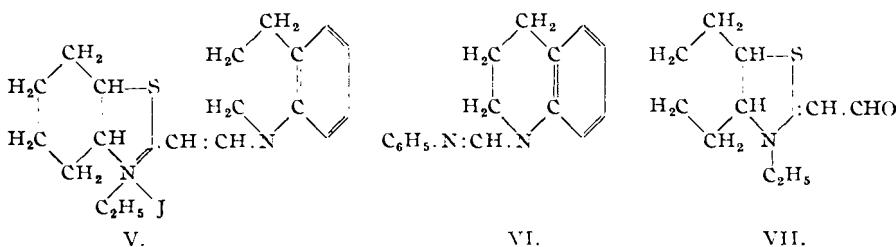


in einer Kältemischung erstarrt das Öl nach kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen von blaßgelber Farbe. Der Aldehyd ist äußerst reaktionsfähig; er kondensiert mit Stoffen mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe in Gegenwart von Pyridin und Essigsäureanhydrid schon bei Raumtemperatur fast augenblicklich unter Wasserabspaltung. Selbstverständlich tritt auch mit aromatischen primären und sekundären Mono- wie Polyaminen in Gegenwart von Säure augenblicklich Kondensation zu hellgelben Farbstoffen ein.



Über die aus dem 2-Methyl-hexahydrobenzthiazol zu gewinnenden Polymethin-Farbstoffe soll später an anderer Stelle berichtet werden.

123. Karl Freudenberg und Erwin Plankenhorn: Über Essigsäure-Lignin*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Mai 1942.)

Bekanntlich kann das Lignin aus dem Holz durch zahlreiche organische Lösungsmittel entfernt werden. Wenn keine allzu hohe Temperatur angewendet werden soll, muß dabei stets eine geringe Menge Säure anwesend sein, die entweder zugesetzt wird oder sich aus dem Lösungsmittel (z. B. Glykolchlorhydrin) entwickelt. Das läßt auf die Hydrolyse oder Alkoholyse einer Bindung zwischen Lignin und den übrigen Holzbestandteilen schließen. Wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen ausgeführt wird, wie z. B. bei der Extraktion des Lignins mit wäßrigen Alkoholen nach Th. Kleinert und K. v. Tayenthal¹⁾, so bricht diese Bindung wohl auch ohne Säuren auf, oder es genügen die hierbei aus dem Holz entstehenden niederen Fettsäuren.

*) 50. Mitteil. über Lignin v. K. Freudenberg u. Mitarbb.; 49. Mitteil.: Th. Ploetz, Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 380 [1941]; 48. Mitteil.: K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, B. **74**, 1879 [1941]; 47. Mitteil.: W. Lautsch, Brennstoffchem. **22**, 265 [1941]; 46. Mitteil.: K. Freudenberg u. L. Acker, B. **74**, 1400 [1941]; 45. Mitteil.: W. Lautsch, Cellulosechem. **19**, 69 [1941].

¹⁾ Österr. Pat. 124738 (C. 1931 II, 4117); Dtsch. Reichs-Pat. 532741 (C. 1931 II, 2808); Angew. Chem. **44**, 788 [1931]; weitere Literatur bei F. Schütz u. W. Knackstedt, Cellulosechem. **20**, 15 [1942].

Für eine Bindung zwischen den Holzanteilen, und zwar den Polysacchariden, und dem Lignin sprechen noch andere Gründe. Wie bereits früher erwähnt²⁾, hält das Cuproxam-Lignin sehr hartnäckig Reste von Polysacchariden fest, die nur durch vielmals wiederholte, abwechselnde Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Schweizer-Lösung beseitigt werden können. Der Abbau des Holzes mit Schneckenferment bleibt stets bei Verbindungen des Lignins mit Polysacchariden stehen; die löslichen Zwischenstufen beim Aufschluß des Holzes mit sehr kalten starken Mineralsäuren (Hilpert) sind als glykosidische Verbindungen des noch nicht hochkondensierten Lignins zu verstehen.

Der Umstand, daß Lignin und Polysaccharide durch Schweizer-Lösung nicht getrennt werden können oder daß methyliertes und acetyliertes Holz durch Lösungsmittel nicht in Lignin- und Polysaccharid-Fraktionen zerlegt werden kann, läßt sich gleichfalls als ein Hinweis auf eine glykosidische Bindung des Lignins ansehen, der allerdings keinen zwingenden Schluß erlaubt, weil es möglich wäre, daß die Polysaccharide aus einer mechanischen Umklammerung durch das Lignin nicht herausdiffundieren könnten.

Wenn demnach verschiedene Hinweise auf eine glykosidische Bindung schließen lassen, so folgt, daß die Löslichkeitsverhältnisse des Lignins im Holz von einer solchen Bindung beherrscht werden, und daß zu untersuchen ist, ob das von den Polysacchariden befreite, aber im übrigen unveränderte Lignin in wäßr. Alkali oder in organischen Lösungsmitteln löslich wäre oder nicht, ob also das ursprüngliche Lignin den in beiden Mitteln unlöslichen Cuproxam- oder Säure-Ligninen oder den in Alkali löslichen, in organischen Lösungsmitteln größtenteils unlöslichen Alkali-Ligninen oder den in beiden Medien löslichen Organosolv-Ligninen³⁾ entspricht.

Zur Prüfung dieser Frage haben wir das mit Essigsäure hergestellte „Essigsäure-Lignin“ untersucht.

Essigsäure ist zum erstennial von H. Pauly⁴⁾ als Lösungsmittel für Lignin verwendet worden. Er benutzte Schwefelsäure als hydrolyzierendes Mittel. Neuerdings hat F. Schütz im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über den Aufschluß des Holzes mit organischen Lösungsmitteln⁵⁾ auch die Essigsäure wieder herangezogen. Er verwendet als sauren Zusatz eine konz. wäßr. Lösung von Magnesiumchlorid⁶⁾. Essigsäure ist aus dem Grunde den Alkoholen als Aufschlußmittel vorzuziehen, daß bei dem Eintritt des Lösungsmittels in das Lignin statt schwer spaltbarer Äther leicht verseifbare Essigsäureester entstehen. Dieser Umstand erlaubt einen tieferen Einblick in die Reaktion zwischen Lignin und einem organischen Aufschlußmittel.

²⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazolo, B. **74**, 1879 [1941]; K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Cellulosechem. **19**, 131 [1941]; daselbst weitere Hinweise.

³⁾ Durch organische Lösungsmittel gewonnene und in diesen lösliche Ligninpräparate. Die Kennzeichnung dieser wichtigen Gruppe von Ligninpräparaten durch einen Sammelnamen ist für wissenschaftliche und technische Zwecke empfehlenswert.

⁴⁾ Österr. Pat. 83306 [1917]; B. **67**, 1188 [1934]; A. Friedrich, Ztschr. physiol. Chem. **176**, 127 [1928].

⁵⁾ Cellulosechem. **18**, 76 [1940]; **19**, 33 [1941].

⁶⁾ F. Schütz u. W. Knackstedt, Cellulosechem. **20**, 15 [1942]. Wir sind Hrn. Dr. Schütz für die vorherige Mitteilung einer Arbeitsvorschrift dankbar.

Die Untersuchung beschränkt sich auf das Fichtenholz. Durch wiederholtes Kochen läßt sich das gesamte Lignin extrahieren. Abgesehen von den letzten Auszügen sind die Präparate so hell wie die mit Glykolchlorhydrin gewonnenen⁷⁾. Wie diese sind sie in währ. Alkali, in Aceton, Eisessig, Pyridin und unverdünntem Hydrazinhydrat leicht löslich, in Wasser und in Carbonatlösung unlöslich. In absol. Alkohol ist das Präparat kaum, in währ. Alkohol teilweise löslich.

Durch Alkali werden 10% Acetyl abgespalten. Die Löslichkeit in währ. Alkali, in Eisessig und in Pyridin bleibt erhalten, ebenso die Unlöslichkeit in Wasser oder Carbonatlösung. Auch in absol. Alkohol ist die Substanz nahezu unlöslich. Im Gegensatz zu dem acetylhaltigen Präparat ist das acetylfreie auch in währ. Alkohol sowie in wasserfreiem Aceton kaum löslich. Auf Zugabe von wenig Wasser löst es sich jedoch in Aceton.

Die charakteristischen Lösungseigenschaften dieses Organosolv-Lignins sind daher nicht auf eingetretene Acetylgruppen zurückzuführen, sondern dem zugrundeliegenden acetylfreien Ligninpräparat eigentümlich. Dasselbe wäre für die „Alkohol-Lignine“ zu sagen, wenn man die in Ätherbindung eingetretenen Alkylgruppen (im Falle des Glykolchlorhydrins Chloräthylgruppen) abtrennen könnte.

Isoliertes, in Alkali unlösliches Cuproxam-Lignin läßt sich durch Essigsäure und Magnesiumchlorid in Essigsäure-Lignin von denselben Eigenschaften verwandeln. Auch dieses löst sich in Alkali und organischen Lösungsmitteln. Wird schon hierdurch wahrscheinlich, daß diese Lösungseigenschaften dem ursprünglichen Lignin, auch dem im Holz gebundenen, fremd sind und durch die Behandlung mit Essigsäure-Magnesiumchlorid erworben werden, so wird dies zur Gewißheit durch folgenden einfachen Versuch: Weder das verseifte Essigsäure-Lignin aus Holz noch das aus Cuproxam-Lignin läßt sich durch jene Behandlung mit heißer 1-proz. Schwefelsäure, die zur Gewinnung des Cuproxam-Lignins nötig ist, in ein alkalilösliches Präparat von der Art des Cuproxam-Lignins zurückverwandeln. Erst durch 2-stdg. Kochen mit 2-n. Salzsäure werden die Präparate teilweise in Alkali unlöslich.

Aus diesen Versuchen sowie aus dem unten geschilderten Verhalten gegen Bisulfit oder Nitrobenzol geht hervor, daß das Cuproxam-Lignin dem ursprünglichen Lignin des Fichtenholzes nähersteht als die alkalilöslichen Alkali-Lignine oder die in Alkali und organischen Lösungsmitteln löslichen Organosolv-Lignine. Gelänge es, etwa auf enzymatischem Wege, das Lignin der Fichte von den Kohlenhydraten zu trennen, so wäre der weitaus größte Teil dieses Lignins in Alkali und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Von allen Ligninpräparaten steht das Cuproxam-Lignin dem Lignin *in situ* am nächsten. Cuproxam-Lignin wird durch Bisulfit in Lösung gebracht. Ihm folgt das im Laboratorium hergestellte Salzsäure-Lignin und das Tornesch-Lignin, die bereits durch Bisulfit schwer oder nicht aufschließbar sind. Noch mehr verändert ist das technische Salzsäure-Lignin, das durch teilweise Entmethylierung bereits mehr oder weniger alkalilöslich ist, ferner die alkalilöslichen Ligninpräparate: die Alkali-Lignine und die Organosolv-Lignine, die von Bisulfit nicht oder nur sehr mangelhaft aufgeschlossen

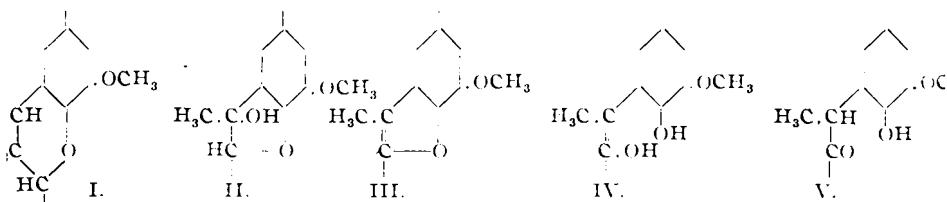
⁷⁾ F. Schütz, I. c.; K. Freudenberg u. L. Acker, B. 74, 1400 [1941].

werden. Auch die Vorbehandlung mit neutralem Sulfit nach E. Hägglund⁸⁾ führt bei dem verseiften Essigsäure-Lignin nur zu einem teilweisen Aufschluß.

Eine wichtige Eigenschaft haben allerdings das Lignin im Holz und die Organosolv-Lignine gemeinsam: sie sind thermoplastisch. Schon das Cuproxam-Lignin hat dieses Merkmal verloren. Vermutlich hängt dies mit dem geringeren Kondensationsgrad des Lignins im Holz zusammen, der mit dem der Organosolv-Lignine (und wahrscheinlich der Ligninsulfonsäure) ungefähr auf einer Stufe stehen dürfte. Das Cuproxam-Lignin ist bei sonst weitgehender Übereinstimmung mit dem Lignin des Holzes höher kondensiert als dieses.

Um den Aufschluß des Lignins mit organischen Lösungsmitteln zu verstehen, mußten wir die Zunahme an phenolischem Hydroxyl bestimmen. Potentiometrische Verfahren versagten; auch die abgestufte Acetylabbauung⁹⁾ aus dem acetylierten Präparat hat kein klares Bild ergeben. Einigermaßen brauchbare Werte wurden erhalten, als die Lösung des verseiften Eisessig-Lignins in einem organischen Lösungsmittel mit Natriumalkoholat versetzt und das ausgeschiedene Natriumsalz des Lignins analysiert wurde. Als das beste Verfahren hat sich jedoch die Umsetzung der Toluolsulfonsäureester mit wasserfreiem Hydrazin erwiesen¹⁰⁾. Ester der Toluolsulfonsäure mit primären und sekundären Alkoholen geben primäre oder sekundäre Hydrazine oder ungesättigte Verbindungen; tertiäres Hydroxyl bildet mit Toluolsulfochlorid unter den Versuchsbedingungen keine Ester; die Toluolsulfonate der Phenole liefern dagegen die Phenole zurück; das entstandene Toluolsulfonsäurehydrazid wird vom Hydrazin zu dem Hydrazinsalz der Toluolsulfinsäure reduziert; die Sulfinsäure kann leicht bestimmt werden. Vergleichsversuche haben ergeben, daß aus dem Mentholester der Toluolsulfonsäure keine Toluolsulfinsäure entsteht, während der Guajacolester in Guajacol und 71 % der ber. Menge Toluolsulfinsäure zerlegt wurde. Wenn man annimmt, daß bei der Umsetzung der Toluolsulfonsäure-Verbindungen des Lignins mit Hydrazin derselbe Verlust von 29 % eintritt, so findet man, daß im Cuproxam-Lignin erst auf jede 13. Einheit ein Phenolhydroxyl vorhanden ist, während das entacetylierte Essigsäure-Lignin auf jede 3. Einheit eines enthält. Salzsäure-Lignin des Laboratoriums liegt mit 7 Einheiten dazwischen (Tafel 2, S. 866).

Diesem Zuwachs an Phenolhydroxyl (von 0.7 % Phenol-OH im Cuproxam-Lignin auf 3.3 % im entacetylierten Essigsäure-Lignin) entspricht keine Zunahme des gesamten Hydroxyls. (Tafel 1, S. 864). Man kann diese Wahr-



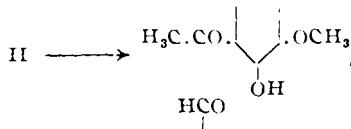
⁸⁾ Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 104 [1941].

⁹⁾ K. Freudenberg u. K. Soff, A. **494**, 68 [1932].

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. H. Hess, A. **448**, 121 [1926].

nehmung anschaulich machen, wenn man annimmt, daß die Einheiten vom Typus I bei der Behandlung mit Essigsäure und Magnesiumchlorid und der nachfolgenden Verseifung unverändert bleiben, daß aber Einheiten der Formel II in V übergehen, wobei III oder IV Zwischenglieder sein könnten.

Ein Lignin, das aus 2 n Einheiten I und n Einheiten II aufgebaut ist (Cuproxam-Lignin = I, II, I) und das sich in 2 n I und n V verwandelt (verseifstes Essigsäure-Lignin = I, V, I) würde den analytischen Feststellungen der Tafel 1 in großen Zügen entsprechen. Einzelheiten werden im Versuchsteil erörtert. Hier sollen nur einige Fragen herausgegriffen werden. Die Tafel 3 zeigt, daß durch Oxydation mit Nitrobenzol aus Essigsäure-Lignin nur wenig Vanillin gewonnen werden kann. Auch mit Kobalthydroxyd ist die Ausbeute viel schlechter als aus Lignin, das nicht mit Essigsäure behandelt ist. Aus den obigen Formeln läßt sich diese Beobachtung folgendermaßen deuten: Während die Aldehydgruppe des Vanillins aus einer in die Ligninkette eingebauten Einheit II entstehen kann:



wird eine in die Kette des Essigsäure-Lignins eingebaute Einheit V keine Aldehydgruppe liefern.

Alkohol-Lignine haben z. Tl. ätherartigen, z. Tl. acetalartigen Charakter. Das wäre mit Äthern von I sowie mit dem Übergang von II in Acetale des Ketons V zu deuten.

Die Sulfitreaktion des Fichtenholzes spielt sich nach neueren Untersuchungen, hauptsächlich von E. Hägglund, in mehreren Phasen ab. Die erste ist der Eintritt eines Teiles der SO_3H -Gruppen, der noch nicht zur Herauslösung der Ligninsulfonsäure ausreicht. Es ist möglich, daß diese Reaktion im Austausch sekundärer oder tertiärer Hydroxyle von Phenylcarbinolen (etwa in I oder II) gegen SO_3H besteht. Als weitere Phase ist die Hydrolyse von Glykosidbindungen anzunehmen. Die dritte Phase, die sich zeitlich mit den beiden anderen überschneidet, besteht im Eintritt weiterer SO_3H -Gruppen unter gleichzeitiger Aufspaltung von Sauerstoffbrücken, die, wie wir bewiesen haben, z. Tl. den Heterocyclen angehören, z. Tl. aber auch in offenen Äthern liegen können. Wenn ein Teil der Einheiten bei der Bildung des Essigsäure-Lignins im Sinne des Schemas II → V verändert wird, so kann die Sulfitreaktion sowohl durch Verringerung der Anzahl der zur Verfügung stehenden Carbinole als auch durch eine für die dritte Phase ungünstige Veränderung oder Aufspaltung eines Teiles der Heterocyclen so beeinträchtigt werden, daß die Zahl der im ganzen eintretenden SO_3H -Gruppen nicht mehr zur Auflösung der Ligninkomponente ausreicht.

Jeder Kenner der Ligninchemie weiß, daß mit 2 Typen von Einheiten, wie I und II, niemals alle Reaktionen des Lignins gedeutet werden können. Hier sollen zwei hierher gehörige Punkte herausgegriffen werden.

Der eine ist die offensichtliche Verkleinerung des Ligningefüges bei zahlreichen Reaktionen, zu denen auch die mit organischen Lösungsmitteln

gehört. Sie führt sogar in geringem Umfang bis zu den monomeren, von H. Hibbert aufgefundenen Einheiten hinab. Zur Erklärung müssen neben kondensierten Einheiten wie I und II solche mit offenen Ätherbindungen angenommen werden, eine Auffassung, der sich neuerdings auch H. Hibbert angeschlossen hat. Bei der Bildung der Organosolv-Lignine scheinen solche Ätherspaltungen die üblichen Kondensationsvorgänge zu überwiegen mit dem Gesamtergebnis, daß das durchschnittliche Molekulargewicht verringert wird, während es bei der Bereitung des Cuproxam-Lignins durch ausschließliche, wenn auch in geringer Zahl auftretende Kondensationsvorgänge offensichtlich vergrößert wird.

Ein weiterer Umstand, der dazu zwingt, außer den oben erörterten Typen I und II noch weitere anzunehmen, ist die Eigenschaft des Lignins, unter der Wirkung von heißer Mineralsäure, am besten 28-proz. Schwefelsäure, Formaldehyd abzuspalten. Neuerdings wurde gefunden, daß auch unter der Einwirkung von heißem, verdünntem Alkali aus dem Lignin geringe Mengen Formaldehyd abgegeben werden, und zwar unter Bedingungen, unter denen aromatische Methylendioxygruppen (z. B. des Piperonals) nicht angegriffen werden. Wir haben schon seit längerer Zeit neben den Methylendioxygruppen Benzyl- und Zimtalkohole sowie ihre Äther als Quelle für den Formaldehyd erörtert und neuerdings an Modellen (z. B. *p*-Oxy-mesitylalkohol, β -Oxy-propioveratron und anderen) so deutliche Analogien zur Formaldehyd abspaltenden Gruppe des Lignins gefunden, daß wir jetzt die Methylendioxygruppen aufgeben. Über diese Versuche werden wir demnächst berichten.

Für die Erklärung der Phenolgruppen in den Organosolv-Ligninen ist die letztere Entscheidung von ausschlaggebender Bedeutung. Dieses Phenol entstammt nicht etwa freigelegten Brenzcatechinresten aus Piperonylgruppen, sondern es entsteht bei der Aufspaltung von offenen und cyclischen Äthern.

Während das Schema II im Laufe der Untersuchungen recht gut gestützt werden konnte, kann die Komponente I nur als Beispiel für viele andere mögliche gelten, und es bleibt der weiteren Arbeit überlassen zu entscheiden, wie weit I durch ähnliche Schemata ersetzt werden muß, die den besprochenen und noch anderen, hier, nicht angeführten Forderungen entsprechen.

In diesem Zusammenhang ist es zweckmäßig, auf die beiden wichtigsten Grundlagen unseres Ligninschemas¹¹⁾ hinzuweisen. Die eine ist die Feststellung, daß das Lignin ein Phenylpropangerüst besitzt, in dem keine oder nur vereinzelte freie Phenolgruppen vorkommen. Diese Tatsache unterscheidet das Lignin von den Lignanen, die von der Seitenkette her dimerisierte Produkte der Coniferylreihe sind. Die andere Grundlage ist seinerzeit den Arbeiten des einen von uns über die Cellulose entnommen¹²⁾, die von dem Gedanken der aus wiederkehrenden Gliedern gebildeten Hauptvalenzkette geleitet waren. Von diesen Gesichtspunkten aus hat sich zwangsläufig die Vorstellung von Einheiten herausgebildet, die einander biochemisch nahestehen und bei ihrer Verknüpfung das *para*-ständige Sauerstoffatom beanspruchen, das Ätherfunktion besitzt. Die wichtigsten Reaktionen des

¹¹⁾ K. Freudenberg, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1928, 19. Abh.; B. 62, 1814 [1929]; Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.

¹²⁾ K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921].

Lignins sind daher Sprengungen offener oder ringförmiger Äther. Auch die Bildung der Organosolv-Lignine gehört hierhin.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung des Essigsäure-Lignins: 1 kg Hackspäne (= 930 g trocken) von ausgesuchtem Fichtenholz wird mit einem Gemisch von 3800 ccm Eisessig und einer Lösung von 56 g $MgCl_2 + 6H_2O$ in 200 ccm Wasser übergossen. Jetzt wird 1 Stde. evakuiert und danach der Atmosphärendruck wieder hergestellt. Dieser Vorgang wird noch 1—2-mal mit kürzeren Zeiten wiederholt, bis das Holz vollständig durchtränkt ist. Nach einer Anheizperiode von 90 Min. wird 10 Stdn. gekocht. Wenn man jetzt abgießt und mit Eisessig auswäscht, erhält man nach der weiter unten beschriebenen Aufbereitung 85 g eines sehr hellen Ligninpräparates, das analytisch keine nennenswerten Unterschiede aufweist gegenüber solchen Präparaten, die durch weitere Extraktion gewonnen werden. Deshalb werden gewöhnlich von der ersten Kochflüssigkeit 2 l abgegossen und durch 2 l 95-proz. Essigsäure ersetzt. Diese Mischung wird 2 Stdn. gekocht. Jetzt werden wieder 2 l abgegossen und durch eine Mischung von 1900 ccm Eisessig und einer Lösung von 42 g $MgCl_2 + 6H_2O$ in 100 g Wasser ersetzt. Damit ist die ursprüngliche Konzentration des Extraktionsmittels wieder hergestellt. Die Mischung wird erneut 10 Stdn. gekocht. Danach wird wie nach der ersten Kochung verfahren. Es werden 72 g Ligninpräparat erhalten, das etwas dunkler ist als die erste Probe. Eine dritte Kochung liefert 58 g eines wieder etwas stärker gefärbten, aber immer noch schönen Präparates. Die Ausbeute beträgt jetzt 18.5 % des wasserfreien Holzes, wenn man die eingetretenen Acetylgruppen sowie den Zuckergehalt abrechnet. Man kann durch weitere Kochungen auch die noch im Holz verbliebenen 8 % Lignin nahezu ganz extrahieren, was sich jedoch nicht lohnt.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden im Vak. bis zur Honigkonsistenz eingedampft. Der braunschwarze Sirup wird in 10 l Wasser von 40—50° eingerührt und der flockige Niederschlag nach 1-stdg. Röhren zum Absitzen gebracht. Die überstehende weingelbe Lösung wird abgegossen; sie enthält eine geringe Menge (um 1 % des Holzes) ätherlöslicher phenolischer Anteile, die den von H. Hibbert beschriebenen Fraktionen entsprechen dürften.

Der Niederschlag wird nochmals mit warmem Wasser durchgerührt, abgesaugt und getrocknet. Die Analysenproben werden noch 3-mal mit Wasser ausgekocht.

Eigenschaften des Essigsäure-Lignins: Die analytischen Ergebnisse zeigen bei den verschiedenen Fraktionen nur geringe Unterschiede und lassen keinen Gang erkennen. Wir teilen deshalb in der Tafel 1 nur die Ergebnisse des Gesamtpräparates mit.

Das Hexosan wurde in den Filtraten vom Schwefelsäure-Lignin bestimmt¹³⁾. Diese wurden verdünnt, nachhydrolysiert und mit Jod titriert. Der gefundene Zucker wurde auf Hexosan umgerechnet. Er lieferte Glucosazon. Pentosen waren abwesend.

Die Präparate sind leicht löslich in verd. wäßr. Alkali, in Aceton, Eisessig, Pyridin und unverdünntem Hydrazinhydrat. In absol. Alkohol sind sie nahezu unlöslich, in wäßr. teilweise löslich.

¹³⁾ K. Freudenberg u. Th. Ploetz, B. 73, 754 [1940].

Tafel 1*).

%	Essig-säure-Lignin aus Fichtenholz	1	2		Berech-net für I—V—I	4		5		
		Dasselbe entace-tyliert				Cuproxam-Lignin mit Essigsäure behandel-t, verseift	Cuproxam-Lignin			
		a Gef.	b Korr.	a Gef.		b Korr.	a Gef.	b Korr.		
C	64.0	65.6	69.0	67.4	64.0	65.5	63.8	65.4		
H	5.7	5.7	5.8	5.7	6.1	6.1	6.4	6.4		
Cl	0.6	0.5	0	—	—	—	0	0		
OCH ₃	13.2	14.6	16.6	17.4	15.0	16.2	14.7	16.0		
OCH ₂	0.5	0.55	0.6	—	—	—	2.3	2.5		
Gesamt-OH	6.0	12.3	9.0	9.5	7.5	5.6	10.0	8.2		
Phenol-OH	—	2.1	3.3	3.2	—	—	0.7	0.75		
Acetyl durch Verseifung.	10.2	0	0	0	0	0	0	0		
tyl } durch Chromsäure	16.3	5.6	6.4	8.1	4.5	4.9	3.4	3.7		
Hexosan	11	11	0	0	7.3	0	8.0	0		
Schwefelsäure-Lignin ..	80	90.8	100	100	93.9	100	93	100		
Asche	0.4	0.6	0	0	—	—	0.5	0		

*) Das durch Verseifung bestimmte Acetyl wurde durch Umesterung mit Toluolsulfinsäure in Alkohol festgestellt. Die Zahlen der Spalten 2b, 4b und 5b sind auf Chlor-, Asche- und hexosanfreie Substanz ungerechnet. Hierbei ist der Polysaccharidrest C₆H₁₀O₅ mit 3 Hydroxylen in Abzug gebracht worden. Das Hydroxyl, das am Lignin durch die gedachte Abtrennung des Polysaccharidrestes frei würde, ist nicht berücksichtigt. Der Gehalt an Phenolhydroxyl (3.3 % in Spalte 2b) ist unter Berücksichtigung eines Verlustes von 29 % an Toluolsulfinsäure berechnet. Die Zahlen der Spalte 3 gelten auch für die Kombination der Formeln I—II—I, bei der nur das Phenolhydroxyl entfällt.

Entacetyliertes Essigsäure-Lignin: 5 g Präparat 1 (Tafel 1) wurden 4 Stdn. unter Stickstoff bei 20° in 100 ccm *n*-Natronlauge aufbewahrt. Die Lösung wurde mit warmem Wasser verdünnt und mit Salzsäure ausgefällt. Die Analyse ist in der Tafel 1 unter 2 mitgeteilt. Das Präparat ist nicht wesentlich dunkler als Präparat 1.

Das Präparat ist löslich in wäßr. Alkali, Eisessig und Pyridin. In absolutem und wäßriger Alkohol ist es kaum löslich. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Präparat 1 besteht in der äußerst geringen Löslichkeit in wasserfreiem Aceton. Auf Zugabe von wenig Wasser löst es sich jedoch.

Essigsäure-Lignin und Säuren: Schwefelsäure-Lignin, das aus Essigsäure-Lignin sowie Glykolchlorhydrin-Lignin bereitet wird (2 Tage 72-proz. H₂SO₄ bei 20°, verdünnt und nachhydrolysiert), ist in Alkali teilweise löslich, während ein solches Präparat, das aus Holz, Salzsäure oder Cuproxam-Lignin hergestellt ist, von wäßriger Alkali nicht gelöst wird.

Mit 2-n. Salzsäure 2 Stdn. gekocht, wird das Präparat 2 etwas dunkler; es ist auch nach dieser Behandlung größtenteils in Alkali löslich.

Beim Aufschluß mit saurem Sulfit nach dem Vorbild des Holzaufschlusses gehen von den Präparaten 1 und 2 nur 16 bzw. 17% in Lösung. Wenn man

nach E. Hägglund stufenweise erst mit neutraler Sulfitlösung aufschließt, lassen sich 48% in Lösung bringen.

Cuproxam-Lignin und Essigsäuremischung: Wenn Cuproxam-Lignin mit der Essigsäure-Mischung gekocht wird, wie wenn es Holz wäre, so geht nach etwa 4 Stdn. die Hälfte, nach 14 Stdn. alles in Lösung. Das isolierte Präparat ist etwas dunkler als das aus dem Holz gewonnene Essigsäure-Lignin. Die sonstigen Eigenschaften stimmen jedoch überein. Nach der Verseifung wurden die Analysenwerte erhalten, die in der Tafel 1 unter 4 angeführt sind. Die Löslichkeit stimmt mit der des entacetylierten Präparats aus Fichtenholz überein (2). Das Präparat ist in Aceton unlöslich, dagegen in Aceton-Wasser löslich. Nach der Säurebehandlung ist von diesem Ligninpräparat in Alkali weniger löslich als von einem ebenso mit Säure behandelten, unmittelbar aus Holz gewonnenen Essigsäure-Lignin.

Zum Wesen der Reaktion mit Essigsäure ist zu bemerken, daß offensichtlich etwas Acetyl (schätzungsweise 1.5—2%) in den Kern eintritt, denn die entacetylierten Essigsäure-Lignine liefern mit Chromsäure mehr Essigsäure als das Cuproxam-Lignin. Im übrigen hat das mit Chromsäure bestimmte Acetyl nur relative, aber keine stöchiometrische Bedeutung. Beachtenswert ist, daß der Hydroxylgehalt von Cuproxain-Lignin, entacetyliertem Essigsäure-Lignin, Schwefelsäure-Lignin (10.3%) und Äthylenchlorhydrin-Lignin (10.1%) ohne große Unterschiede zwischen 10% und 12% liegt. Das aliphatische Hydroxyl des ursprünglichen Lignins ist demnach schwer durch Wasserabspaltung zu entfernen. Nur das mit Essigsäure behandelte, verseifte Cuproxam-Lignin ist deutlich ärmer an Gesamthydroxyl (7.5% einschl. Kohlenhydratanteil).

Bestimmung der Phenolgruppen: Der Toluolsulfonsäureester¹⁴⁾ (10 g) des betreffenden Ligninpräparates wurde nach der früheren Vorschrift mit Hydrazin verkocht. Das aus Essigsäure-Lignin hergestellte Material löst sich hierbei, während der aus unbehandeltem Cuproxam-Lignin bereitete Toluolsulfonsäureester eine flockige Ausscheidung hinterläßt. Der Rückstand aus der Hydrazin-Lösung wird mit 100 ccm absol. Äthanol behandelt. Der Rückstand der alkohol. Lösung krystallisiert im Fall der Essigsäure-Lignine nicht. Er wird in Wasser aufgenommen, mit starker Schwefelsäure angesäuert (Kongopapier) und mit Äther extrahiert. Wir haben uns auf die Bestimmung der Toluolsulfinsäure beschränkt.

Das Verfahren wurde an Toluolsulfoguajacol geprüft. Wegen der auftretenden Phenole muß hier vor dem Ansäuern mit Schwefelsäure die bicarbonat-alkalische Lösung ausgeäthert werden. Aus 10 g der Verbindung wurden 4 g Toluolsulfinsäure erhalten; berechnet sind 5.6 g oder 71.5%.

In der Tafel 2 ist in der vorletzten Spalte die Zahl der Lignin-Einheiten (Molekulargröße 178) angeführt, auf die nach diesen Bestimmungen ein Phenolhydroxyl entfällt. Diese Zahl ist auf Grund des Ergebnisses am Guajacol in der letzten Vertikalspalte mit dem Faktor 0.715 multipliziert.

Wenn das entacetylierte Essigsäure-Lignin in wenig *n*-Natronlauge gelöst und mit Alkohol gefällt wird, so erhält man ein Natriumsalz, das 15—16% Natriumsulfat ergibt. Daraus läßt sich auf eine Phenolgruppe für

¹⁴⁾ Nach A. 448, 131 [1926] mit Toluolsulfochlorid in Benzol mit Natronlauge bereitet.

Tafel 2.

Toluolsulfoverbindung aus	% S	Toluolsulfinsäure aus 100 g Toluolsulfon-säure-Verbin-dung	Gefunden % Phenolhydroxyl im schwefel-freien Lignin-präparat	Zahl der Einheiten auf 1 Phenol-hydroxyl Gef. + Korr.
Entacetyliertem Essigsäure-Lignin aus Holz	11.0	7.7 10.0 10.0	2.1	4.5 3.2
Cuproxam-Lignin	8.5	2.8	0.5	18.5 13.3
Salzsäure-Lignin	9.5	5.0	1.0	9.5 6.8
Schwefelsäure-Lignin aus Essigsäure-Lignin	8.7	7.5	1.4	6.8 4.8
Guajacol*)	—	40 (ber. 55.5)	9.0	— —
Menthol**)	10.34	0	—	— —

*) F. Reverdin u. P. Crépieux, B. 34, 2998 [1901].

**) Th. P. Hilditch, Journ. chem. Soc. London 99, 238 [1911].

2.5 Einheiten schließen. Das Ergebnis steht in ausreichender Übereinstimmung mit dem obigen (3.2 Einheiten). Der richtige Wert dürfte 3 Einheiten sein.

Oxydation: Die Oxydation wurde mit Nitrobenzol¹⁵⁾ oder *m*-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium¹⁶⁾ ausgeführt. Zu den früheren Vorschriften ist folgendes zu bemerken: Zwecks Bestimmung des Reinvanillins im Rohprodukt¹⁵⁾ wird das ganze Rohvanillin mit der 250-fachen Menge heißen Wassers ausgezogen und von dem Filtrat ein aliquoter Teil mit *m*-Nitrobenzhydrazid gefällt. Die Ergebnisse sind in der Übersicht zusammengestellt.

Tafel 3.

	Schwefel-säure-Lignin %	Hexosan %	% Vanillin bezogen auf Schwefelsäure-Lignin	
			mit Nitrobenzol oxydiert	mit <i>m</i> -nitrobenzolsulfonsaurem Na oxydiert
Cuproxam-Lignin	88.6	10	23.0	20.6
Salzsäure-Lignin	92	—	—	15.3
Essigsäure-Lignin	80	13	10.9	8.6
Glykolchlorhydrin-Lignin	82	14	6.8	5.1

Aus der Tafel 3 geht hervor, daß die mit organischen Lösungsmitteln gewonnenen Präparate bedeutend weniger Vanillin liefern. Selbst wenn man den Gehalt an eingetretenen Acetyl- bzw. Chloräthylgruppen berück-

15) K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. 73, 167 [1940].

16) W. Lautsch, E. Plankenhorn u. F. Klink, Angew. Chem. 53, 450 [1940]. In dieser Abhandlung ist angegeben, daß während der Oxydation mit Nitrobenzol 20 Stdn. auf 160° erhitzt werden soll. In der ersten Arbeit über diese Oxydation sind 3 Stdn. angegeben. Tatsächlich genügen 3-5 Stunden.

sichtigt, bleibt die Ausbeute unter der Hälfte. Also ist ein Teil der Lignin-Einheiten so verändert, daß er kein Vanillin mehr liefert. Besonders schlecht ist die Ausbeute an Vanillin, wenn man Glykolchlorhydrin-Lignin mit Sauerstoff und Kobalthydroxyd oxydiert (1—2% statt 10—12%).¹⁾

Das Essigsäure-Lignin ist als solches und nach der Verseifung thermoplastisch. Diese Eigenschaft geht bei der geschilderten Behandlung mit Säuren verloren. Auch Cuproxam-Lignin ist nicht thermoplastisch. Mit Hydroxylamin treten in das Essigsäure-Lignin 1—2% Stickstoff ein, der auch beim Auswaschen mit verd. Essigsäure haften bleibt. Wenn es sich um Oximbildung handelt, so wäre für etwa jede 5. Einheit eine Carbonylgruppe erwiesen.

5 g Essigsäure-Lignin wurden in Eisessig mit Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Die Aufnahme an Wasserstoff läßt schließen, daß jede 10. Einheit ein Mol. H_2 aufnimmt.

124. Rudolf Pummerer, Hans Hahn, Franz Johne und Hans Kehlen: Über den photochemischen Aufbau verzweigter Kohlenstoffketten aus Äther und Formaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1942.)

Der Aufbau vieler Naturprodukte, die verzweigte Kohlenstoffketten aufweisen, läßt sich theoretisch auf das Isopren als Baustein zurückführen. Allein wir wissen noch keineswegs sicher, ob die Pflanze wirklich den synthetischen Weg über den Kohlenwasserstoff Isopren oder einen über sauerstoffhaltige Zwischenprodukte wie β -Methyl-crotonaldehyd¹⁾ benutzt und ebensowenig, wie sie etwa Isopren synthetisiert. Aus diesem Grunde haben alle einfachen Synthesen verzweigter Kohlenwasserstoffketten, besonders wenn sie mit Formaldehyd arbeiten, ein gewisses pflanzenphysiologisches Interesse. Es ist bekannt, daß Formaldehyd mit den typischen reaktionsfähigen Methylen- oder Methylgruppen, die dank einer nachbarständigen Carbonylgruppe Enole bilden können, leicht in Reaktion tritt, wobei Methylenverbindungen oder auch Methylenverbindungen entstehen. Aceton liefert z. B. mit Formaldehyd und Kalkmilch Enneaheptit, den Alkohol des Hexamethyloacetons²⁾. Aus Propionaldehyd entsteht analog durch Erwärmen mit Formaldehyd und Kalk das Pentaglycerin³⁾.

Wir haben gefunden, daß am Licht auch zwischen Formaldehyd und den Methylengruppen des Äthers eine Reaktion eintritt. Bei diesen Versuchen knüpfen wir an eine frühere Arbeit zweier von uns über die Photopolymerisation von Isopren in Gegenwart von Sensibilisatoren an⁴⁾, die wir im indifferenten Mittel mit Formaldehyd an Stelle des Isoprens nachahmen wollten. Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel zeigte sich aber, daß unter dem aktivierenden Einfluß der Licht-

¹⁾ Vergl. hierzu G. Hesse, H. Eilbracht u. F. Reicheneder, A. **546**, 233 [1940]; Kremer, Journ. biol. Chem. **50**, 31 [1922].

²⁾ Apel u. Tollens, A. **289**, 46 [1896].

³⁾ Hosaeus, A. **276**, 76 [1893].

⁴⁾ R. Pummerer u. H. Kehlen, B. **66**, 1107 [1937].