

Gasentwicklung an der Phasengrenzfläche zu erkennen war, langsam auf den während 48 Stdn. konstanten Endwert von 554 Torr an. Bei erneutem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff blieb ein nicht kondensierbares Restgas von 110 Torr zurück.

In ähnlicher Weise wurden bei einem zweiten Ansatz von 3.8 ccm wasserfreier Blausäure, 3.2 ccm Nickelcarbonyl und 7 ccm Tetrahydrofuran, die sich nach dem Auftauen zu einer homogenen Phase vermischten, schon nach wenigen Stunden völlige Konstanz des Gasdruckes beobachtet und nach 48 Stdn. ein nicht kondensierbares Restgas von 106 Torr erhalten. Diese Gasmenge entspricht in beiden Versuchen unter Mitberücksichtigung der in den nicht gekühlten Apparaturteilen nicht völlig ausgefrorenen Blausäuredämpfe bei einem Gesamtvolumen von 300 ccm einer reduzierten Gasmenge von maximal 50 ccm und damit einem etwa 2-proz. Umsatz.

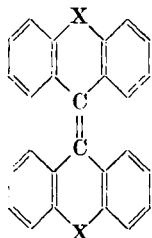
88. Walter Theilacker, Gustav Kortüm und Gerd Friedheim: Zur Frage der Thermochromie; ein Beispiel für eine echte Valenztautomerie.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen und dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.]

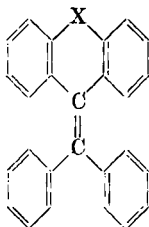
(Eingegangen am 8. Mai 1950.)

Die Thermochromie des Bianthrone und des Dixanthylens wurde spektrographisch im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich untersucht. Beide Stoffe besitzen eine temperaturabhängige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Thermochromie ist reversibel und läßt sich durch ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Formen des absorbierenden Moleküls deuten. Gleichgewichtskonstanten, ihre Temperaturabhängigkeit und Umwandlungswärmen lassen sich aus den Messungen ermitteln. Die verschiedenen möglichen Zustände, um die es sich bei dieser Valenztautomerie handeln könnte, werden diskutiert.

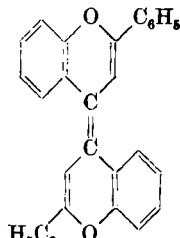
Eine Reihe von ungesättigten Verbindungen zeigt das eigentümliche Verhalten, daß sie beim Erhitzen in festem Zustand bzw. in Lösung intensiv farbig werden. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn beim Abkühlen verschwindet die intensive Farbe wieder und kann durch erneutes Erhitzen wieder hervorgerufen werden. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Thermochromie“ und spricht, da es sich in den meisten Fällen um aromatisch substituierte Äthylene handelt, von „thermochromen Äthylenen“¹⁾. Sie entsprechen den folgenden Typen:



I.



II.



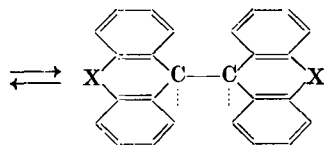
III.

X = >CO, >O, >NCH₃, >S.

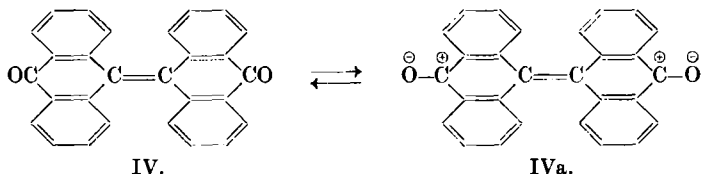
¹⁾ Siehe dazu W. Schlenk, Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie (Wien, 1939), Bd. II, S. 625.

Einige dieser Substanzen zeigen auch die Eigenschaft der „Piezochromie“, d.h. sie erleiden bei der Einwirkung von Druck dieselbe Farbänderung wie bei Temperaturerhöhung.

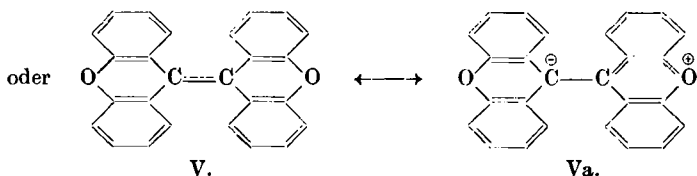
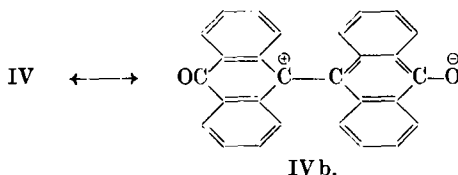
Für die Deutung dieser Erscheinung ist zunächst der Übergang in eine Diradikalform²⁾:



und der Übergang in eine polare Form³⁾:



diskutiert worden. Die erstgenannte Deutung wurde von Schönberg wieder verlassen, da die farbigen Lösungen solcher thermochromer Äthylene bei höheren Temperaturen nicht die für Radikale sonst charakteristische Sauerstoffempfindlichkeit zeigen⁴⁾. Da die Deutung mittels einer polaren Form nach Wizinger sich nur auf das Bianthron (IV = I, X = CO) ausdehnen läßt, hat Schönberg⁵⁾ neuerdings eine etwas andere Deutung auf dieser Grundlage, eine Äthylen-Betain-Theorie vorgeschlagen, z.B.:



Nach Schönbergs Ansicht soll kein Gleichgewicht zwischen einer Äthylen- und einer Betain-Form, sondern eine Mesomerie zwischen den beiden Formeln vorliegen, wobei bei niederen Temperaturen der Zustand mehr der Äthylen-, bei höheren mehr der Betainformel nahekommt. Die Deutung mit Hilfe

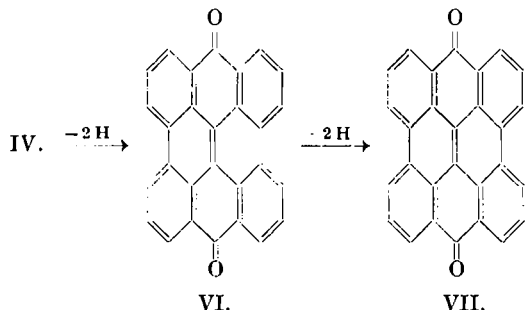
²⁾ A. Schönberg u. O. Schütz, B. **61**, 478 [1928]; A. Schönberg, H. Kaltschmidt u. H. Schulten, B. **66**, 247 [1933]; E. Bergmann u. H. Corte, B. **66**, 39 [1933]. ³⁾ R. Wizinger, Angew. Chem. **40**, 944 [1927]; B. **60**, 1382 [1927].

⁴⁾ A. Schönberg u. S. Nickel, B. **64**, 2323 [1931]. Die jedoch von Schönberg beobachtete glatte Spaltung der Äthylenbindung im Dixanthylen (I, X = O) durch Schwefel bei höheren Temperaturen spricht sehr für eine Diradikalform; s. a. A. Schönberg u. W. Asker, Journ. chem. Soc. London **1942**, 72.

⁵⁾ A. Schönberg, A. F. A. Ismail u. W. Asker, Journ. chem. Soc. London **1946**, 442.

solcher polaren Formen ist wenig befriedigend, da das eine Mal das C-Atom des Betainsystems die negative, das andere Mal die positive Ladung trägt.

Um eine Klärung der Verhältnisse in diesem Fall zu erreichen, war es notwendig, physikalische Untersuchungsmethoden anzuwenden, und zwar wurde zunächst – was bei solchen stark farbigen Verbindungen am nächstliegenden war – die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Temperatur herangezogen. Als Beispiele wurden das Bianthron (IV=I, X=CO), das Dixanthylen (V=I, X=O), das Dimethyl-diacriden (I, X=NCH₃), das Bis-thioxanthylen (I, X=S) und das Diflavylen (III) gewählt, vor allem auch deshalb,

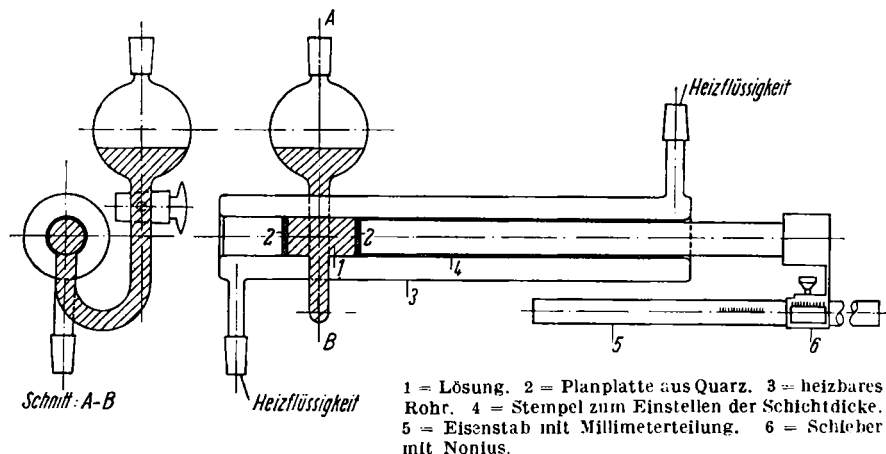


weil die Moleküle der Gruppen I und II aus räumlichen Gründen nicht die durch die zentrale Doppelbindung geforderte komplanare Lage der Ringsysteme besitzen können. Weiter sind diese Stoffe in Lösung lichtempfindlich, das Bianthron (IV) geht z. B. durch Belichten unter Dehydrierung über in Helianthron (VI) und Mesonaphtho-

bianthron (VII)⁶), und es war von Interesse, ob für diese Lichtreaktion ebenfalls die farbige Form des Bianthrone verantwortlich zu machen ist.

Eigene Untersuchungen.

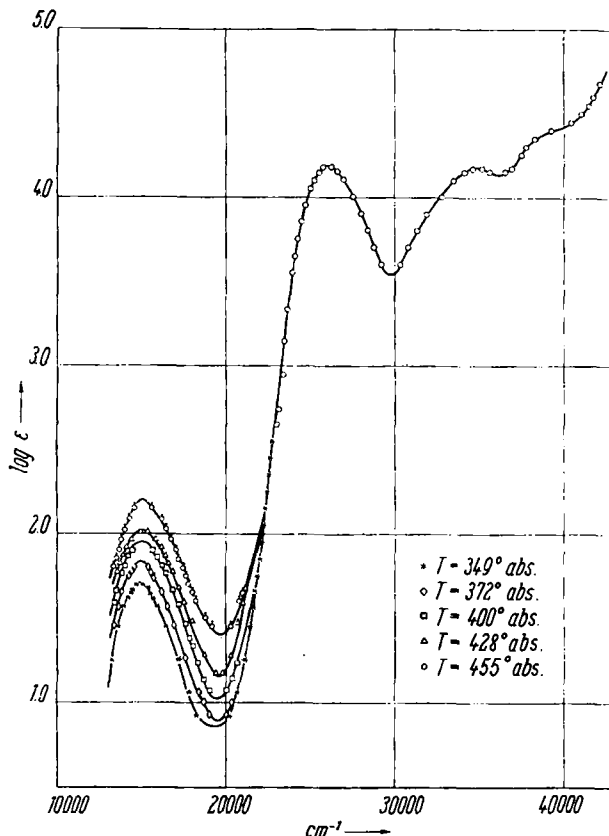
Methodisches: Die spektrographischen Aufnahmen wurden im sichtbaren Gebiet mit dem Zeiss'schen Gitterspektrographen für Chemiker und einer Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle, im UV mit dem Quarzspektrographen 110c von Fuess und einer



Abbild. 1. Balyrohr für Absorptionenaufnahmen bei hohen Temperaturen.

⁶) H. Meyer, R. Bondy u. A. Eckert, *Monatsh. Chem.* **33**, 1447 [1912] u. neuerdings besonders H. Brockmann u. R. Mühlmann, *B.* **82**, 348 [1949].

quasipunktförmigen Wasserstofflampe⁷⁾ nach der Poolschen Sektormethode⁸⁾ gemacht. Die Spektren wurden bei Temperaturen von 76°, 99°, 127°, 155° und 182° (Normalsiedepunkte von Tetrachlorkohlenstoff, Wasser, Chlorbenzol, Brombenzol, Anilin) aufgenommen. Zur Aufnahme diente ein heizbares Balyrohr aus Quarz, durch dessen Heizmantel Dämpfe siedender organischer Flüssigkeiten geleitet wurden, so daß damit eine gute Konstanz der einzelnen Temperaturen gewährleistet war (vergl. Abbild. 1). Die Stellen gleicher Schwärzung wurden mit Hilfe eines lichtelektrischen Plattenmeßapparates auf $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Bianthrone (IV) bei verschiedenen Temperaturen.

Als Lösungsmittel zur Aufnahme im sichtbaren Spektralgebiet diente Phthalsäuredimethylester (Sdp. 380°), der durch einfache Vakuumdestillation gereinigt wurde. Im ultravioletten Spektralgebiet wurde Dekalin als Lösungsmittel verwendet. Das Dekalin wurde zur Reinigung zunächst mehrmals mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, anschließend mit Wasser und Natronlauge gewaschen, über Natrium getrocknet und so lange mit metallischem Natrium am Steigrohr gekocht, bis das Metall blank blieb. Danach wurde es fraktioniert i. Vak. über eine Jantzen-Kolonne mit 6 m Spirale destilliert; es erwies sich als „optisch rein“.

Da die gelösten Stoffe bei höheren Temperaturen leicht irreversibel oxydiert werden, wurden die Lösungsmittel zur Ausschaltung des Sauerstoffs vor dem Bereiten der

⁷⁾ F. Almasy u. G. Kortüm, Ztschr. Elektrochem. **42**, 507 [1936].

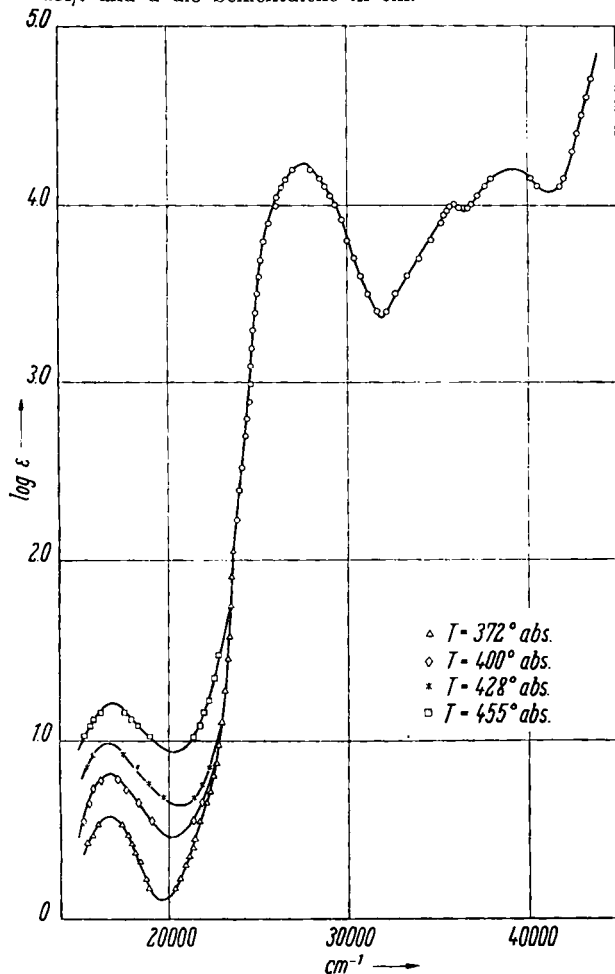
⁸⁾ H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti, Ztschr. Elektrochem. **42**, 628 [1936].

Lösungen entlüftet. Die Lösungen wurden dann unter Ausschluß von Tageslicht in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre hergestellt.

Zur Berechnung der Konzentrationen in Mol/l wurden Dichtemessungen des Phthalsäuredimethylesters zwischen 20 und 120° durchgeführt. Da der Ausdehnungskoeffizient des Phthalsäuredimethylesters in diesem Temperaturintervall konstant war, wurden die bis zu 182° benötigten Dichten linear nach der Formel $\rho = 1.2070 - 0.00088 \cdot t$ extrapoliert.

Die Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten ϵ und der Konzentration c ist durch das Lambert-Beersche Gesetz (s. die nebenstehende Gleichung) gegeben.

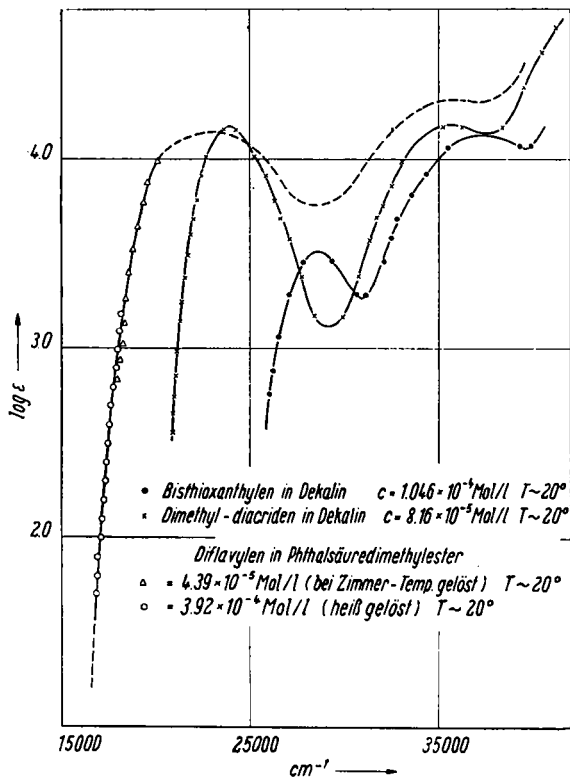
Darin bedeuten E die Extinktion, ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke in cm.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des Dixanthylens (V) bei verschiedenen Temperaturen.

Meßergebnisse: Die Absorptionskurven der eingangs erwähnten Stoffe wurden bei den oben genannten Temperaturen aufgenommen (die des Dixanthylens aus Gründen der geringen Löslichkeit erst ab 99°). Sie sind in den Abbild. 2 bis 4 wiedergegeben. Im sichtbaren Spektralgebiet besitzen die

Spektren des Bianthrone und des Dixanthylens eine temperaturabhängige Bande, die mit steigender Temperatur an Intensität zunimmt und für die Entstehung der grünen Farbe beim Bianthron und der blaugrünen Farbe beim



Abbild. 4. Absorptionsspektren des Dimethyl-diacyridens (I, X = NCH₃), Bis-thioxanthylens (I, X = S) und Diflavylens (III) in Dekalin bei 20°.

Dixanthylene verantwortlich ist. Beim Bianthron liegen jedoch die Intensitäten der thermochromen Banden um eine Zehnerpotenz höher, bei den übrigen untersuchten Stoffen fehlen diese Banden ganz. Der Verlauf der Absorptionskurven im ultravioletten Spektralgebiet ist in allen Fällen ähnlich. Ein Temperatureinfluß reversibler Natur wird dort nicht mehr beobachtet. Dagegen sind die UV-Banden im allgemeinen insofern temperaturempfindlich, als die Substanzen bei längerer Erwärmung irreversibel verändert werden. Dies gilt insbesondere für das Diflavylene, dessen UV-Spektrum deshalb nicht gut reproduziert werden konnte, weil es in der Wärme gelöst werden mußte. Die Maxima der thermochromen Banden und der Steilanstieg gegen das UV werden jedoch durch die Erwärmung innerhalb der Meßgenauigkeit der photographischen Methode ($\pm 2\%$ in der Extinktion) nicht verändert.

Zahl und Abstände der Banden sind beim Bianthron und Dixanthylen die gleichen, beim Dimethyl-diacriden und Bis-thioxanthylen konnten im UV nur zwei Maxima mit Sicherheit ausgemessen werden.

Die Lösungen befolgen bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen das Beersche Gesetz (im Konzentrationsbereich zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ bei 99° beim Bianthron, sowie zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $1.3 \cdot 10^{-2}$ beim Dixanthylen bei 182.5°), womit eine Desaggregation oder eine Dissoziation in Monoradikale als Erklärung für die Thermochromie ausscheiden.

Diskussion.

Der reversible Charakter der Thermochromie legte die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zwei verschiedenen Formen des absorbierenden Moleküls nahe. Es wurde deshalb ein Umwandlungsgleichgewicht



angenommen. Damit ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu

$$K_c = \frac{[B]}{[A]}.$$

Ist α der Umwandlungsgrad und n_0 die Gesamtmolzahl, so gilt im Gleichgewicht:

$$n_A = n_0 - n_0 \cdot \alpha = n_0 (1 - \alpha)$$

$$n_B = n_0 \cdot \alpha.$$

Die Gleichgewichtskonstante als Verhältnis der Molenbrüche beider Molekülformen ist

$$K_Y = \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{1 - \alpha};$$

da $\Delta V = 0$, ist $K_Y = K_c$ und es gilt auch:

$$K_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

Mit Hilfe unserer optischen Messungen kann man α ermitteln. Da sich mit zunehmender Temperatur praktisch nur die Intensität der Banden, nicht aber ihre Lage verschiebt, und da das Beersche Gesetz gilt, ist der Umwandlungsgrad α gegeben durch die Beziehung

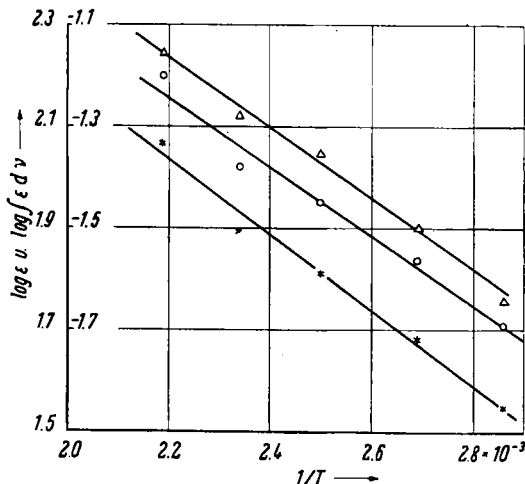
$$\alpha = \frac{\epsilon_{T_1}}{\epsilon_{T_\infty}}, \quad (2)$$

wenn man das wahre ϵ selbst als näherungsweise temperaturunabhängig ansieht. ϵ_{T_1} ist der (scheinbare) Extinktionskoeffizient im Maximum der thermochromen Bande bei der entsprechenden Meßtemperatur, während ϵ_{T_∞} den Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum bei unendlich hoher Temperatur bedeutet. ϵ_{T_∞} entspricht damit der Intensität dieser thermochromen Bande

bei vollkommener Umwandlung in die Molekülform B. Die Logarithmen der ϵ_{\max} -Werte gegen $1/T$ aufgetragen liegen bei den Verbindungen auf einer Geraden (vergl. Abbild. 5). Die Extrapolation auf $1/T = 0$ ergibt damit die gewünschten Werte für $\log \epsilon_{T_\infty}$:

$$\text{Bianthron: } \lg \epsilon_{T_\infty} = 3.55 \pm 0.15$$

$$\text{Dixanthylen: } \lg \epsilon_{T_\infty} = 3.55 \pm 0.2.$$



- o Aus der Temperaturabhängigkeit von $\lg \epsilon_{\max}$.
- Δ Aus der Temperaturabhängigkeit von $\lg \int \epsilon d\nu$.
- * Aus der Temperaturabhängigkeit von $\lg K_c$.

Abbild. 5. Zur Ermittlung der Umwandlungswärme des Bianthrone.

Es fällt sofort auf, daß bei beiden Verbindungen der gleiche ϵ_{T_∞} -Wert erreicht wird. Für α und K_c wurden für die einzelnen Meßtemperaturen mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) folgende Werte ermittelt.

Bianthron (IV).

T°K	α	K_c	$\lg K_c$
349	0.014	$1.4 \cdot 10^{-2}$	-1.85
372	0.019	$1.9 \cdot 10^{-2}$	-1.72
400	0.025	$2.6 \cdot 10^{-2}$	-1.59
428	0.030	$3.1 \cdot 10^{-2}$	-1.51
455	0.045	$4.7 \cdot 10^{-2}$	-1.33

Dixanthylen (V).

T°K	α	K_c	$\lg K_c$
372	0.001	$1 \cdot 10^{-3}$	-2.9
400	0.002	$2 \cdot 10^{-3}$	-2.7
428	0.003	$3 \cdot 10^{-3}$	-2.52
455	0.004	$4 \cdot 10^{-3}$	-2.39

Tragen wir die Werte von $\log K_c$ gegen $1/T$ auf, so erhalten wir wieder gerade Linien, wie es in Abbild. 5 für den Fall des Bianthrone gezeigt ist.

Nach der Gibbs-van't Hoff'schen Formel:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{W}{RT^2} \quad (3)$$

läßt sich so die Umwandlungswärme W aus den optischen Daten errechnen.

Es ergibt sich

für Bianthron: $3.4 \pm 0.2 \text{ kcal}$

für Dixanthylen: $4.9 \pm 0.1 \text{ kcal}$.

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Extinktionskoeffizienten der thermochromen Bande und der Umwandlungswärme W ergibt sich aus (1) und (2) zu

$$\epsilon_{T_1} = \epsilon_{T_\infty} \cdot (1 - \alpha) \cdot K_c.$$

Da $\alpha \ll 1$ und mit $K_c = C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ erhalten wir $\epsilon_{T_1} = \epsilon_{T_\infty} C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$, d.h. die empirisch gefundene lineare Beziehung zwischen $\log \epsilon$ und $1/T$, wobei die Neigung dieser Geraden mit der Neigung der $\log K_c - 1/T$ -Geraden natürlich identisch ist.

ϵ_{T_∞} ist der schon oben erwähnte molare Extinktionskoeffizient der Molekülform B. Wenn die angestellten Überlegungen richtig sind, d.h. wenn die Intensität der thermochromen Bande lediglich durch die Zahl der Molekeln in der Form B bedingt ist, so muß auch die Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. das Flächenintegral $\int \epsilon dv$ in gleicher Weise von der Temperatur abhängen wie ϵ_{\max} bzw. K_c , d.h. es sollte gelten:

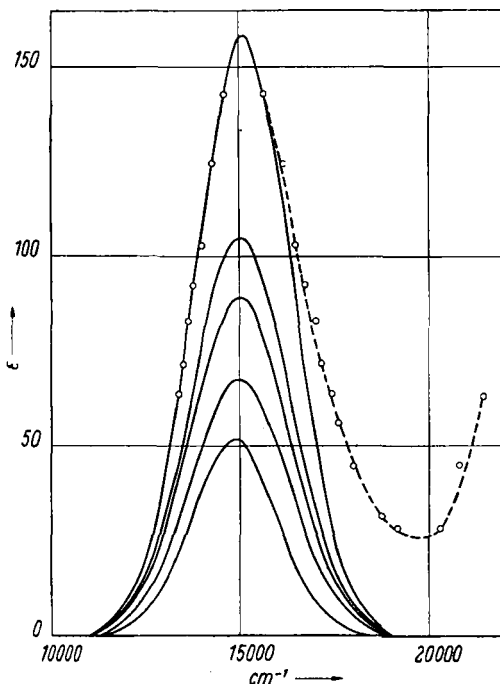
$$\int (\epsilon dv)_{T_1} = \int (\epsilon dv)_{T_\infty} C \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

Das Flächenintegral der einzelnen thermochromen Banden wurde folgendermaßen ermittelt: Da die experimentell gefundenen Kurven durch Überlappung der benachbarten UV-Bande zu hohe Intensitäten aufweisen, war eine Isolierung der einzelnen Banden notwendig. Man kann dies dadurch erreichen, daß man den Abfall der benachbarten UV-Banden extrapoliert und ihren Anteil an den thermochromen Banden in Abzug bringt. Besser kann man den wahren Verlauf der thermochromen Bande mit Hilfe der Gauss'schen Fehlerfunktion beschreiben, indem man die Konstanten aus der gemessenen Kurve selbst entnimmt. Danach gilt

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot \exp^{-\beta(\Delta\nu)^2}.$$

Die Konstante β wird dabei jeweils aus einem Punkt des ansteigenden (nicht überlagerten) Kurvenastes ermittelt. $\Delta\nu$ ist die Differenz zwischen der Wellenzahl des Maximums und der Wellenzahl, für die die Berechnung von ϵ gewünscht wird. Wie Abbild. 6 im Falle des Bianthrone zeigt, stimmen die so berechneten Kurven auf der langwelligen Seite mit den experimentellen Kurven sehr gut überein. Auf der kurzwelligen Seite liegen die berechneten ϵ -Werte aus den oben genannten Gründen z.Tl. unter den Werten der experimentellen

Kurven. In dieser Berechnung steckt die Annahme, daß sich die Übergänge zu den einzelnen Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes entsprechend der Gauss'schen Fehlerkurve symmetrisch um den wahrscheinlichsten Übergang (Absorptionsmaximum) verteilen. Diese Voraussetzung scheint erfüllt zu



Abbild. 6. Die temperaturabhängige Bande des Bianthrons nach der Gauss'schen Fehlerfunktion berechnet.

sein, da wir nach Abzug des überlappenden Anteils der UV-Bande symmetrische Glockenkurven erhielten. Die Flächenintegrale der einzelnen thermochromen Banden wurden durch Auszählung ermittelt. Bei der Auftragung von $\lg f(\epsilon d\nu)$ gegen $1/T$ erhielten wir wiederum bei beiden Verbindungen gerade Linien (Abbild. 5), aus deren Neigungen sich die gleichen Wärmetönungen ermitteln ließen wie vorher.

Hierdurch dürfte der eindeutige Nachweis erbracht sein für das Vorhandensein eines thermodynamisch bedingten Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen Molekülzuständen, die reversibel ineinander übergehen. Es handelt sich demnach hier um den ersten experimentell sicher nachgewiesenen Fall einer Valenztautomerie. Die weitere Frage, um was für Zustände es sich handelt, kann auch mit unseren Ergebnissen noch nicht eindeutig beantwortet werden. Da die Auswahl an Lösungsmitteln bei diesen Verbindungen sehr beschränkt ist, konnten wir auch keinen Solvatochromieeinfluß auf die Lage der Absorp-

das Bis-thioxanthylen trotz der Ähnlichkeit ihrer Konstitution mit dem Bianthron und Dixanthylen keine Thermochromie zeigen. Diflavylen wird in der Literatur als thermochrom beschrieben. Die verdünnte, in der Kälte hergestellte Lösung in Dekalin ist gelb. Löst man in der Wärme zu höherer Konzentration, so wird die Lösung rot, behält aber die Farbe bei nachträglicher Abkühlung bei. Der „Farbumschlag“ Gelb-Rot ist also lediglich durch den Konzentrationsunterschied bedingt, wie auch die Absorptionskurve bestätigt (Abbild. 4). Trotzdem erweist sich das Diflavylen als piezochrom.

Dieser Widerspruch scheint darauf hinzuweisen, daß bei den drei genannten Stoffen zwar prinzipiell eine Thermochromie möglich ist, daß aber — unter Benutzung der oben vorgeschlagenen Deutung — der Triplettzustand dieser Molekeln so hoch über dem normalen Singulettzustand liegt, daß der Bruchteil der Molekeln im Triplettzustand im zugänglichen Temperaturbereich außerordentlich klein ist. Bei der geringen Löslichkeit dieser Stoffe und den begrenzten Schichtdicken kann sich deshalb die thermochrome Bande der Beobachtung leicht entziehen. Tatsächlich ist ja die Umwandlungswärme und damit auch der Umwandlungsgrad α stark konstitutionsabhängig, wie der Vergleich von Bianthron und Dixanthylen zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des Zeiss-Spektrographen zu größtem Dank verpflichtet.

89. Karl Freudenberg und Werner Heimberger: Die biochemische Synthese ligninartiger Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1950.)

Wenn das Glucosid Coniferin mit Emulsin gespalten und der freigelegte Coniferylalkohol mit Phenoldehydrogenasen dehydriert wird, entsteht ein Dehydrierungspolymerisat, das mit dem Fichtenlignin identisch oder ihm äußerst ähnlich ist. Z.B. ist das Ultraviolettpektrum der künstlichen und echten Ligninsulfonsäure nicht zu unterscheiden. Die Ultrarotspektren entsprechender Präparate stimmen gleichfalls überein. Das durch Säure erzeugte Polymerisat des Coniferylalkohols weicht vom Dehydrierungspolymerisat und dem Lignin ab.

R. O. Herzog und A. Hillmer¹⁾ haben vermutet, daß bei der Verknüpfung der Ligninbausteine der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spiele. Die Frage, welche Coniferylreste die Bausteine sind, haben sie offen gelassen. Später hat H. Erdtman im Anschluß an seine für die Ligninchemie bedeutsamen Versuche über Dehydro-diisoeugenol die Kondensation von Phenolen durch fermentative Dehydrierung behandelt²⁾ und die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß das Fichtenlignin durch oxydative Polymerisation eines in der Seitenkette oxydierten Propylguajakols entsteht³⁾. Nachdem erkannt war,

¹⁾ B. 62, 1600 [1920].

²⁾ Biochem. Ztschr. 258, 172 [1933].

³⁾ A. 503, 283 [1933].