

N-Brom-phthalimid und Acetessigester.

Das Imid wurde nach Bredt und Hof¹⁾ dargestellt. Zu 11.2 g Acetessigester (1 Mol.) in 30 ccm absol. Äther wurden unter Kühlung 19.5 g Brom-phthalimid (1 Mol.) in vier Portionen innerhalb dreier Tage zugesetzt. Nach weiterem eintägigem Stehen verlief die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier nur noch schwach positiv. Der weiße Bodenkörper zeigte nach Umkrystallisieren aus heißem Äther den Schmp. 233°: Phthalimid. Die Ätherlösung wurde gereinigt und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierte die Hauptmenge bei 90–110° (11 mm Druck). Durch Einwirkung von Thioharnstoff nach der Hantzschschen Methode wurden daraus weiße Krystalle von Aminomethyl-thiazol-carbonsäureester vom Schmp. 174° erhalten.

57. Walter Fuchs:

Über Lignin und den Sulfit-Kochprozeß.

(Eingegangen am 3. September 1920.)

Vor kurzem hat Hr. Klason an dieser Stelle²⁾ an seine Annahme über das Lignin beim Nadelholz erinnert. Es heißt dann in der Arbeit, »daß keine andere Theorie über den Bau des Lignins sich hat geltend machen können oder auch nur, meines Wissens, bekannt ist«. Ich bedauere, sagen zu müssen, daß sich Hr. Klason hier im Irrtum befindet. Es gibt speziell über das Lignin mehrere Theorien! Allerdings sind die Arbeiten des Gebietes weit verstreut und z. T. schwer zugänglich. Die Frage soll daher kurz behandelt werden, soweit es der kostbare Raum der »Berichte« gestattet.

Nach Croß und Bevan³⁾ liegt dem Lignin ein cyclisches, partiell hydriertes Keton nebst einem Pyronkern zugrunde. Ihre Vorstellungen werden neuerdings von Dorée und Cuninghame⁴⁾ akzeptiert und vertreten. Nach Klasons ursprünglicher Annahme⁵⁾ ist das Lignin ein Kondensationsprodukt von Coniferyl- und Oxy-coniferylalkohol, nach der zitierten Arbeit²⁾ ließe sich denken, »daß ein Teil des Allylalkohol-Komplexes in einer isomeren Aldehydform, oder auch als Coniferylaldehyd, $R\cdot CH:CH\cdot CHO$, vorläge«. Weitere Theorien stammen von verschiedenen Pflanzenphysiologen. Andere Forscher bezweifeln die Einheitlichkeit des Lignins überhaupt und erblicken in ihm ein Gemenge verschiedener und verschiedenartiger Substanzen. Eine solche, ausdrücklich spezialisierte Meinung äußert z. B. Zeisel⁶⁾.

¹⁾ B. 33, 23 [1900].

²⁾ B. 53, 707 [1920].

³⁾ Cellulose (London, 1903), S. 137.

⁴⁾ Soc. 103, 677; C. 1913, II 246.

⁵⁾ Chem. Zusammensetzung d. Fichtenholzes (Berlin, 1911), S. 24.

⁶⁾ Die Rohstoffe des Pflanzenreichs v. Wiesner, II 345 (Leipzig, 1918).

Unter den Ansichten über das Lignin ist Klasons Hypothese nur eine. Schwalbe¹⁾, ein vorsichtig urteilender Kenner des Gebietes, bemerkte ganz kürzlich: »Die Beweisführung Klasons fußt im wesentlichen auf bloßen Analogieschlüssen«²⁾. Einzelne Forscher des Gebietes verzichteten endlich ganz darauf, sich einer der erwähnten Theorien, oder auch einer weiteren, anzuschließen. Und der Grund einer solchen Resignation ist der gleiche, der auch die Fülle der Ansichten auf diesem Gebiete verursacht hat: der Umstand nämlich, daß hier die Zahl der eindeutigen sichergestellten Tatsachen äußerst gering ist. Das Tatsachenmaterial muß daher kurz betrachtet werden.

Das Lignin und seine häufigen Derivate, Ligninsäuren und Lignosulfonsäuren, sind hochmolekulare Kolloide; eines von ihnen in kristallisierter oder sonst zweifellos einheitlicher Form zu gewinnen, gelang bisher nicht. Die Frage nach der Einheitlichkeit der Lignin-Präparate erscheint in einer Arbeit von Hönig und Spitzer experimentell behandelt. Hönig und Spitzer³⁾ haben gezeigt, daß man das Bariumsalz der »Lignosulfonsäure« durch fraktionierte Fällung in eine Anzahl von Präparaten zerlegen kann, die untereinander zwar sehr ähnlich und, wie sich ergab, auch nahe verwandt sind, aber doch analytisch genau unterschieden werden können. Seither darf offenbar ein Ligninkörper nicht mehr ohne weiteres als einheitlich betrachtet werden.

Die Aufgabe, auf wesentlich physikalischem Wege die Ligninkörper in einzelne schärfer umrissene Individuen zu zerlegen, ist aber ebenso schwierig, wie etwa bei den hochmolekularen Eiweißkörpern und Kohlehydraten. Und wie bei letzteren, so ist auch bei den Ligninen als zunächstliegende und erste Aufgabe der Abbau zu einheitlichen Spaltprodukten einfacher Art zu betrachten; es gilt, anders ausgedrückt, zunächst die Bausteine der Lignine zu fassen. Auch in dieser Beziehung liegt nur ein sehr dürftiges Beobachtungsmaterial vor, das obendrein kritischer und experimenteller Sichtung bedarf. Croß und Bevan⁴⁾ haben aus ihrem »Ligninchlorid« verschiedene gechlorte Phenole und Chinone isoliert. Ein schlüssiger Konstitutionsbeweis für ihre Produkte fehlt. Dann hat Grafe⁵⁾ aus

¹⁾ Enzyklopädie der technischen Chemie v. Ullmann, VI 418 (Berlin-Wien, 1919).

²⁾ Neuerdings (B. 53, 1864 [1920]) hat Hr. Klason seine ursprüngliche Annahme ganz verlassen oder zumindest bis zur Unkenntlichkeit modifiziert. Nach dieser letzten Arbeit bestünde das Lignin aus einem Acrolein- oder α -Lignin, das nach dem Flavonol-Typus gebaut sei, und einem Carboxyl- oder β -Lignin; diese beiden sollen miteinander und mit der Cellulose chemisch verbunden sein. Speziell die Flavonol-Annahme fußt nur auf Analogieschlüssen.

³⁾ M. 39, 1 [1917]; C. 1918, II 374.

⁴⁾ l. c., S 96 ff.

⁵⁾ M. 25, 987 ff [1904]; C. 1904, II 1616.

Holz, sowie aus Sulfitablauge Vanillin erhalten. Angesichts seines Ausgangsmaterials, seiner gewaltsamen Arbeitsweise (Erhitzen in der Bombe bei 180°) und schlechten Ausbeute wäre aus seinem Befunde auch dann wenig zu schließen, wenn das Vanillin regelmäßig erhältlich wäre. Nun hat aber kein einziger der späteren Forscher¹⁾ den Aldehyd wiedergewinnen können! Und wenn Klason²⁾ schreibt, daß er die Angabe Grafes »durch Darstellung von Protocatechusäure direkt aus Lignin durch Kalischmelze verifizieren« konnte, so geht hieraus vor allem hervor, daß er das Vanillin eben auch nicht erhielt! Protocatechusäure ist dagegen mit Sicherheit sowohl aus Lignin³⁾, wie aus Lignosulfonsäuren⁴⁾ gewonnen worden; aus letzteren nach einer neuen Literaturangabe auch Brenzcatechin und Vanillinsäure⁵⁾. Ferner wurde aus allen Fraktionen, der Lignosulfonsäuren eine und dieselbe Substanz gewonnen, die als Gerbsäure der Catechugruppe charakterisiert werden konnte und in der eine Zwischenstufe des Abbaus zu Protocatechusäure vorliegt⁶⁾. Jedoch war diese Substanz amorph. Von aliphatischen Verbindungen sind aus Ligninkörpern bisher nur einfachste Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure mit Sicherheit gewonnen worden; Säuren der Zuckergruppe, nach denen besonders gefahndet wurde⁶⁾, nicht.

Was die Diskussion dieser spärlichen Befunde betrifft, so ist in jedem Falle ein besonderes Gewicht auf die erzielte Ausbeute an Spaltprodukt zu legen. Denn angesichts des Umstandes, daß in keinem Falle besondere Kriterien für die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials gegeben sind, muß sich bei sehr geringen Ausbeuten immer der Einwand erheben, daß geringfügige Beimengungen des angewandten Präparates die Bildung der erhaltenen Substanz verursacht hätten. Die Ausbeuten von etwa 15% Protocatechusäure und durchschnittlich 35% Gerbsäure sind in dieser Hinsicht zwar nicht unbefriedigend, zeigen aber auch wieder deutlich, daß wir über die Hauptmasse der Ligninkörper noch gar nichts wissen. Weiterhin ist die Forderung zu stellen, daß die Methode der Spaltung möglichst wenig gewaltsam und möglichst leicht zu durchschauen sei; nur unter dieser Bedingung besteht Gewähr dafür, daß man ein primäres Spaltungsprodukt erhält und nicht einen Körper, der erst sekundären Vorgängen während der Reaktion seine Entstehung verdankt. Alkali-

¹⁾ Vergl. Dorée und Cunningham l. c.; Wichelhaus und Lange, B. 49, 2001 [1916]; Hönig und Fuchs, M. 40, 342 [1919]; C. 1920, I 423.

²⁾ B. 53, 708 [1920].

³⁾ Klason, nach C. 1919, I 92.

⁴⁾ Hönig und Fuchs, M. 40, 341 [1919]; C. 1920, I 423.

⁵⁾ Melander, nach C. 1919, I 863.

⁶⁾ Hönig und Fuchs, M. 41, 215 [1920].

schmelzen bei 280—300° müssen da natürlich Bedenken erregen. Gegen die Arbeitsweise, die zur Gewinnung der erwähnten Gerbsäure der Catechugruppe führte Kochen von Lignosulfonsäuren mit Barytwasser —, ist kaum etwas einzuwenden; doch ist leider gerade in diesem Falle das Produkt amorph. Immerhin gestattet die letztere Reaktion im Zusammenhang mit allen anderen Literaturangaben die Aussage, daß am Aufbau der Lignin-Moleküle Verwandte höherer Phenole besonderen Anteil haben. Ob Phenole die einzigen Bausteine des Lignin Moleküls bilden, ob es außer ihnen nicht auch andere gibt, ob die Phenole depsid-ähnlich oder sonstwie miteinander verknüpft sind, darüber wissen wir aber, wie man sieht, so gut wie nichts.

Angesichts der Unsicherheit, die solcherart über die Einheitlichkeit, sowie über die Bausteine der Ligninkörper herrscht, hat die Untersuchung darüber, welche kleinere Atomgruppen im Lignin-Moleküle vorhanden seien, offenbar nur bedingt Möglichkeit und Interesse. Methoxylgruppen sind in allen Ligninkörpern enthalten; zum kleinsten Teile sind sie leicht abspaltbar, in der Hauptsache aber in fester aromatischer Bindung. Acetylgruppen sind auch vorhanden: Pringsheim und Magnus¹⁾ glauben, im verschiedenen Acetylgehalt einzelner Hölzer ein Mittel zu haben, um verschiedene Ligninsorten zu unterscheiden (über deren Unterschiede sonst nichts Rechtes bekannt ist). Formylgruppen sind in den Hölzern wohl auch enthalten. Doppelbindungen sind im Lignin sehr wahrscheinlich anwesend; für ihr Vorhandensein spricht die leichte Oxydierbarkeit des Lignins, die nur allzuleicht zu weitgehender Zerstörung führt, sowie die Fähigkeit, Sulfid unter Bildung von Sulfonsäuren zu addieren. (Besonders leichte oxydative Zerstörung ist wohl vor allem Phenolen²⁾ eigentümlich!) Hydroxylgruppen sind sowohl bei den Lignosulfonsäuren, als auch beim Lignin nachgewiesen³⁾. Von allen Forschern des Gebietes wird ferner die Anwesenheit der Carbonylgruppe in den Ligninen angenommen; mit vollster Sicherheit nachgewiesen ist sie jedoch nicht. Die Einwirkung aromatischer Hydrazine hat kein faßbares Resultat ergeben. Und der Indizienbeweis, den Klason⁴⁾ für ihre Anwesenheit führte und der auf der lockeren Bindung von schwelliger Säure, sowohl durch Holz, als auch durch Lignosulfonsäuren beruht, kann keineswegs als zwingend gelten. Denn auch die phenolische Hydroxylgruppe ist der lockeren Bindung von Bisulfid⁵⁾

¹⁾ Ph. Ch. 105, 159 [1919]; C. 1919, III 668.

²⁾ Vergl. z. B. Pence, C. 1918, I 1726.

³⁾ Chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes, S. 20, 28; B. 53, 1868 [1920].

⁴⁾ Chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes, S. 22.

⁵⁾ Vergl. Bucherer, J. pr. [2] 69, 49 [1901]; C. 1904, I 811.

fähig. Daher ist vom chemischen Standpunkte aus vorläufig auch die Erörterung der Frage müßig, ob die Carbonylgruppe gerade in Form von Aldehydgruppe vorliege. Dies hat man aus verschiedenen Farbenreaktionen der Hölzer schließen wollen. Aber Klason¹⁾ hat bereits geäußert, »daß die Stoffe, welche die Farbenreaktionen des Holzes verursachen, in sehr untergeordneter Menge vorkommen«. Dies geht direkt wohl aus den neueren Untersuchungen von Wichelhaus²⁾ hervor. Das Reduktionsvermögen der Hölzer, das man im gleichen Sinne deuten zu sollen glaubte, ist, quantitativ gemessen, äußerst gering³⁾. Und was die von Klason⁴⁾ behandelte Naphthylamin-Fällung der Lignosulfonsäuren betrifft, so ist, abgesehen von manchem anderen, zu sagen, daß Bildung und Eigenschaften dieser Fällung vom Standpunkt der Formel von Dorée und Cuninghame mit ihrem partiell ungesättigten cyclischen Keton ganz genau die gleichen sein müßten, wenn auch Klason glaubt, nur durch Annahme eines Acrolein-Komplexes, $R \cdot CH:CH \cdot CHO$,⁵⁾ seine Befunde deuten zu können. Von einem sicheren Nachweis der Aldehydgruppe kann also keine Rede sein; nur Carbonyl-Sauerstoff ist wahrscheinlich. Carboxyl kommt im Lignin-Molekül möglicherweise in gebundener Form vor. Unsere heutige Kenntnis des Lignins läßt sich nach all dem folgendermaßen zusammenfassen: Die Ligninkörper sind zwar nicht einheitlich, wahrscheinlich aber ist ihre Komplexität eine ähnliche wie etwa bei hochmolekularen Eiweißkörpern oder Kohlehydraten. Unter ihren Bausteinen sind Phenole nachgewiesen; sie enthalten Methoxyl-, Acetyl-, Hydroxyl-, Carbonylgruppen, ferner doppelte Bindungen. Über die Hauptmasse des Lignin-Moleküls und über seine Bauverhältnisse wissen wir jedoch nur sehr wenig.

Wie können wir nun die Vorgänge der Sulfitkochung deuten? Beim Sulfit-Kochprozeß müssen wir mindestens zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden: Erstens die Herauslösung der Ligninsubstanz aus ihren natürlichen Bindungsverhältnissen im Holze und zweitens die Überführung der freien Ligninsubstanz — eventuell nach irgendwelchen Veränderungen — in lösliche Schwefelverbindungen. Eine »Theorie des Sulfit-Kochprozesses« muß offenbar von beiden Vorgängen begründete Rechenschaft geben können; in diesem Sinne aber gibt es derzeit überhaupt keine Theorie des Sulfit-Kochprozesses, da die Deutungen der Literatur sich bewußt oder unbewußt auf den zweiten Vorgang beschränken. Denn um über den Vorgang der

¹⁾ Chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes, S. 19.

²⁾ B. 49, 2001 [1916]; 50, 1683 [1917].

³⁾ Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, II 338.

⁴⁾ B. 53, 707, 1862 [1920].

Herauslösung der Ligninsubstanz aus dem Holz eine Meinung zu äußern, muß man etwas über die Bindungsverhältnisse zwischen Lignin und Cellulose wissen. In dieser Hinsicht stehen sich zwei verschiedene Meinungen gegenüber: nach der einen besteht chemische Bindung, welche Lignin und Cellulose esterartig verknüpft, nach der anderen liegt bloß mechanische Inkrustation nach kolloid-chemischen Regeln vor. Sicherer wissen wir in der Sache aber nicht. Was nun die Überführung der Ligninsubstanz in lösliche Schwefelverbindungen anlangt, so hat die bisherige Forschung mit Klason zwei, mit Bucherer¹⁾ aber drei Möglichkeiten ins Auge gefaßt. Danach vermag sich schweflige Säure an Doppelbindungen zu addieren, sie vermag ferner mit der Carbonylgruppe zu den bekannten Additionsverbindungen der Aldehyde und Ketone zusammenzutreten, und sie vermag endlich Phenol-Hydroxyl in leicht lösliche Schwefligsäureester zu verwandeln. In der Tat ist in den Lignosulfonsäuren ein Teil der schwefligen Säure locker gebunden und leicht abspaltbar, wie dies ester-ähnlichen Verbindungen eigentümlich ist. Ein anderer Teil des Schwefels aber ist überaus fest und in Form der Sulfogruppe vorhanden; dieser Teil verleiht überhaupt den Lignosulfonsäuren den Charakter aromatischer Sulfonsäuren.

Um nun vom Boden unserer heutigen Kenntnisse aus alle diese Verhältnisse mit dem Vorgang der Sulfirkochung zu verknüpfen, habe ich²⁾ die Vermutung geäußert, daß die Phenolkkerne im Ligninkomplex gegenüber schwefliger Säure in ihrer tautomeren Form als ungesättigte cyclische Ketone aufzutreten vermögen. So kommt es zur Bildung wahrer Doppelbindungen, die dann bekanntermaßen schweflige Säure in Form der Sulfogruppe binden können. Die Carbonylgruppen der tautomeren Form treten hierbei mit dem Bisulfid zu fester oder lockerer gebauten Additionsverbindungen zusammen. Die Berechtigung einer solchen Grundauffassung hat sich seither in einer Experimentaluntersuchung mehrfach bewährt³⁾. Die Hypothese schafft ein Bild der Vorgänge beim Löslichmachen des Lignins ausschließlich auf Grund der Ermittlung, daß im Lignin Phenolkkerne sicherlich und Carbonyl-Sauerstoff höchstwahrscheinlich vorhanden sind; dabei ist sie sich bewußt, nur einen Teilvorgang des Kochprozesses zu erklären. Eine Theorie des Gesamtprozesses der Sulfirkochung zu geben,

¹⁾ Z. Ang. 19, 1649 [1905]

²⁾ Andeutungsweise B. 52, 2281 [1919]; ausführlicher in meiner Habilitationsschrift: »Zur Kenntnis des Lignins und zur Theorie des Sulfit-Kochprozesses« (Brünn, 1919).

³⁾ Vergl. B. 52, 2281 [1919]; 53, 886 [1920].

ist die Zeit noch nicht gekommen. Ebensovienig können wir heute schon, wie meine Darlegungen zeigen, eine Strukturformel des Lignins aufstellen.

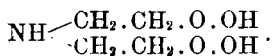
Brünn, Institut für organ. Agrikultur- und Nahrungsmittel Chemie
d. Deutsch. Techn. Hochschule.

58. C. von Girsewald und H. Siegens: Über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Hexamethylen-tetramin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

Vor mehreren Jahren zeigte der eine von uns¹⁾, daß Hexamethylen-tetramin mit konz. Wasserstoffperoxyd-Lösung eine Additionsverbindung der Formel $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ gibt, während bei der Einwirkung dieser Körper aufeinander in Gegenwart von schwachen Säuren Hexamethylen-triperoxyd-diamin, $(\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2)_3\text{N}_2$, entsteht. Leulier²⁾ stellte nun durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Urotropin in Gegenwart starker Säuren ein Peroxyd her, das nach seiner Beschreibung die gleichen Eigenschaften wie Hexamethylen-triperoxyd-diamin besitzt. Er erhielt durch Analysen für den Kohlenstoff und aktiven Sauerstoff des Körpers auch Werte, die innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen mit der Berechnung für Hexamethylen-triperoxyd-diamin übereinstimmten. Auf den letzteren Körper stimmten jedoch nicht die Resultate seiner Stickstoffbestimmung und dadurch auch die als Rest berechneten Werte für Wasserstoff. Er erteilte auf Grund seiner Analysen dem Körper die Formel:



Während die Bildung des Hexamethylen-triperoxyd-diamins aus Urotropin, Wasserstoffperoxyd und Säure durch folgende Formelgleichung leicht erklärt werden kann:

$\text{N}_4(\text{CH}_2)_6 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2(\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3$,
ist dies für die Bildung des Körpers der Formel $\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{OH})_2$ nicht möglich. Mit der Formel Leuliers ist auch die Unlöslichkeit des Körpers in Wasser nicht vereinbar. Die Hydroperoxydgruppen — O.OH erhöhen, wie Clover und Houghton³⁾ am Beispiel der

¹⁾ C. v. Girsewald, B. **45**, 2571 [1912].

²⁾ J. Pharm. Chim. [7] **15**, 222 [1917]; C. **1917**, II 102.

³⁾ C. **1904**, II 766