

## 3-Acetylamino-thionaphthen (III).

In geringer Ausbeute wurde diese Substanz durch Zusatz von Acetanhydrid zu dem bei der Darstellung des Imins II erhaltenen Dampfdestillat gewonnen. In größerer Menge kann man sie als dicken, weißen Niederschlag sehr bequem bekommen, wenn man das bei dem eben geschilderten Versuche erhältliche Wasserdampf-Destillat mit Essigsäure-anhydrid durchschüttelt. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt dann die Verbindung den bereits von Friedländer festgestellten Schmp. 169°.

0.080 g Sbst.: 5.24 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{10}H_9ONS$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.36.

Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn man wie folgt verfährt: 4 g 3-Oxy-thionaphthen werden mit 20 g Eisessig und 7 g Acetamid 6 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man braucht dann die Lösung nur mit Wasser zu verdünnen und den ausfallenden Niederschlag 1-mal aus Wasser umzukrystallisieren, um das Acetylerivat in ca. 30-proz. Ausbeute rein zu bekommen.

## 228. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Lignins, XII. Mitteil.: Über die quantitative Zusammensetzung des Lignins in verschiedenen Pflanzen.

(Eingegangen am 30. April 1930.)

Nach früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> erhält man bei der Sulfit-Kochung des Fichtenholzes bei 100° eine Sulfonsäure, deren  $\beta$ -Naphthylamin-Salz die Formel  $3C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  hat. Bei diesen früheren Untersuchungen hatte sich auch bereits gezeigt, daß bei längerer Kochzeit und namentlich bei höheren Temperaturen der Schwefelgehalt der Säure erhöht wurde, so daß schließlich eine Säure gewonnen werden konnte, deren Naphthylamin-Salz nahezu der Formel  $C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  entsprach. Synthetische Versuche<sup>2)</sup> lehrten dann, daß diese Verbindung  $C_{10}H_{10}O_3$  als eine für schweflige Säure additionsfähige Form des Coniferylaldehyds ( $\alpha$ -Coniferylaldehyd) anzusehen sei.

Gut durchgeführte Sulfit-Kochungen in der Technik zeigten nunmehr, daß die Ablauge zwar ebenfalls ein Naphthylamin-Salz von der Formel  $3C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$  gibt, daß in der Mutterlauge dabei aber gleichzeitig in kleinen Mengen Sulfonsäuren von höherem Schwefelgehalt vorhanden sind.

Das Holz der unten angeführten Nadelhölzer wurde bei diesen Versuchen im Dampfschrank etwa 2 Tage mit nahezu gesättigter schwefliger Säure gekocht; dann wurden aus den erhaltenen Laugen die  $\beta$ -Naphthylamin-Salze dargestellt. Diese wiesen alle die gleichen physikalischen Eigenschaften auf.

Die Analysen-Proben wurden zuletzt bei 120—130° getrocknet. Der Gehalt an Sauerstoff ist berechnet.

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920], 55, 448 [1922], 57, 300 [1924], 58, 375, 1761 [1925], 61, 171, 614 [1928], 62, 635, 2523 [1929], 63, 792 [1930].

<sup>2)</sup> B. 63, 912 [1930].

	Holz der Fichte		Tanne	Abies sib.	Föhre	Lärche	Taxus	Mittel
	ber.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.
C <sub>40</sub> .....	64.78	63.73	62.84	62.76	63.99	63.33	63.51	63.36
H <sub>32</sub> .....	5.26	5.30	5.20	5.22	5.20	5.30	5.20	5.24
O <sub>11</sub> .....	23.75	24.33	24.76	24.70	24.57	24.27	25.00	24.60
S .....	4.32	4.62	5.00	5.03	4.34	5.00	4.50	4.75
N .....	1.89	2.02	2.20	2.29	1.90	2.10	1.79	2.05
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

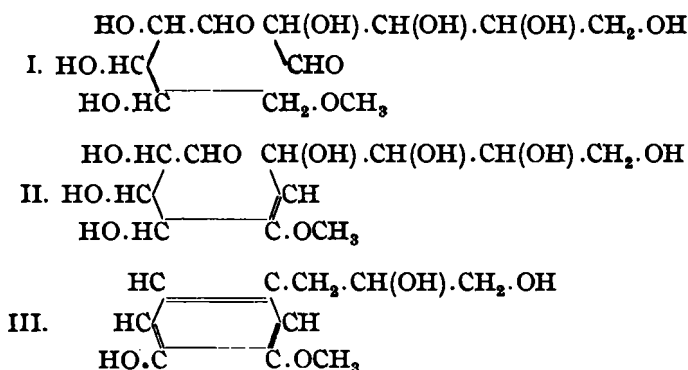
Vergleicht man die Mittelwerte mit den berechneten Zahlen, so findet man, daß die Reaktion etwas weiter gegangen ist, als der Formel entspricht.

Besonders dürfte zu beachten sein, daß das eigentümliche Geschlecht Ginkos, das in älteren geologischen Perioden reichlich vertreten war, durch sein Lignin mit 63.47% C als ein wahres Nadelholz charakterisiert ist.

Die Synthesen des  $\alpha$ -Coniferylaldehyds bzw. einer kondensierten Form desselben, bei welchen sowohl vom Vanillin als auch vom Coniferylalkohol ausgegangen wurde, zeigten, daß das Methoxyl die Metastellung zur aliphatischen Gruppe einnimmt.

Wie ich früher hervorgehoben habe, dürften Pentosen, und namentlich Xylose, als Muttersubstanz des Lignins anzusehen sein. Die Pentosen werden teilweise durch in den Blättern synthetisch gebildeten Formaldehyd methyliert:  $3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3.\text{OH} + \text{CO}_2$ . Die Formel für die Bildung des Coniferylalkohols wird somit:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5.\text{CH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , und die Lignin-Bildung stellt sich demnach als ein Atmungsprozeß des Holzes heraus.

Die Ringschließung kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Die aliphatische Propylenglykol-Gruppe,  $\text{CH}_2.\text{CH(OH).CH}_2\text{.OH}$ , resp.  $\text{CH(OH).CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ , wird durch Autoxydation in die entsprechende Aldehydgruppe übergeführt und das Ganze dann durch Autopolymerisation in Lignin.

Werden nun Lignosulfonsäuren aus unseren gewöhnlichen Laubhölzern in derselben Weise wie die entsprechenden Säuren aus den Nadelhölzern dargestellt, so sind die Naphthylamin-Salze nach der folgenden Formel zusammengesetzt:  $3(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{O}), \text{H}_2\text{SO}_3, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ .

	Holz der Buche		Buche	Buche	Birke	Eiche	Espe	Erle	Esche	Mittel
	ber.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	
C <sub>40</sub> .....	60.84	61.50	61.20	60.85	61.50	60.70	60.91	61.97	60.84	61.18
H <sub>39</sub> .....	4.94	5.15	5.23	5.20	5.15	5.26	5.29	4.94	4.95	5.15
O <sub>14</sub> .....	28.40	28.06	28.14	28.54	27.33	27.48	26.17	26.77	28.40	27.61
S .....	4.05	3.74	3.86	3.86	4.22	4.53	5.32	4.40	4.04	4.25
N .....	1.77	1.55	1.57	1.55	1.80	2.03	2.31	1.92	1.77	1.81
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

Nur für das Buchen- und Birkenholz-Lignin kann man aus der Literatur eine Vorstellung darüber gewinnen, welchen Platz das Sauerstoffatom im Molekül einnimmt. Nach Hofmann<sup>3)</sup> enthält der Teer aus diesen Hölzern Pyrogallol-dimethyläther, auch wohl Methyl- und Propyl-pyrogallol-dimethyläther. Die Untersuchungen von v. Wacek<sup>4)</sup> über das methylierte Buchenholz sprechen auch nicht dagegen. Wenn man nun die Protocatechusäure als Typus für das Nadelholz-Lignin annimmt, so wird die Gallussäure zum Typus für das Buchenholz-Lignin und wahrscheinlich auch für die Mehrzahl der Lignine im Pflanzenreich überhaupt. Auch in den monokotylen Pflanzen scheint dasselbe Lignin vorzukommen:

	Weizen-	Roggen-	Gersten-	Hafer-	Scirpus	Bambus	Mittel
	stroh	stroh	stroh	stroh			
	ber.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.	gef.
C <sub>40</sub> .....	60.84	60.11	60.58	61.10	61.50	61.80	60.68
H <sub>39</sub> .....	4.94	5.35	5.15	4.93	5.21	5.15	5.15
O <sub>14</sub> .....	28.40	27.98	27.31	27.61	26.31	25.39	27.16
S .....	4.05	3.88	4.85	4.21	4.88	5.33	4.56
N .....	1.77	1.68	2.11	2.15	2.10	2.33	1.69
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

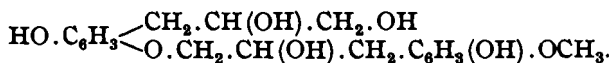
Wie bereits erwähnt, kann das Lignin der Coniferen als polymere Form des Guajacol-propylenglykolaldehyds angesehen werden; zum mindesten ein großer Teil der übrigen höheren Pflanzen enthält dagegen ein Lignin, das als polymere Form eines Oxy-guajacol-propylenglykolaldehyds aufzufassen wäre. Die Synthese dieses letzteren Lignins in den Pflanzen scheint im Prinzip nicht von der Bildung des Coniferen-Lignins getrennt zu sein.

Die erste Reaktion bei der Formaldehyd-Umwandlung verlief in diesem Falle dann nach der Formel:  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}\cdot\text{CHO} + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$ . Wenn die so entstandene Ameisensäure dann Gelegenheit hat, in den Reaktionsverlauf bei der Zusammenschließung von Pentose und Methyl-pentose einzugreifen, kann sie oxydierend wirken und selbst zu Formaldehyd reduziert werden:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\cdot\text{CH}_3 + \text{HO}\cdot\text{CHO} = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Lignosulfonsäuren in der gewöhnlichen Sulfite-Abfalllauge, die durch  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt werden, habe ich  $\alpha$ -Lignosulfonsäuren genannt. Das Lignin darin ist ein kondensierter Coniferen-aldehyd. Etwa 70% des Lignins der Coniferen gehen in diese Säure über. Die nicht fällbaren Lignosulfonsäuren, die sich in allen Pflanzen finden, habe ich als

<sup>3)</sup> B. 11, 333 [1878].<sup>4)</sup> B. 63, 282 [1930].

$\beta$ -Lignosulfonsäuren bezeichnet. Da sie von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid nicht gefällt werden, können sie keine Aldehydgruppen enthalten. Nur die  $\beta$ -Säure aus Fichtenholz habe ich näher untersucht<sup>5)</sup>. Daß sie zum Protocatechusäure-Typus gehört, zeigt die Alkalischemelze. Nun ist aber in dem aromatischen Komplex nur die halbe Menge Methoxyl vorhanden. Ich habe die Säure gedeutet als ein Propylenglykol-brenzcatechin, das mit Propylenglykol-guajacol ätherartig verbunden ist:



Durch zweckmäßige Oxydation geht dann die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  in die Aldehydgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$  über; die Zusammensetzung der  $\beta$ -Säure wird somit  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$ <sup>6)</sup> und die Formel ihres Naphthylamin-Salzes:  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 63.18, H 5.26, S 5.81, N 2.54,  $\text{CH}_3\text{O}$  5.6.

Gef. „ 62.92, „ 5.40, „ 5.85, „ 2.32, „ 5.5.

Hierzu muß aber bemerkt werden, daß Tatsachen, die zur endgültigen Feststellung der Konstitution des  $\beta$ -Lignins ausreichen würden, zurzeit noch nicht bekannt sind.

## 229. Percy Brigl und Helmut Mühlischlegel: Kohlenhydrate, IX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Derivate der Aldehydform der Glucose.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 10. Mai 1930.)

Zwischen den Reaktionen der Glucose und anderer Zucker im Laboratorium und in der belebten Natur besteht noch ein tiefgehender Unterschied: Gegenüber der spielenden Leichtigkeit, mit der die Natur die Kohlenstoffkette verkleinert oder vergrößert, Ringsysteme bildet, Kondensationen und Polymerisationen vor sich gehen läßt, wirkt die Mehrzahl der rein chemischen Umsetzungen schwerfällig und wenig abwechslungsreich. Sind die letztgenannten Umsetzungen doch meist nur die eines 5-wertigen Alkohols mit einer stärker reaktionsfähigen Hydroxylgruppe, mag es sich nun um die übliche Form der Glucose mit dem 6-gliedrigen Heterocyclus, um die Pyranose, oder um die etwas reaktionsfähigere Form der Furanose handeln.

Nun gibt es noch eine dritte Form der Glucose, von der man nach allen chemischen Analogien eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, nämlich die wirkliche Aldehydform der Glucose mit offener Kette. Von dieser *al*-Glucose, wie sie im folgenden im Gegensatz zu den ringförmigen Gebilden genannt sei, sind nur wenige Derivate bekannt. Sieht man von einigen stickstoff-haltigen Substanzen ab, deren Zuteilung zu einer besonderen Glucose-Form meist noch unsicher ist — Behrend<sup>2)</sup> hat für eins

<sup>5)</sup> B. 61, 614 [1928].

<sup>6)</sup> In der oben erwähnten Abhandlung ist fehlerhaft angegeben  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_6$ .

<sup>1)</sup> Kohlenhydrate, VIII. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. 62, 1716 [1929].

<sup>2)</sup> Behrend u. Lohr, A. 362, 78 [1908]; Behrend u. Reinsberg, A. 377, 189 [1910].