

417. Karl Freudenberg und Walter Dürr: Lignin und Stickstoffdioxyd. (15. Mitteilung über Lignin und Cellulose.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 22. September 1930.)

Nachdem sich ergeben hatte, daß die Einwirkung von Brom auf Lignin nicht in einer Addition, sondern einer Substitution besteht, war zu prüfen, ob sich das Lignin auch gegenüber nitrierenden Mitteln wie eine aromatische Substanz verhält. Die Einwirkung von Salpetersäure verläuft unübersichtlich wie die meisten Angriffe auf das Lignin; sie bleibt nicht bei einer bestimmten Stufe stehen und kommt erst zum Abschluß, wenn tiefe, nicht mehr charakteristische Abbauprodukte entstanden sind. Besseres konnte von Stickstoffdioxyd erwartet werden, denn H. Wieland²⁾ hat gezeigt, daß mit diesem Reagens zahlreiche Nitrierungsreaktionen wesentlich glatter verlaufen als mit Salpetersäure. Während an aliphatische Doppelbindungen 2-mal Stickstoffdioxyd angelagert wird, tritt bei aromatischen Körpern Substitution ein, der gleichfalls zunächst eine Addition von 2 Mol. Stickstoffdioxyd vorausgeht. Unter Abspaltung von salpetriger Säure, die ihrerseits weiter zerfallen oder reagieren muß, entsteht alsdann die aromatische Nitroverbindung.

Während unserer Arbeit erschien eine kurze Mitteilung von A. Schaarschmidt³⁾ über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Holz und Lignin. Daraus geht hervor, daß Stickstoffdioxyd unter den von Schaarschmidt gewählten Bedingungen, die nicht näher angegeben sind, den Lignin-Anteil sehr stark angreift. Wir konnten jedoch feststellen, daß Stickstoffdioxyd auf isoliertes Fichtenholz-Lignin und dessen Derivate unter sehr vorsichtig gewählten Bedingungen zwar in rascher Reaktion einwirkt, daß diese aber auch bei einem Überschuß des Reagens zum Stillstand kommt, ohne das Material vollkommen zu zerstören.

Orientierende Versuche.

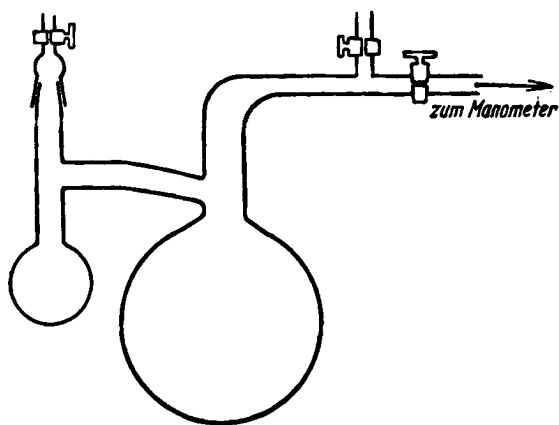
Zunächst wurde in einer Apparatur (s. Figur auf S. 2714), die den Gasdruck zu messen erlaubt, der zeitliche Verlauf der Reaktion untersucht: Ein enghalsiger Rundkolben von etwa 800 ccm Inhalt ist durch ein

¹⁾ 14. Mitteil.: B. 63, 1510 [1930]; letzte Mitteilung über Lignin: B. 62, 1814 [1929]. Bei der Abfassung unserer letzten Mitteilung über Lignin ist uns zu unserem großen Bedauern die sehr interessante Arbeit von A. Frey (Jahrb. wiss. Botanik 65, 195 [1926]) unbekannt gewesen. In dieser wird die submikroskopische Struktur der Zellmembranen mit polarisations-optischen Methoden untersucht. Unsere Versuche über Lignin dürfen als eine Bestätigung der Auffassung von A. Frey angesehen werden, daß die Verholzung eine irreversible Quellung (d. h. intermicellare Einlagerung unter Volumen-Zunahme) bedeutet. Frey hat an Schnitten, die monatelang mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelt waren, die Isotropie des Lignins beobachtet, während die Stäbchen-Doppelbrechung des Lignin-Gerüsts in seiner Versuchs-Anordnung nicht hervortrat.

²⁾ B. 54, 1776 [1921].

³⁾ A. Schaarschmidt, Ztschr. angew. Chem. 42, 618 [1929]. Die Einwirkung von Stickoxyden auf Holz ist auch von anderen früher bearbeitet worden.

seitliches Ansatzrohr mit einem kleineren Kolben von etwa 100 ccm Inhalt, dessen Hals durch eine aufgeschliffene Kappe verschließbar ist, verbunden;



der Hals des großen Kolbens ist zu einem rechtwinkligen Rohr ausgezogen und mit 2 Glashähnen versehen.

In das größere Gefäß wird durch das seitliche Ansatzrohr etwa $\frac{1}{2}$ –1 g scharf getrocknetes Lignin eingebracht. Das seitliche Gefäß enthält ungefähr das gleiche Gewicht Stickstoffdioxid⁴⁾, das in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzen ist.

Das Gefäß wird auf

1 mm Druck evakuiert. Durch einen der beiden Glashähne und eine 1 m lange Glas-Capillare ist das Gefäß an ein Quecksilber-Manometer angeschlossen. Capillare und Manometer-Schenkel sind mit Stickstoff gefüllt. Durch gelindes Erwärmen wird das Glaskügelchen zertrümmert; danach wird das ganze Gefäß sofort in Eiswasser getaucht und der Hahn zum Manometer geöffnet. Die Menge des Stickstoffdioxids und die Maße des Gefäßes sind so gewählt, daß in der Apparatur stets Unterdruck herrscht.

Es zeigt sich, daß der Druck innerhalb weniger Minuten weit unter denjenigen sinkt, den eine entsprechende Menge Stickstoffdioxid im Leerversuch für sich allein anzeigt. Alsdann tritt eine Weile keine Veränderung ein, erst nach $\frac{1}{2}$ Stde. beginnt der Druck wieder langsam zu steigen, um nach 3 Tagen zum Stillstand zu kommen. Es wurde festgestellt, daß diese Druck-Steigerung von entstehendem Stickoxyd herrührt. Alle Versuche, die Gasreaktion messend zu verfolgen, sind gescheitert, hauptsächlich wegen des außerordentlichen Adsorptionsvermögens des Lignins und der komplizierten Gleichgewichte zwischen NO, NO₂, N₂O₄, salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasser. Es besteht kein Zweifel, daß der nachträgliche Druckanstieg auf eine sekundäre Reaktion, offenbar eine Oxydationsreaktion, zurückzuführen ist, und daß für den gesuchten Reaktions-Verlauf einzig die erste, rasch ablaufende Reaktions-Phase maßgebend ist. Dies wird umso deutlicher, wenn statt Lignin Methyl-lignin verwendet wird. In einer früheren Mitteilung⁵⁾ konnte gezeigt werden, daß Lignin zu dem vorhandenen Methoxyl (16%) bei der Methylierung noch ungefähr ein weiteres Methyl aufnimmt, und zwar an der sekundären Hydroxylgruppe der Seitenkette. Offenbar wird durch diese Verätherung die Angriffsstelle für die Oxydations-Reaktion versperrt, denn wenn unter den oben geschilderten Bedingungen Methyl-lignin mit Stickstoffdioxid reagiert, so läßt sich nur die erste Reaktions-Phase feststellen. Innerhalb weniger Minuten, die übrigens nötig

⁴⁾ Mit Stickstoffdioxid wird im folgenden das Gemisch von NO₂ und N₂O₄ bezeichnet.

⁵⁾ B. 62, 1822 [1929]; A. 448, 124 [1926].

sind, damit sich der Gasdruck durch die Capillare ausgleichen kann, sinkt der Druck auf ein Minimum herunter und bleibt dann tagelang unverändert. Auch hier wurde das Auftreten von Stickoxyd festgestellt, aber eine quantitative Auswertung hat diese Versuchs-Anordnung nicht erlaubt. Zur präparativen Darstellung von Nitro-lignin kann die Substanz übrigens auch in einem Gemisch von Benzol und Petroläther suspendiert werden.

Quantitative Versuche.

Hierzu wurde eine Anordnung gewählt, in der die nach der Nitrierung im Reaktionsgefäß entstehenden nitrosen Gase in ein Gemisch von Nitrit und Nitrat übergeführt werden, das dann nach der von J. Meisenheimer und F. Heim⁶⁾ angegebenen Methode analysiert wird. Das Verfahren beruht auf der Überführung der salpetrigen Säure mit Jodwasserstoff in Stickoxyd, welch letzteres volumetrisch gemessen wird; die Salpetersäure wird durch Eisenchlorür und Salzsäure ebenfalls in Stickoxyd verwandelt.

Das Lignin wurde in der oben angegebenen Weise nitriert. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurden in das Gefäß 2 g Natriumbicarbonat, in 100 g Wasser gelöst, eingebracht. In wenigen Minuten sind die nitrosen Gase bis auf einen Rest von Stickoxyd aufgenommen; der Apparat wird mit luft-freier Kohlensäure gefüllt, alsdann werden alle im Gefäß vorhandenen Gase durch einen Kohlensäure-Strom in eine mit 50-proz. Kalilauge gefüllte Gasbürette übergeführt. Das vorhandene Gasvolumen (Stickoxyd) wurde unmittelbar abgelesen, außerdem wurde das Gas in sehr langsamem Strom durch eine Capillare in heiße, mit Schwefelsäure angesäuerte $n/_{10}$ -Permanganat-Lösung eingeleitet. Der Permanganat-Überschuß wurde mit Oxalsäure zurücktitriert. Der volumetrisch und titrimetrisch ermittelte Betrag stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein, es liegt also reines Stickoxyd vor.

Das Lignin wurde von der alkalischen Lösung abfiltriert und gut aus gewaschen. Das Filtrat ist schwach gelb gefärbt, doch kann die gelöste-organische Substanz nur wenige Milligramme betragen und vernachlässigt werden. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum auf etwa 50 ccm eingeeengt und nach der oben angegebenen Methode von J. Meisenheimer und F. Heim auf ihren Gehalt an Nitrit und Nitrat geprüft. Organische Oxydationsprodukte haben sich in der Lösung nicht nachweisen lassen, insbesondere keine Oxalsäure. Auch Kohlensäure entsteht nicht bei der Nitrierungsreaktion, wie ein gesondert angestellter Versuch zeigte. Zu diesem Zweck wurde nach der Nitrierung kohlensäure-freies Wasser in den Kolben eingebracht und mit Baryt alkalisch gemacht, wobei kein Niederschlag entstand. Das einzig auftretende Spaltungsprodukt ist Methylalkohol, der gefunden wurde, als sich ergab, daß bei den Nitrierungen ein ständiger, gleichbleibender Verlust von Methoxyl eintritt. Die Bestimmung dieses abgespaltenen Methylalkohols geschah in folgender Weise:

Das Lignin wird in der üblichen Art nitriert in einem Rundkolben von 100 ccm Inhalt, der durch einen eingeschliffenen Aufsatz verschlossen ist, in welchen ein Zuleitungs- und Ableitungsrohr eingefügt sind, die beide mit Hähnen abgeschlossen werden können. Nach der Nitrierung werden durch den einen Hahn ca. 50 ccm einer 10-proz. Pottasche-Lösung eingesaugt. Sobald alle nitrosen Gase absorbiert sind, wird durch Einleiten von

⁶⁾ B. 38, 3834 [1905].

Kohlensäure der Innendruck mit dem Atmosphärendruck ausgeglichen. Das Kölbchen wird mit dem zweiten Hahn an einem Zeisel-Methoxylbestimmungs-Apparat angeschlossen; der Rundkolben, der das Lignin enthält, wird in einem Wasserbad auf 90° erhitzt und ein schwacher Kohlensäure-Strom durch die Apparatur geleitet. Die Methoxyl-Bestimmung wird in der üblichen Weise durchgeführt; da jedoch mehrere Stunden erforderlich sind, um allen Methylalkohol überzutreiben, ist es zweckmäßig, den Gasstrom, bevor er in die mit Silbernitrat gefüllte Vorlage eintritt, durch 2 mit 5-proz. Natriumthiosulfat- und 5-proz. Cadmiumsulfat-Lösung gefüllte Vorlagen zu leiten. Ein unter gleichen Bedingungen mit nicht nitriertem Lignin angestellter Versuch ergab keinen Nachweis von Methylalkohol.

Messungen.

Das Lignin enthielt vor der Methylierung 16.0% Methoxyl; nach der Methylierung waren 65.9% C, 6.0% H, 28.6% OCH₃ vorhanden. 1.1892 g dieses Materials wurden nitriert. 1.2562 g Nitro-methyl-lignin entstanden hierbei. Das letztere enthielt 58.4% C, 5.7% H, 4.0% N, 23.5% OCH₃. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin nahm es Acetyl auf; gefunden wurden bis zu 7.4% CO.CH₃. An abgespaltenem Methylalkohol wurden 3.1% gefunden.

Zur Anwendung kamen 0.7785 g NO₂.

Es wurden bestimmt:

0.0665 g NO, entsprechend	0.1020 g	„ (I)
0.2460 g HNO ₃ , „	0.2406 g	„ (II)
0.3133 g HNO ₃ , „	0.2275 g	„ (III)
0.0503 g N im Reaktionsprodukt, entsprechend	0.1653 g	
	0.7354 g	

Verlust 0.0431 g NO₂ = 5.5% des angewendeten Stickstoffdioxyds.

Aus 1.189 g Substanz und 0.165 g NO₂ sollten 1.351 g Nitrokörper entstehen. Durch Abspaltung von Methyl gehen hiervon 0.016 g ab, bleiben 1.335 g; gefunden sind 1.256, also beträgt der Verlust 6%.

Berechnung: Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure sind entstanden aus Stickstoffdioxyd, das nicht mit dem Lignin reagiert hat, und salpetriger Säure, die während der Reaktion entsteht und weiter zerfällt. Es interessiert lediglich, daß die Beträge I, II und III gleichkommen 0.3530 g NO₂, das unverändert ist, und 0.2171 g NO₂, dessen Stickstoff zur 3-wertigen Stufe reduziert wurde. Den 0.165 g Stickstoffdioxyd, die in das Lignin eingetreten sind, stehen also 0.217 g Stickstoffdioxyd gegenüber, die gleichzeitig zu salpetriger Säure reduziert werden.

Die Substitutions-Gleichung: C₆H₆ + 2NO₂ = C₆H₅.NO₂ + HNO₃ ist also erfüllt, und es bleibt noch ein Betrag von 0.217—0.165 = 0.052 Stickstoffdioxyd übrig, der während der Reaktion oxydierend gewirkt hat und unter Verlust von 0.009 g Sauerstoff in N₂O₃ übergegangen ist.

Wenn die Reaktion in einer Addition an eine Doppelbindung besteht, so sind hierfür 0.165 g NO₂ verbraucht, während unabhängig davon 0.217 g NO₂ unter Verlust von 0.038 g Sauerstoff zu N₂O₃ reduziert worden sind. Es wird weiter unten erörtert, welcher der beiden Möglichkeiten der Vorzug zu geben ist.

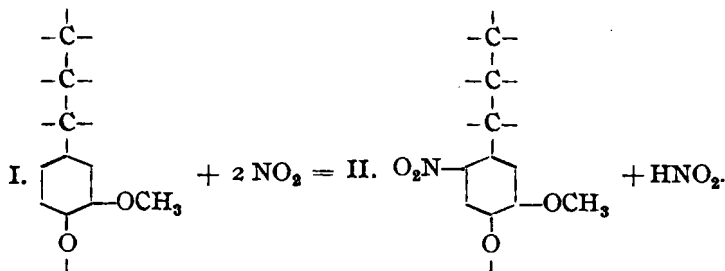
In 100 g Nitro-methyl-lignin befinden sich 87 g des angewendeten Methyl-lignins mit (87×65.9):100 = 57.4% C, 5.2% H und 24.9% OCH₃. Wie schon erwähnt, haben die 87 g Methyl-lignin 3.1% = 2.7 g Methylalkohol (das ist 2.6 g OCH₃ oder 1.2 g CH₄) verloren. Demnach sollten im Nitro-methyl-lignin weniger zu erwarten sein: 0.3% C, 0.1% H, 2.6% OCH₃, also C 57.1, H 5.1, OCH₃ 22.3; gef. C 58.4, H 5.7, OCH₃ 23.5.

Genauere Zahlen sind naturgemäß nicht zu erwarten⁷⁾, aber ihre Bedeutung liegt darin, daß sie eine Sauerstoff-Zufuhr ausschließen. Wenn also Addition von Stickstoffdioxid stattfände, so könnte die begleitende Oxydations-Reaktion nicht in einem Eintritt von Sauerstoff bestehen, der den Kohlenstoff-Gehalt erheblich herabsetzen müßte; wenn allerdings eine Dehydrierung stattfindet, so läßt sich die Addition, verbunden mit Dehydrierung, durch die Analyse nicht von der Substitutions-Reaktion unterscheiden.

Wenn im Reaktionsprodukt das Hydroxyl nach Verley und Bölsing oder nach vorangegangener Acetylierung das Acetyl bestimmt wird, so ergibt sich stets, daß während der Reaktion 2–3% acetylierbares Hydroxyl entstanden sind. Davon ist die Hälfte durch die schon erwähnte Abspaltung von Methylalkohol erklärt. Der Rest ist zu gering, um Spekulationen zu erlauben. Wahrscheinlich ist nicht aller abgespaltene Methylalkohol erfaßt. Oder es brauchen im Lignin nur 3–4% Kohlenhydrate vorhanden sein, die vorher eingehüllt und durch die mit der Nitrierung verbundene Auflockerung zugänglich geworden sind, um den Betrag zu erklären.

Weitere Feststellungen und Diskussion.

Das gewonnene Bild paßt am besten zu der Vorstellung von einem Substitutions-Vorgang:



In dem oben mitgeteilten Beispiele beträgt das Verhältnis von eingetretenem Stickstoff zu ursprünglich vorhandenem aromatischem Methoxyl 0.7:1. In anderen Fällen jedoch, wenn von vornherein mehr Stickstoffdioxid verwendet und die Reaktion etwas länger durchgeführt wurde, stieg das Verhältnis nahezu auf 1:1. In unserem Falle wurde absichtlich etwas vorsichtiger gearbeitet. Auch dieses stöchiometrische Ergebnis spricht für die Substitution. Fände Addition von 2NO_2 an eine Äthylen-Bindung statt, so käme nur auf jedes zweite der ursprünglichen Methoxyle eine solche Lücken-Bindung, und es wäre sehr verwunderlich, daß die nebenher laufende Oxydations-Reaktion, die durch die Bildung von salpetriger Säure angezeigt ist, gerade bei einem Betrage halt machen sollte, der ungefähr dem addierten Stickstoffdioxid äquivalent ist.

Der Beweis vollends, daß Doppelbindungen nicht oder nur zu einem geringen Teile im Spiele sind, wird erbracht durch die Feststellung, daß

⁷⁾ Wegen der amorphen Natur und des enormen Adsorptionsvermögens des Lignins und seiner Derivate. Analysenproben, selbst für die Mikro-Bestimmung, müssen 72 Stdn. unter 1 mm Druck bei 130° getrocknet werden; vergl. B. 62, 1555, Anm. 5 [1929].

Darstellung unseres Fichtenholz-Lignins: B. 62, 1815 [1929]; die Frage, ob das Lignin bei der Darstellung verändert worden ist, wird hier nicht berührt.

sich das Nitro-lignin und Nitro-methyl-lignin in der früher geschilderten Weise⁸⁾ bromieren lassen. Das Nitro-lignin nimmt nahezu 0.7 Atom Br für jedes N-Atom auf; Umgekehrt läßt sich das Brom-methyl-lignin nitrieren, und nun steht Stickstoff zum Brom in einem entsprechenden Zahlenverhältnis. Wäre eine Doppelbindung durch Stickstoffdioxid abgesättigt, so könnte ohne Anwesenheit eines aromatischen Systems keine weitere Reaktion, vor allem keine stöchiometrische, mit Brom stattfinden, und umgekehrt. Das obige Substitutions-Schema zeigt dagegen an, daß nach Eintritt eines Substituenten noch Platz vorhanden ist für mindestens einen weiteren.

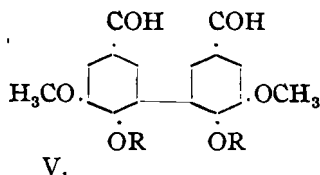
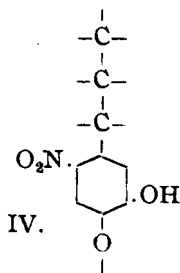
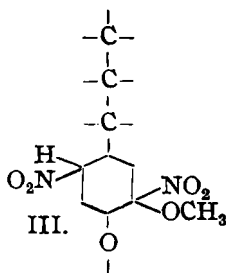
Der Abspaltung von Methylalkohol haben wir besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und zwar vor allem deshalb, weil genau die gleiche Erscheinung früher bei der Bromierung beobachtet wurde und wir damals keine Auskunft über den Verbleib des Methyls geben konnten. Die abgespaltene Menge wechselt mit den Versuchs-Bedingungen und beträgt zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{3}$ des ursprünglich im Lignin vorhandenen. Die Abgabe findet bei der Nitrierung wie bei der Bromierung in der ersten Reaktionsphase statt und geht alsdann nicht weiter.

Da der Methoxyl-Verlust bei der Nitrierung oder Bromierung gleichermaßen eintritt, einerlei ob Lignin oder Methyl-lignin zur Anwendung kommt, besteht kein Zweifel, daß das abgespaltene Methyl der ursprünglichen Methoxylgruppe des Lignins entstammt.

Im Falle des Broms wurde früher die Bildung von chinon-artigen Reaktionsprodukten wahrscheinlich gemacht. Offenbar bewirkt das Brom nach der Entmethylierung die Oxydation des entstandenen Phenols. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid entstehen jedoch Phenole. Die nitrierten Lignine sind kolloid löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Alkalicarbonaten⁹⁾. Bei unvollständiger Nitrierung von Lignin oder bei Anwendung von Methyl-lignin wird nur unvollständige Löslichkeit in Alkali, dafür aber deutliche Quellung beobachtet.

Ob der Methylalkohol als solcher abgespalten wird oder in Form seines Salpetrigsäure-Esters, haben wir nicht festgestellt und scheint uns gleichgültig zu sein.

Zur Erklärung des Entmethylierungs-Vorganges greifen wir auf die schon erwähnten Feststellungen von H. Wieland zurück. Der Substitution geht eine Addition voraus. Wenn willkürlich, wie oben, angenommen wird, daß die Nitrogruppe in *para*-Stellung zum Methoxyl eintritt, so wäre zunächst eine Dinitroverbindung III zu erwarten. Diese verwandelt sich zur



⁸⁾ B. 62, 1554 [1929]. Bei diesen Versuchen hat Hr. F. Sohns geholfen.

⁹⁾ Unter geeigneten Bedingungen läßt sich das Lignin im Holze durch Stickstoffdioxid alkali-löslich machen und von der Faser, die erhalten bleibt, abtrennen.

Hauptsache in normaler Weise unter Verlust von HNO_2 in das Substitutionsprodukt II. Zu einem geringeren Teile reagiert das Methoxyl mit der benachbarten Nitrogruppe wie wenn diese als $-\text{O}.\text{NO}$ vorläge. Die Folge ist die Abspaltung von Methylnitrit, $\text{ON}.\text{O}.\text{CH}_3$, und der Übergang des dabei entstehenden Chinol-Derivates in das Nitro-phenol IV. Statt der hier angenommenen *para*-Addition — oder neben ihr — kann auch *ortho*-Reaktion stattfinden.

Einige Modellversuche.

Das Dehydro-divanillin (V; $\text{R} = \text{H}$), ein Oxydationsprodukt des Vanillins und Derivat des Diphenyls, das leicht in amorphem Zustande gewonnen wird und uns schon früher zum Vergleich mit dem Lignin gedient hat, wird von Stickstoffdioxyd sehr heftig angegriffen. Daran sind ohne Frage die freien Phenol-Gruppen schuld. Dagegen erwies sich sein Dimethyläther, das Dimethyl-dehydro-divanillin (V; $\text{R} = \text{CH}_3$)¹⁰⁾ als ein vorteilhaftes Vergleichsobjekt. Es stimmt mit dem Lignin darin überein, daß das *p*-ständige Hydroxyl veräthert ist. Mit Stickstoffdioxyd in festem, amorphem Zustande wie Lignin behandelt, wird es wie dieses nitriert und spaltet dabei gegen 2% Methylalkohol ab, der wie bei der Nitrierung des Lignins bestimmt wurde.

Veratrumsäure wird zwar nitriert, gibt aber nur Spuren von Methylalkohol ab. Der Versuch wurde mit fester, sowie in Nitro-benzol gelöster Säure ausgeführt. Veratroyl-cellulose, analog der Benzoyl-cellulose aus Veratroylchlorid und Cellulose in Gegenwart von Alkalihydroxyd hergestellt (Methoxyl-Gehalt 18.6%), nimmt gleichfalls Nitrogruppen auf (N-Gehalt 3.8% = 12.5% NO_2), aber fast ohne Verlust an Methylalkohol. Der Methoxyl-Gehalt, der durch den Eintritt von 12.5% NO_2 auf 16.4% herabsinken sollte, betrug im Reaktionsprodukt 15.3%.

Der permutoide Charakter des Lignins.

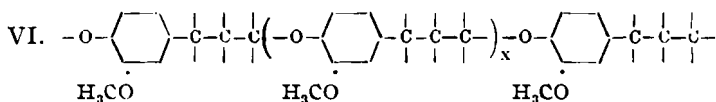
Wenn in molekulardispersen Systemen eine Reaktion zu 70 oder 80% im erwarteten Sinne verläuft, kann man von einer befriedigenden Ausbeute sprechen und wird im allgemeinen keine Mühe haben, die Nebenprodukte zu entfernen. Beim Lignin bleiben Haupt- und Nebenprodukte zusammen, denn die reagierenden Gruppen, in unserem Falle die Benzol-Kerne, sind untereinander zu riesigen Aggregaten vereinigt. Alles was sonst als unerwünschtes Nebenprodukt unbeachtet bleibt, muß in diesem Falle mit betrachtet werden und verschleiert das Bild der Hauptreaktion. Dennoch glauben wir, daß es gelungen ist, den Verlauf der Bromierung und Nitrierung des Lignins in großen Zügen zutreffend zu beschreiben. In beiden Fällen hat sich bewahrheitet, daß das Lignin vorwiegend eine aromatische Substanz ist.

Das früher gezeichnete Konstitutionsbild VI¹¹⁾ hat überhaupt den neueren Ergebnissen standgehalten. Diese zeigen wiederum, daß alle reagierenden Gruppen freiliegen, da das Lignin mit der Vollständigkeit eines Permutoids durchreagiert, und daß hierbei einigermaßen stöchiometrische Verhältnisse obwalten. Ein weiteres Beispiel, die Mercurierung des Lignins, wird demnächst beschrieben werden¹²⁾. Daß solche Fälle bisher in

¹⁰⁾ F. Tiemann, B. 18, 3493 [1885]; K. Elbs u. H. Lerch, Journ. prakt. Chem. [2] 93, 1 [1916].

¹¹⁾ B. 62, 1814 [1929]. Wir geben hier nur einen der früheren Vorschläge abgekürzt wieder, ohne uns für einen von beiden zu entscheiden. ¹²⁾ Mit Hrn. F. Sohns.

der Lignin-Chemie so selten sind, rührt daher, daß alle Reagenzien, welche die aliphatische Kette zertrümmern, hierdurch gleichzeitig die bis dahin verätherte 4-Hydroxylgruppe des Benzol-Kerns freilegen und diesen daraufhin angreifen. Außer den genannten 3 Reaktionen des Kernes — Nitrierung, Bromierung, Mercurierung — lassen sich nur einige Reaktionen der aliphatischen



Kette, und zwar Umsetzungen sekundärer Hydroxyle, anführen, die stöchiometrisch verlaufen: Die Methylierung und Acylierung, z. B. Acetylierung oder Toluol-sulfonierung. Oxydations-Reaktionen, die wohl an der Kette einsetzen, greifen aus den oben geschilderten Gründen auf den Kern über.

Von einem geordneten Permutoid wie dem Siloxen unterscheidet sich das Lignin dadurch, daß sich die Bauelemente offenbar völlig regellos nach 3 Dimensionen erstrecken. Die Folge ist eine ungewöhnliche Entwicklung der Oberfläche, die sich in dem schon erwähnten starken Adsorptionsvermögen kund gibt. Eine weitere Eigentümlichkeit besteht darin, daß die Bauelemente offenbar untereinander nicht völlig gleich sind, obwohl sie einer dem Coniferylalkohol oder Guajacyl-glycerin nahestehenden gemeinsamen Grundform entstammen. Offenbar zeigen sie in den aliphatischen Ketten Unterschiede. In diesen dürften Hydroxyle, durch Kondensation der Ketten untereinander entstandene Verzweigungen, sowie gelegentlich auch Keton-Gruppen und Doppelbindungen in recht unregelmäßiger Anordnung wiederkehren. Ferner liegt ein geringer Teil der aromatischen Kerne, wie früher gezeigt wurde, in Form des Piperonylrestes vor. Auch scheint die Größe der durch Kondensation entstandenen Teilchen in ein und demselben Präparat sehr stark zu schwanken. Alles dieses führt dazu, daß die Reaktionen bei weitem nicht so einheitlich verlaufen wie bei regelmäßig gebauten Permutoiden. Trotzdem glauben wir gezeigt zu haben, daß auch mit diesem besonders ungünstigen Objekt definierte chemische Umsetzungen vorgenommen werden können.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sagen wir für die Gewährung von Mitteln wiederum unseren verbindlichsten Dank.

418. Géza Zemplén und Arpád Gerecs:

Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, IV. Mitteil.: Direkte Darstellung der Alkylbioside der α -Reihe¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 29. September 1930.)

In der ersten Mitteilung hat der eine von uns (Zemplén) gezeigt, daß bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf Aceto-bromcellobiose in Gegenwart von Phenol bzw. Cyclohexanol in Benzol-Lösung Heptaacetyl- α -phenol- bzw. Heptaacetyl- α -cyclohexanol-cellobiosid entsteht, dagegen ist, falls Äthylalkohol als Reaktionsmedium angewendet

¹⁾ III. Mitteil.: B. 63, 1820 [1930]; II. Mitteil.: B. 63, 368 [1930]; I. Mitteil.: B. 62, 990 [1929].