

Effekt der Basizitätsänderung durch sterische Behinderung der freien Rotation der $H_3C-N-CH_3$ -Gruppe in II, den wir zur Demonstration der von uns neu berechneten *Stuart*-Kalotten in der unter²⁾ zitierten Arbeit zusammen mit anderen Beispielen angeführt haben.

Außerdem haben wir inzwischen die Absorptionskurven von I und II gemessen, mit dem Ergebnis, daß diese sich prinzipiell sowohl in der Lage als auch in der Zahl der Absorptionsbanden unterscheiden⁶⁾.

Darüber hinaus eröffnet sich eine Möglichkeit, die mehr *Coulombsche* Wirkung der NO_2 -Gruppen auf die Basizität von $-NH_2$ („Feldeffekt“) von den mesomeren Effekten abzutrennen, indem man den Basizitätsunterschied zwischen Dimethylpikramid und Anilin wegen Fortfalls des Mesomerie-Anteils an der Basizitätsniedrigung infolge sterischer Behinderung zu überwiegendem Anteil auf einen Feldeffekt zurückführen kann⁶⁾.

G. Thomson⁷⁾ untersucht im Anschluß an Überlegungen von *Wheland*⁸⁾ den Einfluß der sterischen Behinderung auf die Basizität von Xylidinen und N-Dimethyl-xylidinen. In Tab. 1 sind die von Thomson bei $t = 25^\circ$ in 25proz. Alkohol gemessenen Basenkonstanten zusammengestellt.

III	IV	V	VI	VII	VIII
Anilin	o-Toluidin	m-2-Xylidin	m-4-Xylidin	p-Xylidin	m-5-Xylidin
a) $1,8 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-10}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$
b) $1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-9}$	$4,13 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$

a) bezieht sich auf die nicht-methylierte Base und
b) auf die dimethylierte Base.

Tabelle 1

Bei IV_b, VI_b und VII_b, noch mehr aber bei V_b kann sich die $N(CH_3)_2$ -Gruppe nicht mehr zum Phenyl-Kern genau parallel stellen, wohl aber bei VIII_b. Entsprechend ist bei IV, VI, VII und V: $(K_B)_a < (K_B)_b$. Zunächst überraschend scheint aber, daß V_b nahezu die gleiche Basizität hat wie VIII_b. Dies veranlaßt Thomson anzunehmen, daß die Behinderung der Mesomerie infolge sterischer Verdrehung der $N(CH_3)_2$ -Gruppe keinen solchen starken, wenn überhaupt einen Einfluß auf die Basizität hat wie ein solcher von *Wheland* vermutet wurde. Auch ist ja der Unterschied in den Basen-Konstanten $(K_B)_a$ und $(K_B)_b$ bei IV, V, VI und VII im Vergleich zu dem entsprechenden Unterschied von I und II nur relativ gering. Wir wollen dazu folgendes bemerken:

Der Vergleich von VIII_a und V_a mit III zeigt, daß unabhängig von sterischen Effekten zwei CH_3 -Gruppen in 2,6-Stellung zur NH_2 -Gruppe die Basizität von III erniedrigen, dagegen in 3,5-Stellung die Basizität von III erhöhen. Daher braucht die Erhöhung der Basizität beim Übergang von V_a zu V_b infolge sterischer Behinderung der Mesomerie nicht die Basenkonstante von VIII_b überschreiten. Dennoch bleibt die Zunahme der Basenkonstante von V_a nach V_b evident.

Daß der Grad der Zunahme von a nach b bei IV, V, VI und VII nicht annähernd so groß ist, wie der beim Übergang von I nach II könnte folgendermaßen erklärbar sein: Wie Bild 1 zeigt läßt sich mit den neu berechneten, dimensionsgerechten *Stuart*-Kalotten nachweisen, daß der Verdrehungswinkel φ der $H_3C-N-CH_3$ -Ebene mit der Phenylkernebene bei II erheblich größer ist als bei V ($\varphi_{II} \approx 80^\circ$, $\varphi_V \approx 20^\circ$).

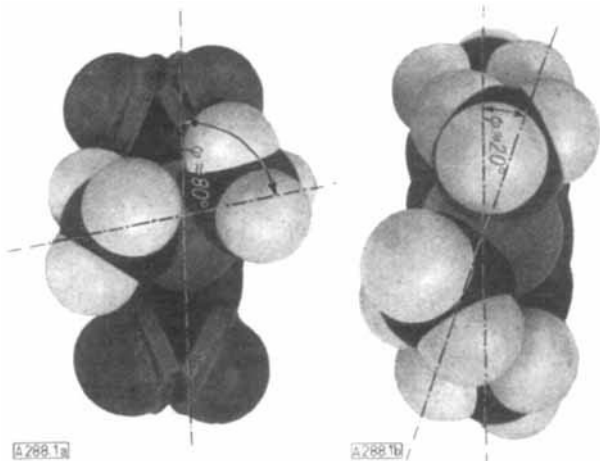


Bild 1

a) Dimethyl-Pikramid (II) b) N-Dimethyl-m-2-Xylidin (Vb)
Atomkalottenmodelle frontal in Richtung der Phenylkern-achse mit maßstabrichtigen, inneratomaren Abständen nach neuen Prinzipien neu berechnet. In den bisherigen *Stuart*-Modellen ist in beiden Fällen die CH_3-N-CH_3 -Gruppe sterisch unbehindert frei drehbar.

⁶⁾ Darüber und über weitere damit im Zusammenhang stehende Effekte hoffen wir in Bälde an anderer Stelle ausführlicher berichten zu können.

⁷⁾ Vgl. auch die Unterss. von G. *Wheland*, R. H. *Brownell* u. E. G. *Mayer*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 827 [1934] über Beeinflussung der Säurestärke von 2,6- u. 3,5-Dimethyl-4-nitro und 4-Cyanophenolen.

⁸⁾ G. *Thomson*, J. Chem. Soc. **1946**, 1113.

⁹⁾ G. W. *Wheland*, „The Theorie of Resonance“, 1944.

Der Grad der Aufhebung der Mesomerie infolge sterischer Verdrehung der $N(CH_3)_2$ -Gruppe gegen die Phenylkern-ebene ist aber vom Winkel der Verdrehung abhängig⁹⁾. Bei dem relativ kleinen Verdrehungswinkel im Falle V kann bei einer mit steigender Temperatur zunehmenden Anzahl von Molekeln die $N(CH_3)_2$ -Gruppe durch energiereiche Stöße zum Durchdrehen gebracht werden¹⁰⁾.

Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß die Basizität nicht allein vom Grad der durch mesomere, auch durch sterische Effekte beeinflussbaren Protonen-Abloseenergie des Protons vom N abhängig ist, sondern auch von der Entropieänderung der Reaktion: $BH^+ + H_2O = B + H_3O^+$ in wäßriger Lösung. Diese Entropieänderung kann bei tertiären und primären Aminen recht erheblich verschieden sein¹¹⁾ und hängt ebenfalls davon ab, ob und wie weit die $N(CH_3)_2$ -Gruppe in 2,6-substituierten Aminen sterisch blockiert ist. Eingeg. am 26. Juni 1950 [A 288]

Lösliches Lignin aus Fichten- und Buchenholz

Von Dr. W. STUMPF und Prof. Dr. K. FREUDENBERG

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

Vor kurzem ist es gelungen¹²⁾, aus methyliertem Fichtenholz mehr als ein Drittel des Lignin-Anteils unter schonenden Bedingungen als Methyläther herauszupräparieren, der in Chloroform, Aceton, Benzol usw. löslich ist, ein Molekulargewicht von etwa 1000 besitzt und mit dem methylierten Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol in allen Einzelheiten übereinstimmt. Auch von dem methylierten, nach *Brauns* gewonnenen Lignin-Anteil ist jenes Methylignin kaum zu unterscheiden. Das Lignin nach F. *Brauns* ist bekanntlich ein kleiner Anteil des gesamten Lignins, der bei niedriger Temperatur unmittelbar mit organischen Lösungsmitteln aus dem Holzmehl extrahiert wird und sich von anderen Lignin-Präparaten durch seine Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sowie ein verhältnismäßig niederes Molekulargewicht (rund 800) unterscheidet.

Die Versuche mit dem methylierten Lignin führten zur Annahme, daß ein großer, wenn nicht der größte Teil des Lignins im Holze gleichfalls in einem ähnlichen Zustande vorhanden ist, wie ihn das Lignin nach *Brauns* zeigt. Tatsächlich gelingt es, mit organischen Lösungsmitteln, insbes. solchen wie Dioxan, Hydrofuran und anderen Äthern, die keine reaktionsfähigen Gruppen enthalten, bei Raumtemperatur den größten Teil des Lignins in löslicher Form aus Holzmehl (Fichte und Buche) zu isolieren, wenn man den Lösungsmitteln eine sehr geringe Menge einer Säure zusetzt. Zweckmäßig quillt man das Holz zunächst mit Wasser auf, verdrängt danach einen Teil des Wassers durch feuchtes, 10–20% Wasser enthaltendes Dioxan und extrahiert anschließend mit Dioxan, das ungefähr 1% Wasser enthält und in Bezug auf Salzsäure 0,1 n ist. Bemerkenswert ist, daß das System Dioxan-Wasser-Chlorwasserstoff in Bereichen geringen Wasser- und Chlorwasserstoff-Gehalts eine Mischungslücke aufweist.

Da ein großer Teil des Chlorwasserstoffs vom Holz gebunden wird, fließt anfangs eine chlorwasserstoff-freie Lignin-Lösung ab. Es ist anzunehmen, daß durch den sauren Protonendonator Protonenbrückenbindungen zwischen den Lignin-Molekeln oder zwischen Lignin- und Polysaccharidmolekeln gelöst werden und der Protonendonator an die Stelle von Hydroxyl-Gruppen im Holz tritt. Dafür spricht auch, daß der Lösungsvorgang um so besser verläuft, je kleiner das Dipolmoment des Äther-Bindungen enthaltenden Lösungsmittels ist.

Aus Buchenholz (*Fagus silvatica* L.) werden 85% des Lignin-Anteils, aus Fichte (*Picea excelsa* Link) etwas weniger in der hellen Farbe des Holzes gewonnen. Die Zusammensetzung der Fraktionen ändert sich mit der Extraktionsfolge wenig und stetig. Die ersten 5–7% stimmen mit dem Lignin nach *Brauns* überein, das selbst 1–2% des Lignin-Anteils ausmacht. Der Methoxyl-Gehalt steigt langsam an und bleibt, wenn etwa die Hälfte des Lignins extrahiert ist, in den weiteren Fraktionen unverändert. Die Ultra-Violett- und Ultra-Rot-Spektren der einzelnen Fraktionen sind einander sehr ähnlich. Zur Analyse dienten mittlere Fraktionen.

Fichte C 63,3% H 6,2% OCH_3 16,1%
Daraus berechnet: $C_9H_{8,7}O_{2,6}$ (OCH_3)_{0,96}; Mol. Gew. der Einheit: 189
Buche C 61,7% H 6,0% OCH_3 22,2%

Die Präparate sind ein wenig reicher an Hydroxyl als Cuproxam oder Salzsäure-lignin.

Für eine chemische Bindung zwischen den löslichen Lignin-Anteilen und den übrigen Bestandteilen des Holzes wurden keine Anzeichen gefunden.

Eingeg. am 6. Nov. 1950. [A 307]

¹⁾ Vgl. ähnliche Überlegungen bei K. *Ziegler*, diese Ztschr. **61**, 168 [1949], der den Einfluß der Resonanz auf die Radikalbildungstendenz z. B. des Hexaphenyläthans dahingehend überprüft, ob und wie weit die bei der Radikalbildung entstehenden Triphenylmethylene wirklich eben-scheibförmig sein können. Die Frage, wie weit mesomere Effekte durch Verdrehung der miteinander konjugierten Systeme verringert oder ganz aufgehoben werden können, bedarf einer prinzipiellen Klärung. Sollte in der Tat die Mesomerie-Energie mit $\cos \varphi$ gehen (nach *Seel*, F., Naturwiss. **31**, 504 [1943]), so ständen in den von uns behandelten Beispielen II und V die Einflüsse der mesomeren Effekte auf die Basizität – d. h. also auf $-RT \ln K_B$ – im Verhältnis $\cos \varphi_{II} / \cos \varphi_V = 0,99 / 0,173 = 5,4$, wie es auch etwa de facto der Fall ist. Vgl. dazu auch J. *Guy*, J. Chim.-Physique Physico Chim. biol. **46**, 469 [1949].

¹⁰⁾ Mit dieser Art Phänomen hängt auch unmittelbar die Frage der mehr oder weniger starken Racemisierungstendenz atropisomerer Molekeln zusammen.

¹¹⁾ Vgl. ausführliche Betrachtungen bei G. *Briegleb*, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **53**, 350 [1949].

¹²⁾ K. *Freudenberg* u. R. *Kraft*, Chem. Ber. **83**, 530 [1950].