

68. Hermann Pauly: Scheidung von Lignin-Komponenten, II. Mitteil.: Addukte mit Maleinsäureanhydrid.

[Aus dem Privatlaboratorium von H. Pauly, Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1947.)

Lignine und Lignole sind nicht allein befähigt, Jod anzulagern, sondern auch in einem dementsprechenden Maße Maleinsäureanhydrid. Das beweist erneut das Vorhandensein einer bzw. mehrerer und zwar genuiner ungesättigter Bindungen. Es wird das Molekulargewicht chemisch abgeleitet und mit dem früher physikalisch ermittelten der Komponenten verglichen. Es wird eine neue Grundform erörtert.

In der früheren Mitteilung¹⁾ war gezeigt worden, daß man aus freien und gebundenen Ligninen durch eine systematische Trennung mit geeigneten Lösungsmitteln eine Anzahl durch chemische und physikalische Merkmale gekennzeichnete Komponenten erhalten kann. Es wurden z.B. aus Winterroggenstroh durch successive Behandlung mit 1.) Methanol, 2.) 1.5-proz. Natronlauge, 3.) 85-proz. siedender Essigsäure unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure²⁾ die folgenden sieben Komponenten gewonnen:

- | | |
|----------------------------|--|
| 1.) 2 native „N-Lignine“ | A ₁ und A ₂ , |
| 2.) 2 „Alkali-Lignine“ | B ₁ und B ₂ , |
| 3.) 3 „Essigsäure-Lignole“ | C ₁ , C ₂ und C ₃ . |

Die Lignole³⁾, nach einem verbesserten Verfahren⁴⁾ huminfrei darstellbar, sind wahrscheinlich Aglykone unlöslicher Glykoside der ursprünglichen Lignine mit relativ hohem Phenolhydroxyl-Gehalt⁵⁾.

Abgesehen von allgemeinen Unterschieden waren die Vertreter der drei Gruppen dadurch voneinander verschieden, daß die Lignine A₂ und B₂ sowie das Lignol C₂ kryoskopisch oder ebullioskopisch ungefähr das doppelte Molekulargewicht zeigten als ihre Partner A₁, B₁ und C₁, während das Lignol C₃ sehr hochmolekular ist. Bei Hölzern wie Fichte, Kiefer, Ahorn, Linde und Buche zeigten die entsprechend gewonnenen Essigsäure-Lignol-Paare C₂ und C₁ die nämliche Erscheinung. Hier waren die C₃-Formen von Kiefer, Ahorn, Linde und Buche zu wenig löslich zur Molekulargewichts-Bestimmung. Nur beim Lignol C₃ der Fichte war diese möglich. Das Molekül war wenigstens 12mal so groß, als das des Lignols C₁. Die Moleküle der andern Lignole C₂ dürften noch größer sein, als das der Fichte.

¹⁾ H. Pauly, B. 67, 1191, 1658 [1934].

²⁾ Der Katalysator ist bei Roggen- und Weizenstroh entbehrlich, nur dauert der Lösungsvorgang länger. Mit Alkalilauge ausgezogenes Weizenstroh z. B. gibt nach 24-stünd. Auskochen mit 85-proz. Essigsäure bereits 13/15 seiner (saccharidfreien) Lignole mit 12.6% OCH₃ ab. Dann verlangsamt sich der Vorgang bei weiterer Wiederholung und nach dem vierten Male ist fast das gesamte Lignol in Menge von 13.4% (neben Zuckern) herausgelöst. Weitere 5mal 24 Stdn. gekocht, verliert der noch 0.3% OCH₃ enthaltende Rückstand nach Einbuße des letzten schwerlöslichen Lignols (0.3%) noch soviel OCH₃, daß dieses nur noch 0.09% beträgt. Nach Hilpert (Cellulosechemie 16, 93 [1936]) soll durch Säurewirkung auf methylierte Kohlenhydrate sich ein „scheinbares“ Lignin infolge von Humifizierung bilden. Da sicher methylierte Saccharide gegenüber Angriffen widerstandsfähiger sind als unmethylierte, so sollte eigentlich das entstehende „scheinbare“ Lignin methoxylfrei sein, dagegen die methylierten Kohlenhydrate unangetastet hinterbleiben. Das Gegenteil ist der Fall. Auch müßte bei dem hier sehr geringen Gehalt der Polysaccharide an Methoxyl eine unausdenkbar starke Schrumpfung ihrer Moleküle bei der Bildung verhältnismäßig hochmethoxylierter Lignine stattfinden. Es fehlte an einer aufklärenden Scheidungsmethode.

³⁾ Diese von mir eingeführte Bezeichnung hat aus sachlichen und historischen Gründen den Vorrang vor unklarerem mit dem Wort „Lignin“ gebildeten.

⁴⁾ H. Pauly, B. 76, 864 [1943]. In dieser Mitteilung ist die Löslichkeit des Fichten-Lignol-Gemisches in analytischer Natriumhydrogensulfid-Lösung mit 52% zu gering angegeben; es ist darin sofort zu 75% löslich (H. Bailom, Dissertat. Würzburg 1930).

⁵⁾ K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, B. 75, 857 [1942].

Sämtliche Lignin-Komponenten nahmen aus $n/_{10}$ -J-K-J-Lösung (1 : 1) z.Tl. in bedeutendem Maße fest sich bindendes Jod auf⁶⁾, namentlich das (genuine) N-Lignin A_1 des Roggenstrohs; das zugehörige N-Lignin A_2 band dagegen nur etwa die Hälfte davon. Abgesehen von diesem vereinzelt Falle wurde bei allen andern Beispielen von den Lignin-Paaren B_1 und B_2 sowie den Lignol-Paaren C_1 und C_2 jeweils die gleiche Menge Jod addiert. Auch die von den Lignolen C_3 angelagerte Menge Jod wich meist nur wenig von der der Lignole C_1 und C_2 ab.

Es sei hervorgehoben, daß der daraus zu schließende ungesättigte Zustand schon in der ursprünglichen Faser vorgebildet ist (vergl. die Beschreibung der Versuche) und in den untersuchten Fällen nur dem Lignin zukommt.

Der Vergleich mit einer Anzahl ungesättigter organischer Verbindungen sowie Feststellungen aus dem Schrifttum ließen die Addition von Jod an die erwähnten Lignine und Lignole als ziemlich selektiv erscheinen und erregten den Verdacht, daß in den Lignin-Komponenten Diene vorliegen könnten. Dies veranlaßte mich, eine Anzahl von früheren Darstellungen her noch vorhandener Proben von Lignin-Komponenten hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Maleinsäureanhydrid zu untersuchen.

Die vorläufige Prüfung hat ergeben, daß Maleinsäureanhydrid in im allgemeinen befriedigendem stöchiometrischen Verhältnis zu den gefundenen Jodzahlen von den Lignin-Komponenten in fester, nicht verseifbarer Form starke Säuren bildend⁷⁾ angelagert wird. Solche Addukte geben auch die ursprünglichen ligninhaltigen Fasern selbst. Fichtenholz z. B. bindet jedenfalls so viel Maleinsäureanhydrid, als seiner Jodaddition entspricht. Man kann auf diese Weise die empfindliche Doppelbindung blockieren und dann durch Alkali das Addukt ausziehen. Es sei vorgreifend bemerkt, daß man so ein neues Verfahren zur Lignin-Untersuchung gewinnt.

Aber abgesehen davon war das eigentliche Ziel meiner Untersuchung, ein allgemeines Bild über die Molekulargröße der Lignine mittels physikalischer Methoden und durch Vergleich mit ihrem ungesättigten Zustand, d. h. auf chemischem Weg, zu erlangen. Dies ist jetzt soweit erreicht, daß es ungeachtet der Lücken gerade auch bei den sonst am meisten untersuchten Coniferen angezeigt erscheint, das bisher gewonnene Material übersichtlich darzustellen. In der Tafel auf S. 394 sind die früher veröffentlichten physikalisch bestimmten Molekulargewichte⁸⁾ und aus den alten Jod- und den neuen Maleinsäure-Addukt-Zahlen errechnete sowie ihre Beziehungen zu der bei der Fichte festgestellten Reaktions-Einheit 178—180 wiedergegeben.

Bei der Deutung der bei nicht krystallisierenden Stoffen unvermeidlichen Ungenauigkeiten ist zu unterscheiden, ob jene durch mangelhafte Reinigung der in letzter Stufe schwer zu scheidenden Stoffe oder durch unrichtig gewählte stöchiometrische Maße (a priori wurden die kleinstmöglichen genommen) veranlaßt sind. Die verhältnismäßig guten Werte der physikalischen Messungen

⁶⁾ H. Pauly, B. 67, 1197 [1934].

⁷⁾ Reine Esterbildung ist ausgeschlossen; bei der Aufnahme der Addukte in Alkali wurde stets erwärmt und dann erst die Adduktsäure ausgefällt bzw. rücktitriert. Freie Maleinsäure wurde höchstens soviel wiedergewonnen, als dem angewandten Überschuß von Anhydrid auf die Jodzahl berechnet entsprach; außerdem binden die Addukte kein Jod mehr.

⁸⁾ H. Bailom, Dissertat. Würzburg 1930; J. SEXTL, Dissertat. Würzburg 1933.

Tafel. Physikalisch bestimmte und aus den Jod- und Maleinsäureanhydrid-Adduktzahlen errechnete Molekulargewichte von Ligninen und Lignolen; Beziehungen zu der Reaktionseinheit der Fichte.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Komponente	Mol.-Gew. physikalisch bestimmt*)	Ad- dierte o/o Jod	Äquiv.-Gew. aus der Addition von 2 J	Äquiv.-Gew. aus angelagertem Maleinsäure- anhydrid	Mol.-Verhältnis nach II.	HC: CH aus der Jodaddition o/o	HC: CH aus d. Addition v. Maleinsäure- anhydrid o/o	Einheit 179 mal (nach II.)
Roggenstroh:								
N-Lignin A ₁	794	40.4	630	600	A ₁ : A ₂ wie 1:1.7	4.3	3.9	
" A ₂	1235	22.4	1400	—		2.3	—	
Alkali-Lignin B ₁	606	23.0	1100	1100	B ₁ : B ₂ wie 1:2.3	2.3	2.3	
" B ₂	1440	22.1	1150	1200		2.3	2.3	
Essigsäure-Lignol C ₁	529	27.0	900	900	C ₁ : C ₂ wie 1:1.8	2.8	2.8	3
" C ₂	975	28.3	900	1000		2.8	2.8	etwa 2 mal 3
" C ₃	10850	27.9	—	—		2.8	—	
Fichte:								
Essigsäure-Lignol C ₁	898	15.6	1630	—	C ₁ : C ₂ wie 1:2.0	1.6	(1.7**)	5
" C ₂	1790	15.9	1650	—	C ₂ : C ₃ wie 1:6.6	1.7	—	2 mal 5
" C ₃	11856***)	17.1	—	—		1.8	—	
Kiefer:								
Essigsäure-Lignol C ₁	2743	9.2	2760	—	C ₁ : C ₂ wie 1:2.0	0.9	—	etwa 15
" C ₂	5539	9.4	2690	—		1.0	—	etwa 2 mal 15
" C ₃	—	11.4	—	—		1.1	—	
Ahorn:								
Essigsäure-Lignol C ₁	1292	27.9	2730	aus d. Addition v. 3 J ₂ aus d. Addition von 3 Maleinsäureanhydrid	C ₁ : C ₂ wie 1:2.1	2.9	3.0	
" C ₂	2794	28.3	2700	2300		2.9	3.0	
" C ₃	—	22.6	—	2500		2.3	—	
Linde:								
Essigsäure-Lignol C ₁	1150	32.0	2380	2200	C ₁ : C ₂ wie 1:2.0	3.3	3.5	
" C ₂	2295	32.2	2700	—		3.3	—	
" C ₃	—	30.5	—	—		3.2	—	
Weißbuche:								
Essigsäure-Lignol C ₁	1499	22.2	3400	—	C ₁ : C ₂ wie 1:2.0	2.2	—	
" C ₂	3005	21.6	3530	3000		2.2	2.3	
" C ₃	—	21.3	—	—		2.2	—	

*) a. Fuhs. *) Aus mit Reiteracetat gewonnenem Diacetat errechnet (K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr und Chr. Niemann, Cellulosechemie 12, 263 [1931]. ***) 0.6825 g erhöhen den Sdp. von 32.0 g Flüssig um 0.035° im geschlossenen Apparat nach Swietoslawski.

sprechen im allgemeinen für gute Scheidung, obwohl einige Werte für sinn-gemäße Beziehungen zueinander etwas ungenau sind, wie z. B. bei den Roggen-stroh-N-Ligninen und -Alkali-Ligninen. Das in der Spalte VI dargestellte Mol.-Verhältnis 1 : 2 der Komponenten A_1 , B_1 und C_1 zu A_2 , B_2 und C_2 dürfte ge-sichert sein. Dies scheint — wenigstens für die Lignole — in Verbindung mit der allerdings nur im Falle der Fichte bewiesenen Hochmolekularität der Li-gnole C_3 auf Polymerhomologie hinzudeuten.

Während für die chemische Berechnung der Äquivalentgewichte die An-lagerung von einem Mol. Jod und einem Mol. Maleinsäureanhydrid pro Mol. Substanz zugrunde gelegt werden konnte als Maß bei den Lignin-Kompo-nenten von Winterroggenstroh, Fichte und Kiefer, erwies es sich als notwendig, bei denjenigen von Ahorn, Linde und Weißbuche die so ge-wonnenen Zahlen zu verdreifachen, um bei ganzzahliger Berechnung auf höhere Werte, wie bei der physikalischen Messung, zu kommen (Spalte IV und V).

Nur im Falle der Roggenstroh-N-Lignine gehen die chemischen Äquivalent-gewichte (Spalte III u. IV) mit den physikalisch bestimmten Mol.-Gewichten parallel, in allen andern Fällen wird entsprechend dem Umstand, daß die Pro-zente addierten Jods und addierten Maleinsäureanhydrids bei den 1- und 2-Formen die gleichen sind, auch nur ein Äquivalentgewicht erhalten. Es ist öfter aus noch unübersehbaren Gründen das der physikalisch gefundenen 2-Form.

Zu Spalte VII und IX: In einer früheren Mitteilung habe ich darauf auf-merksam gemacht⁹⁾, daß die von mir früher veröffentlichten durchschnittlichen Mol.-Gewichte der Fichten-Lignole C_1 und C_2 mit 898 und 1790 das 5- bzw. 10-fache der später von anderen Forschern auf Grund von Umsetzungen auf-gestellten Reaktionseinheit 178—180 ausmachen. Die Tafel zeigt, daß die Mol.-Gewichte von Roggenstroh-Lignol C_1 und C_2 mit 529 und 975, ersteres genau, letzteres annähernd das 3- bzw. 6-fache, und die Mol.-Gewichte 2760 und 5539 der Kiefer-Lignole C_1 und C_2 ungefähr das 15- und 30-fache der Einheit 179 darstellen; sie sind nur wenig größer.

Schon K. Freudenberg und seine Mitarbeiter¹⁰⁾ errechneten einen — aus der Jod-Addition damit übereinstimmenden — Prozentsatz für die ungesät-tigte Bindung von 1.7. Sie leiteten daraus ab, daß auf 5 Einheiten eine Doppelbindung kommt. Beim Roggenstroh-Lignol C_1 trifft, wie sich leicht ergibt, auf 3 Einheiten eine, und bei dem Kiefer-Lignol C_1 treffen auf 15 Ein-heiten zwei ungesättigte Bindungen.

Solche Berechnungen setzen voraus, daß die Einheit 179 einigermaßen mit ganz-zahligen Faktoren zum physikalischen Mol.-Gew. paßt, was bei den Laubbölzer-Lignolen von Ahorn, Linde und Weißbuche nicht und ebensowenig bei den genuinen und den Alkali-Ligninen des Winterroggenstrohs der Fall ist; bei ersteren deshalb nicht, weil in ihnen neben Guajacol- sehr viel Dimethylpyrogallol-Reste vorkommen¹¹⁾. Aber auch das Rog-

⁹⁾ B. 76, 866 [1943].

¹⁰⁾ K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. Chr. Niemann, *Cellulosechemie* 12, 263 [1931].

¹¹⁾ A. S. McInnes, L. M. West, L. M. Carthy u. H. Hibbert, C. 1942 I, 356; K. Freudenberg u. H. F. Müller, B. 71, 1821 [1938].

genstroh ist nach Hibbert und seinen Mitarbeitern¹²⁾ nicht frei davon. Darin liegt ein scheinbarer Widerspruch zu den Roggenstroh-Lignolen, die also davon frei sein müßten. Nun haben die genannten Forscher bei ihrem Aufschluß mit Alkohol und Chlorwasserstoff nur 8% der Faser in Lösung gebracht und so untersucht. Diese 8 Prozent decken sich mit der Summe, die sich aus meinen früher angegebenen Prozentmengen¹³⁾ der im Roggenstroh enthaltenen genuinen und Alkali-Lignine ergibt; sie beträgt 7.31%, was in Ansehung der unvermeidlichen Scheidungsverluste als mit den 8% gut übereinstimmend bezeichnet werden muß. Die Befunde Hibberts und seiner Mitarbeiter beziehen sich also nur auf diese leichtlöslichen Anteile, nicht auf die Lignole. Und wenn man die OCH₃-Prozente beider Gruppen ansieht, so wird das Bild verständlich. Nach meinen früheren Angaben¹³⁾ enthalten nämlich die genuinen und Alkali-Lignine des Stroh bis zu 21.0%, die Lignole dagegen höchstens 13.9% OCH₃. Das gleiche gilt für die Lignole C₁ und C₂ von Fichte und Kiefer im Gegensatz zu denjenigen von Ahorn, Linde und Weißbuche. Während erstere maximal 14.7% OCH₃ erreichen, ist der Minimalgehalt der letzteren 18.4%¹³⁾ infolge der anwesenden Methoxyl steigenden Dimethylpyrogallol-Reste. Die Lignole mit höchstens 15% OCH₃ passen also zur Einheit 179, alle anderen einschließlich der Lignine nicht.

Beachtenswert ist die Verbreitung der Einheit 179. Sie deckt sich mit dem Molekulargewicht des Coniferylalkohols (180). Dennoch kommt dieser oder sein Rest für Überlegungen betreffend die Addition von Jod bei Lignin-Komponenten nicht in Frage. Ich bemerkte schon, daß mich das Jodbindungsvermögen derselben veranlaßte, das Verhalten zu Maleinsäureanhydrid zu prüfen unter der Annahme konjugierter Doppelbindungen. Solche sind aber in einer Einheit mit dem Phenylpropan-Skelett nicht unterzubringen. Freilich ist man vom Standpunkt der Maleinsäureanhydrid-Anlagerung nicht genötigt, den Erwägungen eine konjugierte Doppelbindung zu unterlegen, nachdem Th. Wagner-Jauregg¹⁴⁾ gezeigt hat, daß auch einfache Doppelbindungen Maleinsäureanhydrid anlagern können. Aber die Fähigkeit, reines Jod zu binden, ist gegenüber der Chlor, Brom, Chlorjod und Bromjod (Hübl-Janußsche „Jodzahl“) anzulagern, eine seltene Erscheinung bei einfach ungesättigten Gruppen. Bei Durchsicht des Schrifttums fällt auf, daß die Propylene mit ihrer endständigen Methen-Gruppe (Propylen¹⁵⁾, Diallyl¹⁶⁾, Allylalkohol¹⁷⁾, Eugenol-glykolsäureester¹⁸⁾ bei der Jodaddition ganz besonders bevorzugt sind; sie sind darin deutlich sogar dem Äthylen¹⁹⁾, Styrol²⁰⁾ und vor allem dem Isobutylen²¹⁾, das überhaupt kein Jod anlagert, sondern oxydiert wird, überlegen. Es soll aber nicht übersehen werden, daß die dreifache Bindung und auch das ringförmige Inden⁶⁾ freies Jod binden können. Für das Vorliegen dieser Formen sind indes bei den Ligninen, wie schon an anderer Stelle¹³⁾ betont, bisher keine Anhaltspunkte gefunden worden; jedenfalls lagern, wie früher hervorgehoben, weder Isoeugenol noch Coniferylalkohol (Coniferin) Jod an.

¹²⁾ R. H. Kreighton, L. M. Carthy u. H. Hibbert, C. 1942 I, 2528.

¹³⁾ I. Mitteil.: B. 67, 1177 [1934]. ¹⁴⁾ B. 63, 3213 [1930].

¹⁵⁾ M. Berthelot u. Luca, Jahresber. 1854, 453.

¹⁶⁾ M. Berthelot u. Luca, A. 100, 363 [1856].

¹⁷⁾ H. Hübner u. E. Lellmann, B. 14, 207 [1881].

¹⁸⁾ R. Clauser, Monatsh. Chem. 22, 139 [1901].

¹⁹⁾ H. V. Regnault, A. 15, 67 [1835].

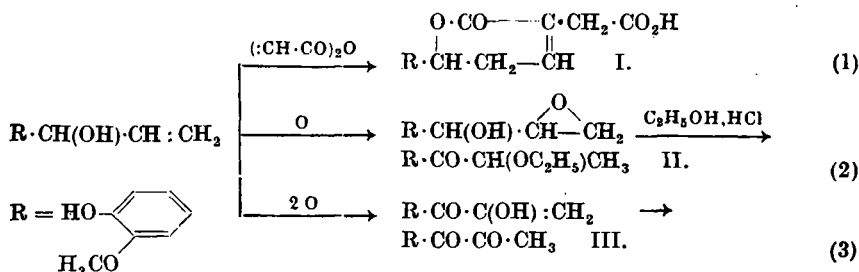
²⁰⁾ M. Berthelot, Bull. Soc. chim. France [1] 7, 277 [1867].

²¹⁾ S. Pogorzelski, C. 1906 I, 351; die Äthylen-Kohlenstoffatome müssen also zur Jodbindung Wasserstoff tragen.

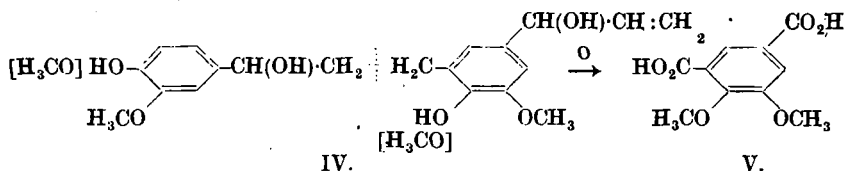
Will man also die Fähigkeit der Jod fest bindenden Lignin-Komponenten auf eine Eigenschaft der Propankette im Lignin zurückführen, so gibt es keine andere Möglichkeit, als einen Isoconiferylalkohol mit umgedrehtem Allylalkohol-Rest bzw. dessen Radikal zugrunde zu legen. Diesem entspricht, daß im Lignin eine sekundäre Alkoholgruppe²²⁾ nachgewiesen worden ist.

Die Addukte mit Maleinsäureanhydrid zeigen, wenigstens bei den Komponenten des Winterroggenstrohs, deutlich den Charakter von Lactonsäuren; ich vermute deswegen, daß die Kondensation sich im Sinne des Schemas (1) (s.u.) vollzieht.

Es soll davon abgesehen werden, darzulegen, daß die Form eines Isoconiferylalkohols bzw. seines Rests Umformungen und Additionen, wie Desmotropie zu einem Keton, Anlagerung von Schwefliger Säure und Hydrogensulfit sowie von Phenol (wie bei Allylalkohol) ermöglicht. Ich will nur zeigen, daß die interessanten Guajacylpropan-Derivate, die Hibbert und seine Mitarbeiter²³⁾ aus Roggenstroh und Hölzern bei der Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten haben, nämlich das α -Äthoxy-propiovanillon (II) und das Guajacyl-methyl-diketon (III) sich zwanglos von der aufgestellten Grundform zufolge Oxydation durch 1 und 2 O herleiten lassen.



Endlich ist auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß der Isoconiferylalkohol durch bimolekulare Selbstkondensation zu einer Verbindung von der Zusammensetzung IV (oder vielleicht einem Chroman) wird, die methyliert bei der Oxydation die für die Frage der Konstitution der Lignine von Freudenberg für wichtig gehaltene Isohemipinsäure (V) ergeben könnte:



Beschreibung der Versuche.²⁴⁾

Winterroggenstroh-N-Lignin A₁: 0.3 g natives Lignin A₁ (physikal. Mol.-Gew. 784, Jodaddition 40.4%) wurden mit 0.07 g Maleinsäureanhydrid (äquiv. Menge ber.

²²⁾ K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. Chr. Niemann, *Cellulosechemie* **12**, 263 [1931].

²³⁾ L. Brickman, J. J. Pyle, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, *Journ. Amer. chem. Soc.* **62**, 986 [1940]; J. Pyle, L. Brickman u. H. Hibbert, *C. 1939 I*, 3993.

²⁴⁾ Die Versuche wurden in den Jahren 1935–36 ausgeführt.

aus der Jodaddition 0.035 g) in 5 ccm Chloroform gelöst. Beim Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad nahm die zäh werdende Schmelze alsbald die für Anlagerung charakteristische braunrote Färbung an. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. Verweilen auf dem Wasserbad war die Masse splittrig hart geworden. Sie wurde gepulvert und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Ätherrückstand bestand aus 0.015 g Maleinsäureanhydrid. Das Addukt wurde in 50 ccm Wasser mit der eben hinreichenden Menge n NaOH gelöst. Aus der dunklen Lösung fällte Kohlendioxyd eine geringe Menge eines dunklen Pulvers, aber kein unverändertes Lignin mehr. Die selbst bei Zusatz von verd. Essigsäure nicht ausfallende Säure schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure kolloid, beim Reiben und Erwärmen pulvrig ab. Aus der eingedampften Mutterlauge holte Äther noch 0.015 g Maleinsäure heraus. Die Adduktsäure wurde in überschüss. Alkali warm gelöst, wieder gefällt, und diese Behandlung noch zweimal wiederholt, beim letzten Mal nach Zusatz von etwas Tierkohle und einer Spur Zinkstaub. Die gereinigte Säure, 0.335 g (Theorie 0.341 g), ist ein gelbliches Pulver, das sich gegenüber dem N-Lignin A₁ durch geringere Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig auszeichnet. Es schmilzt gegen 170°, löst sich in Hydrogencarbonat zu einer blaßbläulich fluorescierenden Lösung und in überschüss. Alkali tiefgelb. Es addiert kein Jod; hoch erhitzt gibt das Addukt Kreosot²⁵).

0.331 g bei 100° i.Vak. getr. Sbst. verbr. nach Lösen und 16-stdg. Stehen in überschüss. n_{10} NaOH 9.5 ccm (Rücktitration mit n_{10} HCl)²⁶; titriert man sofort zurück, so wird etwas mehr als die Hälfte verbraucht. Gef. 0.046 g addiertes Maleinsäureanhydrid = 17.0% Maleinsäure (aus der Jodaddition ber. 18.4%). Äquiv.-Gew.: (0.331 - 0.046)/0.046 \times 98 = 600; HC:CH = 3.9%.

Winterroggenstroh-Alkali-Lignin B₁: 0.45 g Lignin (physikal. Mol.-Gew. 606; Jodaddition 23.0%) und 0.07 g Maleinsäureanhydrid wurden in 5 ccm Chloroform gelöst, dieses abgedampft, und der Rückstand 20 Min. auf 120° erhitzt. Die entstandene braunrote, splittrige Masse wurde wie vorstehend beschrieben gereinigt. Die fast weiße, pulvrige Säure löste sich in Hydrogencarbonat-Lösung farblos, in überschüss. Alkalilauge grünlichgelb mit blaßblauer Fluoreszenz. Sie ist in Alkohol, Aceton und Eisessig viel schwerer löslich als das Alkali-Lignin; in Chloroform, das letzteres glatt aufnimmt, quillt die Adduktsäure nur, ohne sich darin zu lösen. Gegen 160° sintert die Säure, bei 220° eine zähe Schmelze bildend. Jod wird nicht angelagert. Trocken destilliert gibt die Verbindung über 20% eines durch Umfällen aus Alkalilauge durch Kohlendioxyd gereinigten, nach Eugenol riechenden phenolischen Kreosots vom Sdp. etwa 190—290°.

0.141 g i.Vak. getr. Sbst. verbr. in 16 Stdn. 2.5 ccm n_{10} NaOH. Gebund. Maleinsäureanhydrid: 0.0122 g = 10.2% Maleinsäure (aus der Jodaddition ber. 10.5%). Äquiv.-Gew. 1100; HC:CH = 2.3%.

Winterroggenstroh-Alkali-Lignin B₂: 1.0 g Lignin (physikal. Mol.-Gew. 1440, Jodaddition 22.1%) und 0.6 g Maleinsäureanhydrid wurden mit je 100 ccm Aceton wiederholt während 3 Stdn. auf dem Wasserbad abgedampft, bis kein acet unlöslicher Rückstand mehr verblieb. Das Produkt ist nicht ganz löslich in Alkalilauge. Die selbst in Eisessig schwerlösliche, cremefarbige Säure zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Kreosot. Sie addiert kein Jod, ist in Hydrogencarbonat-Lösung löslich und in Alkalilauge gelb mit violetter Fluoreszenz löslich.

0.380 g i.Vak. getr. Sbst. verbr. in 16 Stdn. 6.0 ccm n_{10} NaOH. Gebund. Maleinsäureanhydrid: 0.0294 g = 9.1% Maleinsäure (aus der Jodaddition ber. 10.0%). Äquiv.-Gew. 1200; HC:CH = 2.3%.

0.0705 g i.Hochvak. bei 100° getr. Sbst.: 0.0319 g CO₂, 0.0155 g H₂O.

Alkali-Lignin B₂: C 61.5 H 5.6¹³). Die Addition von 7.7% Maleinsäureanhydrid (1 Mol.) bedingt einen Abzug von 1.0% im C und 0.1% im H.

Danach: Ber. C 60.5 H 5.5 Gef. C 60.3 H 5.5.

Da die Proz.-Zahlen für ein Maleinsäure-Addukt deutlich niedriger liegen, hat die Säure beim Trocknen Wasser eingebüßt und ist in ihr Anhydrid oder eine Lactonsäure übergegangen, da von einer zweibasischen Säure ausgegangen war.

²⁵) Addukte zerfallen bei höherer Temperatur in ihre Komponenten (O. Diels u. K. Alder, B. 62, 555 [1929]).

²⁶) Bei Anwendung von Phenolphthalein oder Lackmus als Indicatoren kommen gegenüber dem kleinen p_H der starken zweibasischen Adduktsäure Phenolhydroxyle mit ihrem großen p_H , das dem der Indicatoren nahe liegt, kaum merkbar zur Geltung. Es haben sogar z. B. Phthalsäure (W. Ostwald, Ztschr. physik. Chem. 3, 369 [1889]) und *p*-Oxyphthalsäure (R. Wegscheider, Monatsh. Chem. 1902, 316) die gleiche Dissoziat.-Konstante.

Ein Gemisch der Addukte aus den beiden N-Ligninen und den beiden Alkali-Ligninen (sog. Beckmann-Lignin²⁷⁾) gab gleich dem ursprünglichen Lignin-Gemisch, aus dem es gewonnen war, bei der trockenen Destillation 18% eines (phenolischen)Kreosots mit 16.7% OCH_3 = 60% des in diesen enthaltenen OCH_3 .

Entsprechend wurden von den folgenden Essigsäure-Lignolen Addukte mit Maleinsäureanhydrid erhalten. Sie sind sämtlich, im Gegensatz zu den in Benzol und Chloroform löslichen C_1 -Lignolen und den in Benzol unlöslichen, in Chloroform aber löslichen C_2 -Lignolen, in Benzol unlöslich, in Chloroform wenigstens sehr schwer löslich; alle addieren kein Jod mehr.

Winterroggenstroh-Essigsäure-Lignol C_1 (physikal. Mol.-Gew. 529, Jodaddition 27.0%). Addukt: In Eisessig leichter lösliches, sonst nur wenig lösliches Pulver. Aus viel heißem Chloroform erhält man ein feines, weißes Pulver ohne Schmelzpunkt, das höher erhitzt Kreosot gibt. Die Säure neutralisiert, sofort titriert, die Hälfte des nach 16 Stdn. verbr. Alkalis. Addiertes Maleinsäureanhydrid 9.8%. Äquiv.-Gew. 900; $\text{HC}:\text{CH} = 2.8\%$.

Winterroggenstroh-Lignol C_2 (physikal. Mol.-Gew. 975, Jodaddition 28.3%). Addukt: Nur in Eisessig lösliches, sonst kaum lösliches, weißes Pulver ohne Schmelzpunkt; gab trocken erhitzt 14.5% Kreosot mit 13.5% OCH_3 . Addiertes Maleinsäureanhydrid 9.0%. Äquiv.-Gew. 1000; $\text{HC}:\text{CH} = 2.8\%$.

Ahorn-Essigsäure-Lignol C_1 (physikal. Mol.-Gew. 1292, Jodaddition 27.9%). Addukt: In Aceton und Eisessig lösliches, weißes Pulver ohne Schmelzpunkt, in der Hitze Kreosot gebend. Addiertes Maleinsäureanhydrid 11.3%. Äquiv.-Gew. 2300; $\text{HC}:\text{CH} = 3.0\%$.

Ahorn-Essigsäure-Lignol C_2 (physikal. Mol.-Gew. 2794, Jodaddition 28.3%). Addukt: In Alkohol und Chloroform unlösliches, in Eisessig schwerlösliches weißes Pulver ohne Schmelzpunkt; gibt in der Hitze reichlich Kreosot. Addiertes Maleinsäureanhydrid 10.7%. Äquiv.-Gew. 2500; $\text{HC}:\text{CH} = 3.0\%$.

Linde-Essigsäure-Lignol C_1 (physikal. Mol.-Gew. 1150, Jodaddition 32.0%). Addukt: Schwerlösliches, orangebraunes Pulver ohne Schmelzpunkt; dunkelt stark in alkal. Lösung. Addiertes Maleinsäureanhydrid 13.5%. Äquiv.-Gew. 2200; $\text{HC}:\text{CH} = 3.5\%$.

Weißbuche-Essigsäure-Lignol C_2 (physikal. Mol.-Gew. 3005, Jodaddition 21.6%). Addukt: Durch Methanol von dunklen Begleitstoffen zu reinigendes schwerlösliches, blasses Pulver ohne Schmelzpunkt. Addiertes Maleinsäureanhydrid 9.0%. Äquiv.-Gew. 3000; $\text{HC}:\text{CH} = 2.3\%$.

Jod-Verbrauch von Hölzern und ihren Lignin-Komponenten²⁸⁾.

In 100 g benzolextrahiertem Buchenholz, absol. trocken, sind enthalten:

1.7 g Alkali-Lignin	Jodverbrauch	19.6 ccm n_{10} Jod
1.9 g Essigsäure-Lignol C_1	"	33.2 " " "
4.1 g " " C_2	"	69.7 " " "
7.6 g " " C_3	"	127.4 " " "

Sa. 249.9 ccm n_{10} Jod

100 g gereinigtes Buchenholz der gleichen Probe, absol. trocken,

binden: 252.0 ccm n_{10} Jod

Ebenso binden Fichte:	Komponenten-Summe	333.6 " " "
Holz		340.0 " " "
Kiefer:	Komponenten-Summe	54.2 " " "
Holz		55.0 " " "
Ahorn:	Komponenten-Summe	322.2 " " "
Holz		327.5 " " "
Linde:	Komponenten-Summe	452.3 " " "
Holz		440.0 " " "

Bei Roggenstroh ging der eigene Verbrauch an Jod über den der Summe seiner Lignin-Komponenten hinaus, z.Tl. jedenfalls infolge Lignin-Verlusts bei der Trennung der Alkali-Lignine vom „Xylan“²⁹⁾, das nicht ganz unbedeutende Mengen Lignin zurückhielt, die mit ihm verloren gingen.

²⁷⁾ E. Beckmann, O. Liesche u. F. Lehmann, Biochem. Ztschr. **13**, 491 [1923]; vergl. H. Pauly, B. **67**, 1188 [1934].

²⁸⁾ H. Bailom, Dissertat. Würzburg 1930.

²⁹⁾ I. Mitteil. (s. Fußn. 13)), S. 1185.