p*-Hydroxybenzyl-aryläther zu den *p*-Alkoxybenzyl-arylätthern ist aus obigen Zahlen noch nicht möglich, doch läßt es sich etwa auf 1:2 bis 1:3 schätzen. Wir betonen, daß die Zahlen schon in der zweiten Dezimale unscharf sind.

Cyclisch gebundener *p*-Hydroxybenzyl-aryläther, wie er im Dehydro-diconiferylalkohol vorkommt, wird unter den von uns gewählten Bedingungen weder bei der Titration noch mit methanolischer Salzsäure, noch mit SO₂ gespalten. Daß er unter den Bedingungen der technischen Sulfitkochung angegriffen wird, ist aus Modellversuchen anzunehmen⁶⁾.

Bei unseren Versuchen haben wir Wert darauf gelegt, daß bei der Titration nach der Behandlung mit Methanol/HCl, mit Diazomethan oder mit SO₂ das *gesamte* Ausgangsmaterial ohne Fraktionierung erfaßt wird. Der Zuwachs an Phenolgruppen wird bei allen Präparaten durch die Verschiebung der UV-Absorption bei der Zugabe von OH-Ion bestätigt ($\Delta\epsilon$ -Verfahren).

⁴⁾ Svensk Papperstidn. **64**, 694 [1961].

⁵⁾ E. ADLER, S. HERNSTAM und J. WALLDÉN, Svensk Papperstidn. **61**, 641 [1958].

⁶⁾ K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 500 [1937]; K. FREUDENBERG, Papierfabrikant/Cellulosechemie **36**, 34 [1938]; H. RICHTZENHAIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 2152 [1939].

Durch Perjodsäure wird aus freien Guajacylresten Methanol abgespalten und *o*-Chinon gebildet. E. ADLER, S. HERNESTAM und J. WALLDÉN⁵⁾ benutzen diese Reaktion, um Phenolhydroxyl, dem Methoxyl benachbart ist, im Lignin nachzuweisen. Sie bestimmen entweder das freigesetzte Methanol oder — auf optischem Wege — das *o*-Chinon. Das erstere Verfahren kann nicht angewendet werden, wenn das Lignin vorher mit Methanol/Chlorwasserstoff behandelt ist, weil sich Benzyl- und Cinnamylmethyläther bilden, durch deren Spaltung freies Phenolhydroxyl vorgetäuscht würde. Wir haben deshalb Modellsubstanzen und Lignin mit *Äthanol*/Chlorwasserstoff umgesetzt und konnten nun über das Methanol, das durch Perjodsäure freigesetzt wird, die Phenolgruppe bestimmen. Am Lignin nach BJÖRKMAN wurde auf diese Weise nach der Umsetzung 0.52 ± 0.06 Phenol gefunden, während nach unseren obigen Feststellungen 0.44–0.47 erwartet werden sollten.

Vor kurzem haben wir eine Studie über die Chinonmethide veröffentlicht⁷⁾. Nachdem wir die Bedingungen ihrer Polymerisation und das Verhalten der Polymerisate kennengelernt haben, halten wir es für möglich, daß solche Polymere niederen Polymerisationsgrades in das Lignin eingebaut sind. Das eingangs erwähnte hexamere Dehydrierungsprodukt des Coniferylalkohols enthält das Dimere des Chinonmethids V. Versuche, das Chinonmethid V aus dem isolierten Guajacylglycerin- β -coniferyläther IV herzustellen, sind mißlungen. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff und darauf mit wasserfreiem Natriumcarbonat tritt das gewünschte Chinonmethid zwar auf, aber stets im Gemisch mit anderen Produkten. Mit Methanol gibt das Gemisch zum Teil den erwarteten rotkuppelnden γ -Methyläther III⁸⁾, zum Teil den Dimethyläther (in dem auch die Zimtalkoholgruppe veräthert ist)⁸⁾ und obendrein einen gelbkuppelnden Monomethyläther, der ohne Zweifel der Methyläther der Cinnamylgruppe von IV ist. Das mit anderen Produkten vermischte Chinonmethid liefert zwar Polymerisate, aber sie sind nicht einheitlich.

Ein dem Chinonmethid V nahestehendes Produkt wird erhalten, wenn man die Doppelbindung des Guajacylglycerin- β -coniferyläthers IV hydriert und das ölige Produkt nunmehr in der gewohnten Weise über das Chlorid in das Chinonmethid verwandelt. Dieses entfärbt sich mit Methanol unter Bildung des entsprechenden Methyläthers (Hydrierungsprodukt von III)⁸⁾. Mit Pyridin liefert dieses Chinonmethid ein Polymerisat VI, das aus Methylenchlorid mit Petroläther als amorphes Pulver gefällt werden kann. Im Chromatogramm bleibt es als rotkuppelnder Fleck am Startpunkt. Chlorwasserstoff spaltet es auf, mit Natriumcarbonat gibt die Lösung des entstandenen Chlorids erneut die Gelbfärbung des Chinonmethids. Mit Methanol/Chlorwasserstoff (0.5%) wird das Polymerisat zum Hydrierungsprodukt des Methyläthers III⁸⁾ aufgespalten. Wie alle hydrierten Zimtalkohole zeigt diese Substanz in Gemisch I⁹⁾ einen um ein Geringes größeren R_F -Wert als die nicht hydrierte Substanz. Das Polymerisat VI verhält sich bei der Phenolgruppentitration wie die Substanzen III und IV.

7) K. FREUDENBERG und H.-K. WERNER, Chem. Ber. 97, 579 [1964].

8) K. FREUDENBERG und G. GRION, Chem. Ber. 92, 1355 [1959].

9) K. FREUDENBERG und B. LEHMANN, Chem. Ber. 93, 1354 [1960].

Wie erwähnt, geben sich bei der Titration die *p*-Hydroxybenzyl-arylther unmittelbar durch einen Mehrgehalt an Phenolhydroxyl zu erkennen, während ihre *p*-Alkylther vorher aufgespalten werden müssen. Durch die Bestimmung des Methanols der Guajacylreste mit Perjodat sowie der Abhängigkeit der UV-Absorption vom pH-Wert ($\Delta\epsilon$) wurden die Ergebnisse bestätigt. Der Effekt ist beim Lignin nicht groß und es ist leicht zu erklären, daß er übersehen wird, wenn es durch irgendwelche Umstände während der Reaktion zu Fraktionierungen kommt oder Verfahren angewendet werden, die nicht durch Titration kontrolliert sind. Vielleicht ist dem zuzuschreiben, daß der Effekt bei früheren Versuchen nicht in Erscheinung getreten ist und daher Zweifel an Benzyl-arylthern im Lignin ausgesprochen wurden^{5,10-15}).

Wenn auch im Lignin nur jede achte bis zehnte Einheit einen nicht cyclischen Benzylarylther bildet, so ist zu bedenken, daß an einer solchen Gruppierung wie in Substanz I mindestens 3 Einheiten beteiligt sind. Das sind 30% aller Lignineinheiten. Diese Bindungsart spielt daher eine wesentliche Rolle im Gefüge des Lignins.

In der bis dahin geltenden Annahme, daß bei der Ätherspaltung im Lignin keine zusätzlichen Phenolgruppen auftreten, haben wir nach nichtcyclischen Guajacylglycerin- γ -alkylthern gesucht. Das geschah z. B. durch Zusatz von radioaktivem 3,4-Dimethoxy-zimtalkohol zu Dehydrierungsansätzen des Coniferylalkohols¹⁶). Wir mußten uns davon überzeugen, daß unter den Bedingungen der Ligninsynthese solche Zimtalkohole nicht mit den zwischendurch gebildeten Chinonmethiden reagieren und auch nicht anderswie eingebaut werden. Aber unter den Bausteinen des Lignins gibt es verschiedene mit gesättigten primären Alkoholgruppen. Solche finden sich im Dehydro-diconiferylalkohol und im Guajacylglycerin- β -coniferylther IV. Wir haben deshalb die Phenolgruppe des Dehydro-diconiferylalkohols mit radioaktivem Diazomethan methyliert. Der kristalline Methylther wurde Dehydrierungsansätzen beigefügt. Aber sein Einbau konnte gleichfalls nicht beobachtet werden. Heute wissen wir, daß die nicht aciden Alkohole, darunter Äthanol und Zimtalkohole, nur in Gegenwart von sauren Katalysatoren mit Chinonmethiden genügend schnell zur Reaktion zu bringen sind. Ohne Säure lagern die Chinonmethide die stärker aciden Hydroxyle (Phenole, Zucker, Wasser und, wenn vorhanden, Methanol) an. Der Zellsaft scheint nicht sauer genug zu sein, aber es ist durchaus möglich, daß in der Zellwand Bereiche größerer Wasserstoffionen-Konzentration auftreten und dort eine solche Reaktion vonstatten geht. Sie ist daher möglich, aber am natürlichen oder künstlichen Lignin noch nicht beobachtet worden.

Soweit Messungen vorliegen, verhalten sich die künstlichen Dehydrierungspolymerisate (DHP) bei den hier geschilderten Reaktionen wie das Coniferenlignin.

10) G. AULIN-ERDTMAN, Svensk Papperstidn. 57, 745 [1954].

11) J. GIERER und B. ALFREDSON, Acta chem. scand. 11, 1520 [1957].

12) E. ADLER und J. GIERER in: E. TREIBER, Chemie der Pflanzenzellwand, S. 446 (und zwar S. 471), Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

13) E. ADLER, Paperi ja Puu 43, 634 [1961].

14) J. TÖRNQUIST, Paperi ja Puu 43, 671 [1961].

15) J. MARTON und E. ADLER, Tappi 46, 92 [1963].

16) K. FREUDENBERG und W. FUCHS, Chem. Ber. 87, 1824 [1954].

Schon vor Jahrzehnten wurde beobachtet^{17,18)}, daß bei Umsetzungen mit oxydierenden Mitteln wie Brom, Salpetersäure usw. das Lignin mit großer Geschwindigkeit bis zu $\frac{1}{3}$ seines Methoxylgehalts verliert. Ohne Zweifel hängt diese Erscheinung mit der Tatsache zusammen, daß ungefähr jede dritte Einheit ein freies Phenolhydroxyl besitzt, dem eine Methoxygruppe benachbart ist. Das Methoxyl wird bei der Bildung orthochinoider Reaktionsprodukte aufgespalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Potentiometrische Titration der Phenole

M. L. MOSS, J. H. ELLIOTT und R. T. HALL¹⁹⁾ haben ein Verfahren zur Titration der Phenole im Makromaßstabe in Äthylendiamin mit Natriumcolaminat beschrieben²⁰⁾. Diese Titration wurde von H. BROCKMANN und E. MEYER als Mikroverfahren ausgebildet²¹⁾. Bei genauer Einhaltung ihrer Vorschrift gibt das Verfahren gute Ergebnisse. Dennoch ist es zweckmäßig, eine Anzahl von Erfahrungen zu schildern, die wir gemacht haben, insbesondere, als wir das Verfahren im Halbmikromaßstab anwandten (0.2--0.5 mMol pro Phenolgruppe).

Technisches wasserfreies Äthylendiamin (Sdp. 118°) wurde mehrmals in reinem Stickstoff über Natrium destilliert, bis sich kein Niederschlag mehr bildete und das Natrium mit schwach blauer Farbe blank blieb. Wasserfreies Äthanolamin (Colamin, Sdp. 172°) wurde nach K. FREUDENBERG und K. DALL²²⁾, jedoch unter Stickstoff, destilliert. Die Schläffe werden mit Teflonmanschetten überzogen, Schmiermittel sind unzulässig. Schutzrohre mit Calciumchlorid/Natronkalk verhindern das Eindringen von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure.

Das Natrium wird unter Xylol geschmolzen und in kaltes Xylol gegossen, das sich in einer Porzellanschale befindet. Etwa 1.3 g der blanken Kügelchen werden xylol-feucht gewogen, rasch mit Äthanol und Colamin gewaschen und in einen trocknen 1-/1-Rundkolben gebracht, der mit reinem Stickstoff gefüllt ist und 20 ccm gekühltes Colamin enthält. Der Kolben wird mit einem Schutzrohr verschlossen und im Dunkeln bei 5° aufbewahrt. Das Natrium ist nach 24 Stdn. gelöst. Wenn dabei zuviel Wärme auftritt oder die Lösung dem Licht ausgesetzt ist, wird sie unbrauchbar. In die Lösung wird nach Entfernen eines größeren Vorlaufs etwa 1 l trockenes Äthylendiamin destilliert, wobei helles Licht abgeschirmt werden muß. Der Kolben wird mit einem Normschliff-Stopfen aus Polyäthylen verschlossen und umgeschüttelt. Wenn ein Niederschlag ausfällt, ist die Lösung für die Titration unbrauchbar. In solchen Fällen kann das Äthylendiamin durch Destillation über Natrium zurückgewonnen werden. Die klare Lösung wird schon bei Handwärme gelb, sie entfärbt sich aber beim Erkalten, falls kein Licht hinzutritt. Bleibt sie gelb, so ist sie für die Titration unbrauchbar.

Wir benutzen eine Titrierapparatur mit automatischer Nullpunkteinstellung nach PELLET, in der der normale Hahn durch einen ähnlichen Unterbau wie bei BROCKMANN und MEYER Abbild. 8²¹⁾ beschrieben, ersetzt ist. Wir führen die Kapillare durch einen NS 14.5-Kernschliff, der eine Öffnung hat, damit das Titriergefäß mit N₂ gespült werden kann.

17) K. FREUDENBERG, W. BELZ und C. NIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1554 [1929].

18) K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH und G. PIAZOLO, Cellulosechemie **21**, 95 [1943].

19) Analytic. Chem. **20**, 784 [1948].

20) Zusammenfassende Literatur: J. A. RIDDICK, Analytic. Chem. **24**, 41 [1952].

21) Chem. Ber. **86**, 1514 [1953].

22) Naturwissenschaften **42**, 606 [1955].

Die Titrierapparatur ist überall, wo sie nicht durchsichtig sein muß, geschwärzt und die Bürette mit einer dunklen Folie umgeben. Die Apparatur wird vor dem Einfüllen mit Stickstoff gefüllt. Alle Öffnungen werden mit konz. Natriumcolaminatlösung oder mit Calciumchlorid/Natriumkalk geschützt. Um das Ganze wird ein gut geerdeter Faraday-Käfig gestellt. Als Titriergefäß dient ein 100-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit seitlichem Hülsenschliff (NS 10) zur Aufnahme des Stickstoff-Einleitungsrohrs und später der Platinelektrode.

Bestimmung des Blindwertes: Das trockene Äthylendiamin wird in einer ähnlichen, nicht geschwärzten Bürettenapparatur aufbewahrt. Alle Schiffe werden mit Teflonmanschetten, alle Hähne mit dickem Hochvakuumfett abgedichtet. Der Inhalt der Büretten wird durch Stickstoff unter Druck eingefüllt.

Das Titriergefäß wird mit Stickstoff durchgespült, ein magnetischer Teflon-Rührstab wird eingebracht und Äthylendiamin (25 bis 30 ccm) aus der Vorratsbürette eingefüllt. Das Gefäß wird an die Apparatur angeschlossen, der Magnetrührer in Stellung gebracht und in Bewegung gesetzt. Nachdem der Kolben mit Stickstoff durchgespült ist, wird das Einleitungsrohr gegen die Platinelektrode vertauscht. Die Colaminat-Bürette wird erst dann beschickt und die Anfangsspannung auf dem Voltmeter (pH-Meter 22 der Fa. Radiometer, Copenhagen) abgelesen (meistens 800—400 mV). Nach kleinen Zugaben von Colaminat tritt ein plötzlicher Spannungssprung über mehrere hundert Millivolt ein, verursacht durch die Neutralisation von CO₂ oder anderen sauren Verunreinigungen im Äthylendiamin. Dieser Titer liegt meistens bei 0.15—0.30 ccm. Die Bestimmung dieses Blindwertes muß so oft wiederholt werden, bis reproduzierbare Werte in diesem Bereich erzielt werden. Falls kein reproduzierbarer Blindwert erhalten wird, muß das Äthylendiamin, gegebenenfalls auch das Colaminat, frisch bereitet werden. Vor jeder Bestimmung muß der Rest der Colaminatlösung aus der Bürette abgelassen und die Bürette unmittelbar vor der Titration frisch gefüllt werden.

Zur Standardisierung dient Benzoesäure. Proben von 25—30 mg werden durch einen trockenen Trichter in das an die Stickstoffspülung gehängte Titriergefäß eingefüllt. Trichter und Wägegöläschen werden mit 25 ccm Äthylendiamin ausgewaschen. Die Anfangsspannung ist 1200 und sinkt je nach dem Alter des Colaminats auf 500 mV. Der Spannungssprung ist bei scharfem Endpunkt 600—800 mV. Die Bestimmung muß öfter wiederholt werden, um den niedrigsten reproduzierbaren Titer zu ermitteln. Dieser liegt meistens um 6—8 ccm und wird allmählich beim Altern der Colaminatlösung während einiger Tage und Wochen größer. Deshalb muß der Faktor vor jeder Titrationsserie bestimmt werden. Auch Salicylsäure ist zur Kontrolle sehr brauchbar, weil sie zwei scharf getrennte Spannungsabfälle zeigt, einen für die Carbonsäure, den anderen für die Phenolgruppe. Wenn jedoch ein guter Blindwert und ein guter Endpunkt bei Benzoesäure gefunden wird, ist eine Kontrolle mit Salicylsäure unnötig.

Jedesmal werden mindestens zwei Titrationen ausgeführt; Substanzen mit unbekanntem Phenolgehalt werden in ähnlicher Weise titriert, wobei die Einwaage so reguliert wird, daß Titer von 5—8 ccm erreicht werden. Die Streuung beträgt bei einer einheitlichen Substanz $\pm 2\%$, z. B. bei einem Ligninpräparat 0.38 (± 0.01) Phenol pro Einheit.

Bei der Titration werden Sulfonsäuren oder ihre Ammoniumsalze, Carbonsäuren, Phenole, *p*-Hydroxybenzyl-aryläther und aliphatische Halogenide erfaßt. Deshalb müssen die Säuregruppen und Halogenide gesondert bestimmt und abgezogen werden.

Cyclische aromatische Benzyläther wie Dehydro-diconiferylalkohol oder aliphatische Benzyläther werden an der Äthergruppe nicht erfaßt. Spuren von Wasser ergeben keine Änderung des Endpunkts, aber eine Verminderung des Spannungssprungs. Die Steilheit des Spannungssprungs hängt von der Art und Anzahl der titrierbaren Gruppen ab. Da organisches Halogen nur langsam gegen Colaminat ausgetauscht wird, fällt bei jeder neuen Zugabe von Colaminat die Spannung ein wenig ab, steigt aber langsam wieder auf einen höheren Wert.

Ist kein Halogenid vorhanden, so stellt sich die Endspannung nach der neuen Zugabe innerhalb von 5–30 Sek. wieder ein. Bei der Instandhaltung des Meßinstruments muß beachtet werden, daß Äthylendiamin sehr stark kriecht und seine Dämpfe schädlich sind.

Ergebnisse der Titrationen

Die Äthergruppe der *p*-Hydroxybenzyl-aryläther wird wie freies Phenol erfaßt.

Die chromatographisch reinen Fraktionen von I (Substanz H) und II (J)¹⁾ werden bei 35° und 0.5 Torr eingeengt, die hellgelben Öle in trockenem Dioxan gelöst, in Aceton/CO₂ an der Kolbenwand angefroren und bei 0.5 Torr durch Gefriertrocknung als voluminöse hellgelbe, amorphe Pulver gewonnen, die im Chromatogramm nur einen geringen Startfleck zeigen, sonst aber einheitlich sind. Aus 10 g Coniferylalkohol beträgt die Ausbeute an I 100 mg, die an II 140 mg. Substanz I ergab 0.65 und 0.68 Äquivv. pro C₉-Einheit oder 2 Äquivv. für 3 Einheiten, d. h. ein Phenol und einen *p*-Hydroxybenzyl-aryläther. Bei Substanz II wurden 0.50 und 0.52 Phenol pro C₉-Einheit gefunden, entsprechend einem freien Phenol und einem *p*-Hydroxybenzyl-aryläther auf 4 Einheiten.

Das polymere Chinonmethid aus Guajacylmethyl-carbinol (Formel XVII⁷⁾) ergab bei 2 Titrationen 1.03 Phenol pro C₈-Einheit (Mol.-Gew. ca. 2100, entspr. $n = 13.9$). Die Kette wird aufgerollt und wie ein monomeres Phenol erfaßt.

Halogen in der Seitenkette wird abgespalten und wie ein Äquivalent Säure titriert.

Bei Dibrom-iso Eugenol (Formel III⁷⁾) werden 3.0 Äquivv. gefunden, entspr. einem Phenolhydroxyl und zwei Bromatomen der Seitenkette. Das daraus hergestellte polymere Chinonmethid (Formel XV⁷⁾) (Mol.-Gew. 5200, entspr. $n = 21.5$) ergab in 3 Bestimmungen 2.0 Äquivv. pro C₉-Einheit, d. h. ein Brom in der Seitenkette und ein Äquiv. Phenol, das aus der aufgerollten Kette der Benzyl-aryläther entstanden ist.

Cyclische p-Hydroxybenzyl-aryläther wie im Dehydro-diconiferylalkohol²³⁾ und dem Dehydro-diisoeugenol²³⁾ werden nicht gespalten. Es werden nur 0.5 Äquivv. pro C₉-Einheit oder 1 Äquiv. im Dimeren erfaßt, was dem freien Phenolhydroxyl entspricht.

p-Alkoxybenzyl-aryläther werden von Colaminatrium nicht gespalten.

Methylierung von Phenolgruppen mit Diazomethan: Die Lösung der Substanzen in Dioxan wird mit einem zwanzigfachen Überschuß von Diazomethan²⁴⁾ in Dioxan versetzt und mit Methanol bis zu dem Verhältnis 1 Methanol zu 9 Dioxan aufgefüllt. Die Lösung bleibt im Dunkeln bei 20° stehen, bis eine Probe mit Diazobenzolsulfonsäure-Lösung keine Farbreaktion mehr gibt. Nach 3 bis 6 Tagen wird i. Vak. eingedampft und schließlich durch Gefriertrocknung isoliert. Die amorphen Pulver werden bei 30° und 0.5 Torr getrocknet. Die Substanzen I und II sowie das polymere Chinonmethid (XVII⁷⁾) zeigen nach der Methylierung mit Diazomethan kein Phenolhydroxyl an. Bei dem Polymeren (XV⁷⁾) mit der bromhaltigen Seitenkette wird nur das Brom erfaßt.

Coniferenlignin nach BJÖRKMAN mit 4.7 % H₂O, Mol.-Gew. 190, ergibt bei der Titration 0.38 Äquivv./C₉ (5 Bestimmungen), was der Summe der freien Phenolgruppen und der *p*-Hydroxybenzyl-aryläther entspricht. Für Dehydrierungspolymerisat (DHP) wurden 0.43 Äquivv./C₉-Einheit gefunden (mit Peroxydase hergestelltes Präparat aus der Mischung der drei Hydroxy-zimtalkohole²⁵⁾). DHP aus Coniferylalkohol (Laccase) ergibt 0.40 Äquivv./C₉; mit Peroxydase hergestellt 0.43 (je 2 Bestimmungen).

²³⁾ K. FREUDENBERG und H. H. HÜBNER, Chem. Ber. **85**, 1181 [1952]; Formel I und III.

²⁴⁾ P. H. J. DeBOER und H. J. BAKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73**, 233 [1954].

²⁵⁾ K. FREUDENBERG, C.-L. CHEN und G. CARDINALE, Chem. Ber. **95**, 2814 [1962].

Aufspaltung der p-Hydroxy- und p-Alkoxybenzyl-aryläther mit Methanol/Chlorwasserstoff: Proben von 80–200 mg werden im Schliffkolben in 10–30 ccm Dioxan gelöst und mit dem gleichen Volumen einer 1-proz. methanolischen Chlorwasserstofflösung versetzt. Lignin nach BJÖRKMAN löst sich erst nach der Zugabe der methanolischen Chlorwasserstoffsäure. Die Proben stehen 24 Stdn. bei 20° und werden jetzt bei 5–10° unter Stickstoff i. Vak. auf wenige ccm eingengt, mit 10–20 ccm Methanol, dann mit Dioxan versetzt und durch Gefrierdrying als Pulver gewonnen. Zuletzt wird 24 Stdn. bei 50° und 0.5 Torr getrocknet. Methylierte Proben von I, II, Björkman-Lignin und DHP färben sich jetzt wieder mit Diazobenzolsulfonsäure. Die Substanzen enthalten gebundenes Chlor, das bei der Titration in Äthylendiamin und Colaminnatrium mitbestimmt wird. Von dem ermittelten Wert (Chlor-Ion + Phenol) wird der auf das Chlor entfallende Anteil abgezogen.

Björkman-Lignin, mit Diazomethan methyliert, mit Methanol/Chlorwasserstoff gespalten:
C 59.57 H 6.61 OCH₃ 19.62 Cl 2.64 %

In der C₉-Einheit dieses Präparates befinden sich $9 \cdot 19.62 / 2.584 \cdot 59.57 - 19.62^{26)} = 1.315$ OCH₃. Das „Mol.-Gew.“ der C₉-Einheit ist $100 \cdot 1.315 \cdot 31.035 / 19.62 = 208$.

DHP, mit Diazomethan methyliert, mit Methanol/Chlorwasserstoff gespalten: Cl 2.82 %.

Die Titration dieser beiden Präparate ergibt übereinstimmend (je 2 mal titriert) 0.25 Äquiv./C₉-Einheit. Nach Abzug des Chlorgehalts bleiben 0.10 Äquiv./C₉-Einheit, was der Summe der p-Hydroxy- und p-Alkoxybenzyl-aryläther entspricht.

Sulfitikochung ohne Laugenzusatz und ohne Fraktionierung (Druckkochung modifiziert nach HARTLER, RÖNSTRÖM und STOCKMAN⁴⁾): Die Aufspaltung der nichtcyclischen Benzylaryläther kann außer durch Methanol/Chlorwasserstoff durch eine gemäßigte Druckkochung mit SO₂/Wasser geschehen, wobei Sulfonsäuren und freie Phenolgruppen entstehen. Björkman-Lignin wird so zu 90% in wasserlösliche Ligninsulfonsäure übergeführt. Wird die Kochung in 50-proz. wäßrigem Dioxan vorgenommen, so ist die Ligninsulfonsäure vollständig wasserlöslich. Dioxan wird unter diesen Bedingungen von Wasser/SO₂ nicht angegriffen und gibt keine nichtflüchtigen Rückstände.

Ligninproben von 150–500 mg werden in kleinen Bombenrohren mit 10–30 ccm 50-proz. wäßrigem Dioxan gelöst und auf –30° gekühlt. 5–10 ccm flüssiges SO₂ werden aufkondensiert und die Rohre zugeschmolzen. Der Inhalt füllt etwa das halbe Volumen der Rohre. Sie werden in Glaswolle verpackt in einen SO₂-beständigen V4A-Autoklaven gebracht, in den ebenfalls flüssiges SO₂ einkondensiert wird. In einem Heizmantel wird im Laufe von 3–4 Stdn. auf 95° erhitzt und 12–15 Stdn. bei dieser Temperatur geschüttelt. Der Autoklav wird auf Raumtemperatur, anschließend mit Aceton/CO₂ auf –30° abgekühlt. Die Bombenrohre werden vollständig gefroren und geöffnet, der Inhalt wird in einen 250-ccm-Kolben übergeführt. Mit Diazomethan methyliertes Lignin gibt eine milchig-trübe Lösung.

Die wäßrigen Lösungen der Sulfitierungsansätze werden bei 35° i. Vak. unter Stickstoff eingengt und nach Entfernung des überschüssigen SO₂ mit einem Überschuß von konz. Ammoniaklösung versetzt. Nachdem der Überschuß des Ammoniaks i. Vak. entfernt ist, wird der Kolbeninhalt an der Kolbenwand gefroren und in diesem Zustande getrocknet. Das Ammoniumsalz der Ligninsulfonsäure bleibt als lockeres, graubraunes Pulver zurück. Bei 40° und 0.5 Torr wird 12 Stdn. nachgetrocknet und in dieser Form sowohl analysiert wie titriert. Als Verunreinigung enthält es nur gleichmäßig verteiltes Ammoniumsulfat, dessen Gehalt ermittelt und berücksichtigt wird.

²⁶⁾ K. FREUDENBERG, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 20, 41 [1962]. „Mol.-Gew.“ = Gewicht der Einheit mitsamt ihren anorganischen Beimengungen = $27931 / (2.584 \cdot \%C - \%OCH_3)$.

*Ligninsulfonsaures Ammonium mit Ammoniumsulfat*C 39.41 H 5.58 OCH₃ 9.57 N 4.23 S 8.19

Fiktives Molekulargewicht 303.

*Ligninsulfonsaures Ammonium aus methyliertem Lignin*C 33.70 H 6.30 OCH₃ 8.76 N 7.16 S 11.34

„Mol.-Gew.“ 357

Ammoniumsulfat wird wie chemisch gebundenes sulfonsaures Ammonium behandelt, da es sich in den Analysenwerten wie eine Vergrößerung der C₉-Einheit auswirkt.

Berechnung der Säureäquivalente des Schwefels sowie des Ammoniumsulfats: Bei der Titration mit Colaminnatrium wird das freie Phenolhydroxyl mitsamt Sulfonsäure und Schwefelsäure bestimmt. Die Säuren des Schwefels werden abgezogen, nachdem sie aus dem Stickstoffgehalt errechnet oder konduktometrisch in Wasser mit Natronlauge titriert sind. Mit Colaminnatrium werden für obige Präparate 1.31 (nicht methyliert) und 2.11 (methyliert) Äquivv./C₉-Einheit gefunden. Für den Anteil an Schwefelverbindungen müssen davon 0.84 (0.87 ± 0.03) bzw. 1.98 (1.98 ± 0.03) abgezogen werden (in Klammern die Werte der konduktometrischen Titration).

Für den Gehalt an Phenolhydroxylen verbleiben also beim Lignin ungefähr 0.44 bis 0.47, was der Summe an ursprünglich freiem Phenol, *p*-Hydroxybenzyl-aryläthern und jetzt gespaltenen *p*-Alkoxybenzyl-aryläthern entspricht.

Beim methylierten Lignin ist die Differenz 0.13 ± 0.03 und entspricht der Summe der *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzyl-aryläther. (Die Fehlergrenzen sind bewußt groß angesetzt worden.)

Aus dem Verhältnis des Schwefels zum Stickstoff (Säureäquivv. des Schwefels) läßt sich das Verhältnis der einbasigen zu den zweibasigen Säuren des Schwefels und somit der Gehalt an Ammoniumsulfat berechnen. Angenähert ergibt sich daraus für das Lignin ein Sulfatierungsgrad von 0.3 S/C₉-Einheit. Für das methylierte Lignin ist der Wert sogar doppelt so hoch. Trotzdem ist die Wasserlöslichkeit dieses Präparates merklich niedriger.

Werden hydrierter Dehydro-diconiferylalkohol oder methylierter Dehydro-diconiferylalkohol einer solchen Sulfatierung unterworfen, so wird kein Phenol aus den cyclischen Aryläthern freigesetzt.

Bestimmung der freien Phenolhydroxyle mit Natriummetaperjodat: Die Bestimmung wird nach der Vorschrift von E. ADLER, S. HERNESTAM und J. WALLDÉN⁵⁾ ausgeführt, und zwar in 80-proz. Essigsäure. Je 0.5 mMol Substanz (bei Lignin 90 mg) werden, vor Licht geschützt, mit Perjodat umgesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Bleinitrat abgebrochen, das Methanol durch zweimalige Destillation abgetrennt und mit kaltem Permanganat unter konstanten Bedingungen zum Formaldehyd oxydiert. Dieser wird mit Chromotropsäure kolorimetrisch bei 570 m μ bestimmt. Zum Vergleich werden Lösungen bekannten Methanolgehalts mitbestimmt. Zur weiteren Kontrolle dient Dehydro-diisoeugenol.

Übereinstimmend mit früheren Werten wird im Lignin nach 40 bis 120 Stdn. Einwirkungsdauer des Perjodats 0.31 bis 0.35 Phenolhydroxyl/C₉-Einheit gefunden.

Spaltung der Benzylaryläther mit Äthanol/Chlorwasserstoff: 0.5 mMol der Substanz werden in 5 ccm absol. Dioxan und 5 ccm einer 0.3 *n* Äthanol. HCl gelöst und 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Zugabe von 250 mg Natriumacetat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 25 ccm Eisessig gelöst, auf 6° abgekühlt und wie üblich mit 25 ccm Perjodatlösung versetzt.

Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen errechnet sich ein Phenolgehalt nach der Aufspaltung von 0.52 ± 0.06 und somit ein Zuwachs an freien Phenolgruppen aus Benzylaryläthern von 0.19 ± 0.09.

Zur Überprüfung des Verfahrens wurde der freie Phenolgehalt des polymeren Chinonmethids aus Dibrom-isoegenol (Formel XV⁷⁾) bestimmt. Vor der Aufspaltung mit Äthanol/Chlorwasserstoff werden nach 8 Tagen 0.01 bis 0.02 Phenolgruppen/C₉-Einheit gefunden, was den Endgruppen entspricht. Nach der Aufspaltung wird in 30 Min. 0.94 phenol. OH/C₉-Einheit ermittelt.

*Methylierung des Dehydro-diconiferylalkohols*²³⁾: Die mit Tierkohle aufgehellte Lösung des rohen Dehydro-diconiferylalkohols in Essigester wird durch Zugabe von Petroläther (90–100°) zur Kristallisation gebracht. Durch mehrfaches Umkristallisieren (Ausb. jeweils ca. 90%) werden chromatographisch reine Kristalle vom Schmp. 161–162° erhalten. Die Lösung von 1 g in 50 ccm Dioxan/Methanol (9:1) wird mit 50 ccm äther. Diazomethanlösung versetzt und 24 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt. Die Reaktion mit Diazobenzolsulfonsäure ist fast ganz verschwunden. Die Substanz wird auf einer Säule mit Kieselgel-Celite (5:1) mit Essigester/Chloroform (1:1) gereinigt. Beim Verdampfen i. Vak. verbleibt ein meist rötliches Öl, das beim Anreiben mit wenig Methylenchlorid kristallisiert. Die Kristalle werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier, umhüllt von einer Packung von gewöhnlichem Filtrierpapier bei 200 at abgepreßt und aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Nach mehrmaliger verlustreicher Kristallisation schmilzt das Präparat bei 110°. Vielleicht liegen Isomere vor.

C₂₁H₂₄O₆ (372.2) Ber. C 67.73 H 6.50 OCH₃ 24.98 Gef. C 67.64 H 6.58 OCH₃ 24.86

Radioaktives Diazomethan wurde nach A. STOLL, J. RUTSCHMANN, A. VON WARTBURG und J. RENZ²⁷⁾ hergestellt und in der von den Autoren beschriebenen Weise zur Bereitung des oben beschriebenen Methyläthers verwendet. Dieser wurde einem Dehydrierungsansatz des Coniferylalkohols (Mangandioxyd in Acetonlösung^{1,8)}) beigefügt. Weder durch Chromatographie noch durch Messung der Radioaktivität konnte ein Anzeichen für den Einbau des methylierten Dehydro-diconiferylalkohols in das Lignin wahrgenommen werden.

Folgende weitere Hydroxylverbindungen wurden Dehydrierungsansätzen zugefügt: Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, n-Hexanol, Benzylalkohol, Hydrozimtalkohol, Zimtalkohol und Phenol. Im Chromatogramm zeigte sich, daß nur Methanol und Phenol die bereits bekannten Benzyläther bilden.

Versuche, das Chinonmethid V aus dem Carbinol IV herzustellen: Die verbesserte Methode zur Herstellung von Chinonmethiden mit wasserfreiem Natriumcarbonat⁷⁾ in absoluten Lösungsmitteln führt bei dem mit Chlorwasserstoff behandelten Isoegenol, Coniferylalkohol und Carbinol IV nicht zum gewünschten reinen Produkt. Wir finden zwar, von Isoegenol und Coniferylalkohol ausgehend, in den Lösungen die Maxima der Chinonmethide bei 307 und 303 m μ , aber aus dem zweiten Maximum bei 290 bzw. 288 m μ , dem Minimum bei 250 m μ und dem erneuten Anstieg bei 245 m μ und darunter geht hervor, daß viele phenolische Produkte vorhanden sind und eine Isolierung der monomeren Chinonmethide geringe Aussicht hat. Auch bei der Umsetzung des Carbinols IV erhält man eine gelbe Lösung, in der das gesuchte Chinonmethid enthalten ist, wie aus der Bildung des Methyläthers III bei Zugabe von Methanol hervorgeht. Die Zahl der Nebenprodukte ist so groß, daß auch mit dieser Lösung keine aussichtsreichen Versuche angestellt werden konnten.

Guajacylglycerin- β -dihydro-coniferyläther (Hydrierungsprodukt von IV): Zur Hydrierung diente der mit Chrom aktivierte Nickelboridkatalysator von R. PAUL, P. BUISSON und N. JOSEPH²⁸⁾. Die Lösung von 1.5 g rohem Guajacylglycerin-coniferyläther IV wird bei Raumtemperatur mit 1/2 g des vorhydrierten Katalysators in Dioxan hydriert; um die Aufarbeitung zu erleichtern, wird kein Alkali zugesetzt, wenn auch die Hydrierung langsamer verläuft. Nach

²⁷⁾ Helv. chim. Acta 39, 993 [1956].

²⁸⁾ Ind. Engng. Chem. 44, 1006 [1952].

24 Std. kommt die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Statt der erwarteten 100 ccm werden 145 ccm verbraucht. Das Filtrat wird i. Vak. unter Stickstoff eingeeengt. Neben dem erwarteten gelbkuppelnden Hydrierungsprodukt, $R_F = 0.12$ (Gemisch I)⁹⁾, zeigt sich eine unbekannte, rotkuppelnde Substanz von $R_F = 0.45$, die auf einer Kieselgel-Celite-Säule (5:1) in Essigester/Aceton/Wasser (80:20:1) abgetrennt wird (vielleicht durch Reduktion des sek. Carbinols entstanden). Von dem gesuchten Hydrierungsprodukt werden 400 mg in reiner, aber öligler Form erhalten.

50 mg hydriertes IV werden in Methylenchlorid gelöst und bei 0° mit Chlorwasserstoffgas umgesetzt. Danach wird mit wasserfreiem Natriumcarbonat geschüttelt. Die Lösung färbt sich gelb, sie wird filtriert und ein Teil mit Methanol entfärbt. In dieser Lösung befindet sich das Hydrierungsprodukt des Methyläthers III⁸⁾. Ein anderer Teil der Chinonmethidlösung wird mit 2 Tropfen Pyridin versetzt. Die Lösung entfärbt sich nach einigen Min. unter Trübung. Sie wird i. Vak., anschließend i. Hochvak. von Lösungsmittel und Pyridin befreit. Der Rückstand ist größtenteils in Methylenchlorid löslich. Das Polymerisat wird aus der filtrierten Lösung mit Petroläther gefällt, noch 2 mal umgefällt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85 mg eines amorphen Pulvers (aus 250 mg hydriertem IV). Im Chromatogramm bleibt das polymere Chinonmethid als rotkuppelnder Fleck am Startpunkt. Mit Chlorwasserstoff kann das Polymerisat aufgespalten werden, beim Schütteln des Chlorides mit Natriumcarbonat tritt erneut die Gelbfärbung des monomeren Chinonmethids auf. Durch 0.5-proz. methanol. Chlorwasserstofflösung spaltet sich das Polymerisat zum Hydrierungsprodukt des Methyläthers III auf, das im Chromatogramm bei $R_F = 0.30$ auftritt und eine rote Kupplungsfarbe zeigt.

Die Titration des Polymerisats mit Colaminatrium ergab in 3 Versuchen den Wert 0.5 Phenol/C₉-Einheit. Auch hier wird die Polymerenkette aufgerollt. Methylierung mit Diazomethan bringt den Verbrauch an Colaminatrium zum Verschwinden. Methanol/Chlorwasserstoff spaltet das methylierte Polymerisat bis auf das methylierte Endglied in das Hydrierungsprodukt von III, das chromatographisch nachgewiesen wird.

© Verlag Chemie, GmbH. 1964 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.