

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].

daß das Fichtenlignin in der Oxydationsstufe zwischen dem Coniferylalkohol und -aldehyd steht, konnte vorausgesetzt werden⁴⁾, daß das Coniferenlignin das Polymerisat eines Dehydrierungsproduktes des Coniferylalkohols (4-Oxy-3-methoxy-zimtalkohols) ist. In einer Arbeitsreihe, die mit H. Richtzenhain begonnen und dann von ihm weitergeführt wurde, ist die Dehydrierung von zahlreichen Phenolen, darunter Coniferylalkohol, mit Hilfe von Sauerstoff und Pilzdehydrogenasen untersucht worden⁵⁾. Hierbei wurde eine Anzahl von nieder- bis hochmolekularen Stoffen festgestellt, die sich als Kondensationsprodukte zunächst gebildeter Biradikale oder Chinonmethide auffassen ließen.

Für unsere Versuche⁶⁾ stand eine sehr verdünnte wäßrige Lösung des Coniferylalkohols zur Verfügung, die aus dem Glucosid Coniferin durch Spaltung mit Emulsin gewonnen wurde. Sie wird mit Preßsaft oder präparierten Phenoldehydrogenasen aus Champignon (*Psalliota campestris*) versetzt und bei pH 7 und 20° gründlich belüftet. Nach einigen Stunden beginnt sich ein helles Pulver abzuscheiden. Nach 3 Tagen ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird zwecks besserer Filtration mit Essigsäure angesäuert, noch naß in Aceton gelöst, von Eiweiß befreit und mit Wasser ausgefällt. Die Ausbeute ist gut.

Das Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols („DHP“) ist rahmfarben und löst sich unter Zusatz von 10–20% Wasser leicht in Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methanol, Alkohol, Eisessig und Pyridin mit brauner Farbe. In verdünnter Natronlauge ist es mit intensiv gelber Farbe löslich. Unlöslich ist es in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Essigester, Äther, Wasser und Natriumcarbonat-Lösung. Trocken auf 100° erhitzt, unter Wasser schon zwischen 40 und 60°, erweicht es zu einer zähen teigigen Masse. Kocht man eine Suspension des DHP in 1-proz. Schwefelsäure in derselben Weise, wie es bei der Aufarbeitung des Cuproxam-Fichtenlignins geschieht, sieben Stunden unter Rückfluß, so verliert es nach anfänglicher Zusammenballung schon nach zwei Stunden seine thermoplastische Eigenschaft. Die Elementarzusammensetzung ändert sich nicht nennenswert. Die Farbe des trockenen Präparates ist rehbraun, wie die des Cuproxam-Fichtenlignins. Auch in seinen Löslichkeitseigenschaften zeigt das säuregekochte DHP Übereinstimmung mit dem Cuproxam-Fichtenlignin, denn es ist wie dieses unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in verdünnter Natronlauge. Ähnlich wie Cuproxam-Fichtenlignin gibt das säuregekochte DHP mit konzentrierter Salzsäure eine anfänglich gelbe, bei weiterer Einwirkung immer mehr nach dunkel-schmutzigrün gehende Färbung. Es ist naheliegend anzunehmen, daß das Fichtenlignin bei seiner Isolierung als Cuproxamlignin eine ähnliche Veränderung erfährt wie das DHP bei der Säurekochung. Diese Veränderung dürfte keine tiefgreifende, die analytische Zusammensetzung erheblich beeinflussende sein.

⁴⁾ K. Freudenberg in L. Zechmeisters Fortschr. d. Chem. org. Naturstoffe, Bd. II, S. 21, Wien 1939; Ann. Rev. Biochem. 8, 107 [1939].

⁵⁾ K. Freudenberg u. H. Richtzenhain, B. 76, 997 [1943]; H. Richtzenhain, B. 77, 409 [1944], 81, 260 [1948], 82, 447 [1949].

⁶⁾ Vorläufiger Bericht: Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Math.-nat. Klasse, Sitzung vom 6. Nov. 1948; Jahrgang 1949, 5. Abh., Springer-Verlag, Heidelberg; K. Freudenberg, Angew. Chem. 61, 228, 325 [1949]; 62, 30 [1950].

Das Molekulargewicht des DHP wurde nach dem Verfahren von G. Barger⁷⁾ durch isotherme Destillation bestimmt. Als Lösungsmittel diente hierbei ein Dioxan-Wasser-Gemisch (20 Vol% Wasserzusatz). Um auf unendliche Verdünnung extrapolieren zu können, führt man mindestens zwei Bestimmungen mit verschiedener Konzentration der Substanzlösungen durch. Für eine 10-proz. Lösung ergibt sich daraus das vermeintliche Molekulargewicht 760, für eine 2-proz. das Molekulargewicht 800. Extrapoliert man auf unendliche Verdünnung, so erhält man für das DHP ein Molekulargewicht zwischen 810 und 820.

1 g DHP nimmt mit Raney-Nickel 73 cem Wasserstoff (20°) auf, das sind 0.5 Mol. H₂ pro Methoxyl. Wieviel davon auf Doppelbindungen und wieviel auf Aldehydgruppen entfällt, ist noch nicht festgestellt. Coniferylaldehyd nimmt unter den gleichen Bedingungen 1.6 Mol. H₂ auf.

In der Zusammensetzung unterscheidet sich DHP vom Coniferylalkohol im Wasserstoffgehalt, vom Cuproxam-Lignin im Gehalt an Kohlenstoff.

DHP	C 66.86	H 5.92	OCH ₃ 16.81
Coniferylalkohol	„ 66.66	„ 6.66	„ 17.22
Cuproxam-Fichtenlignin	„ 64.5	„ 5.8	„ 16.0.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Fichtenlignin in geringer Menge eine methoxylfreie Komponente (z.B. Dioxy- oder Monoxy-zimtalkohol) besitzt.

Gegenüber dem Coniferylalkohol (C₁₀H₁₂O₃) hat das Dehydrierungspolymerisat 1.3 Atome H verloren und 0.1 Atom O gewonnen. Das Cuproxam-Lignin weist gegenüber dem Coniferylalkohol ein Defizit von 1.5 Atomen H und 0.08 Aequiv. Methoxyl sowie einen Gewinn von 0.3 Atomen Sauerstoff auf.

Der Coniferylalkohol ist überaus säureempfindlich. Schon in Lösungen bei pH 5 verwandelt er sich bei Zimmertemperatur in flockige, amorphe Massen. Die Hauptreaktion scheint in der Addition des Phenolhydroxyls eines Moleküls Coniferylalkohol an die Doppelbindung des anderen zu bestehen. Dieser polymerisierte Coniferylalkohol und das Fichtenlignin sind deutlich voneinander verschieden.

Zum Vergleich mit dem Dehydrierungspolymerisat stehen zur Verfügung:

1.) der Anteil des Fichtenlignins, der nach F. Brauns durch organische Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert werden kann. Wir gewinnen ihn mit Aceton in einer Ausbeute von 0.5% des Holzes (das sind 2% des Ligninanteils). Wir stellen den Vergleich mit DHP zurück, weil wir aus dem Verhalten des Präparates gegen Säuren sowie aus dem Verhältnis von leicht zu schwer acetylierbarem Hydroxyl vermuten, daß es trotz größter Ähnlichkeit nicht in allen Punkten mit dem Hauptanteil des Lignins übereinstimmt.

2.) ein Lignin-Präparat, das aus Holz in etwas besserer Ausbeute (2–3% des Holzes) mit Aceton bei 95° gewonnen wird. Es scheint wasserärmer als das Lignin im Holze zu sein. Wir nennen es Acetonlignin.

3.) das Lignin im Holze und die aus dem Holze gewonnenen Ligninabkömmlinge, wie Methyl-Lignin, Ligninsulfonsäure, Ligninthioglykolsäure.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 286 [1904]; B. 37, 1754 [1904]; K. Rast, B. 54, 1979 [1921]; E. Berl u. O. Heffer, A. 478, 235 [1930]; R. Signer, A. 478, 246 [1930].

4.) das Cuproxam-Lignin; dieses kann, da es eine Behandlung mit heißer 1-proz. Schwefelsäure erlitten hat, nur mit solchen DHP-Präparaten verglichen werden, die gleichfalls mit verd. Schwefelsäure behandelt waren.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Vergleiche mit 3 und 4.

Vergleich des DHP mit dem Lignin des Fichtenholzes.

Tränkt man holzfreies Filtrierpapier mit einer Lösung des DHP in Aceton, so zeigt das getrocknete Papier dieselben Farbreaktionen wie gewöhnliches holzhaltiges Papier (Zeitungspapier), nämlich mit Phloroglucin-Salzsäure eine intensive rotviolette und mit Anilinhydrochlorid eine starke eigelbe Färbung. Reiner aldehydfreier Coniferylalkohol zeigt, wie E. Adler und Mitarbeiter⁸⁾ festgestellt haben, diese Farbreaktionen nicht, sie sind spezifisch für Coniferylaldehyd, auch solchen, der am Phenolhydroxyl veräthert ist. Der positive Befund läßt auch beim DHP den Schluß zu, wie dies bei der Deutung dieser Farbreaktionen am Holz und am Lignin geschehen ist⁸⁾, daß in das Molekül Coniferylaldehydreste, möglicherweise endständig, eingebaut sind, deren Anwesenheit die Farbreaktionen verursacht.

Eine 1-proz. Lösung des DHP in Methanol zeigt keine optische Aktivität. Lösliche Ligninpräparate, wie Ligninsulfonsäure und andere, sind auch nie optisch aktiv befunden worden.

Wie erwähnt hat das DHP die Eigenschaft, in heißem Wasser zu erweichen und beim Abkühlen wieder zu erstarren. Die Möglichkeit, Holz bei 100° in Wasserdampf zu formen, ist darauf zurückzuführen, daß das Lignin im Holz hierbei ebenfalls erweicht und das Holz die Form beim Abkühlen durch Erstarren des Lignins beibehält.

Bei der Ligninbestimmung nach Klason⁹⁾ gibt das DHP mit 95.9 % Ausbeute ein dem Klason-Lignin entsprechendes Produkt.

Bei der Destillation des DHP mit 34-proz. Schwefelsäure¹⁰⁾ werden 1.6 bis 1.7 % Formaldehyd erhalten. Cuproxam-Lignin der Fichte liefert im Durchschnitt etwas höhere Werte, und zwar zwischen 2.0 und 2.6 %.

Wird unbehandeltes und säuregekokhtes DHP kalt methyliert, mit Alkali gekocht, wieder methyliert und mit Kaliumpermanganat oxydiert, so liefert es bei wechselnder Ausbeute an Veratrumsäure fast die gleiche Menge an Isohemipinsäure und Dehydrodiveratrumsäure wie auf entsprechende Weise behandeltes Fichtenholz (auf den Ligninanteil bezogen) und Cuproxam-Fichtenlignin¹¹⁾.

	Isohemipinsäure	Dehydrodiveratrumsäure
Ligninanteil im Fichtenholz	4.2 %	2.0 %
Cuproxam-Fichtenlignin	3.8 %	2.3 %
DHP	4.0 %	2.1 %
DHP, säuregekokht,	3.8 %	2.3 %

⁸⁾ Acta chem. scandin. 2, 93 [1948]. ⁹⁾ E. Hägglund, Holzchemie, II. Aufl., 1939, S. 225.

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. Mitarb., B. 72, 217 [1939]; E. Hägglund u. L. C. Bratt, Svensk Papperstidn. 39, 347 [1936].

¹¹⁾ Die Bestimmungen wurden von M. Gatterdam durchgeführt.

Das DHP läßt sich nach dem von Br. Holmberg¹²⁾ ausgearbeiteten Verfahren mit Thioglykolsäure umsetzen und liefert hierbei ein Produkt, das dem aus Fichtenholz erhaltenen Thioglykolsäure-Lignin in Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich ist.

a) Thioglykolsäure-Lignin: C 53.20 H 5.11 O 28.66 S 13.03 OCH₃ 10.95,

b) Thioglykolsäure-DHP: C 52.15 H 4.85 O 27.66 S 15.63 OCH₃ 10.79.

Durch Umrechnung ergeben sich folgende Formeln für:

a) C₉H_{7.88}O_{1.75}(OCH₃)_{0.98}(SCH₂·CO₂H)_{1.13}

b) C₉H_{6.98}O_{1.15}(OCH₃)_{1.04}(SCH₂·CO₂H)_{1.46}

Die entsprechenden Stammkörper haben folgende Formeln:

a) C₉H_{10.0}O_{3.9}

b) C₉H_{9.5}O_{3.6}

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit des DHP mit dem Lignin im Fichtenholz bietet der Aufschluß mit Natriumhydrogensulfit. Außer der Gegenüberstellung von Analyseergebnissen hat man hier die Möglichkeit, die erhaltenen Sulfonsäuren durch Messung der Ultraviolettabsorption zu vergleichen.

Der Aufschluß des DHP mit Natriumhydrogensulfit-Lösung vollzieht sich unter den Bedingungen des Sulfitaufschlusses des Holzes. Einschließlich einer Anheizzeit von 12 Std., während der man die Temperatur langsam von 40° auf 105° ansteigen läßt, wird DHP in einem abgeschmolzenen Reagensglas mit der Aufschlußlösung unter öfterem Umschütteln 3 Tage auf 105° erhitzt. Man erhält eine klare, honiggelbe Lösung über einem verschwindend geringen Rückstand. Zur Gewinnung der Sulfonsäure bzw. deren Ammoniumsalz klärt man die erhaltene Lösung, entfernt die überschüssige Schweflige Säure durch Destillation i. Vak., gibt die Lösung dann durch eine vorher mit Salzsäure aktivierte Kationenaustauschersäule und fällt nach W. Lautsch¹³⁾ die freie Sulfonsäure mit Dihydrobenzacrudin-hydrochlorid. Durch Zersetzen des erhaltenen Adduktes mit 25-proz. Ammoniak-Lösung unter Äther erhält man nach öfterem Auswaschen mit Äther und Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks eine zu Ultraviolett-Untersuchungen geeignete Lösung des Ammoniumsalzes der DHP-Sulfonsäure. Der aus der Lösung erhaltene Verdampfungsrückstand wurde analysiert.

Zum Vergleich hiermit wurde unter den fast gleichen Aufschlußbedingungen und in der oben beschriebenen Weise aus Fichtenholz das Ammoniumsalz der Ligninsulfonsäure hergestellt. Hier war es zur Gewinnung einer honiggelben Aufschlußlösung erforderlich, 24 Std. länger bei 105° zu erhitzen.

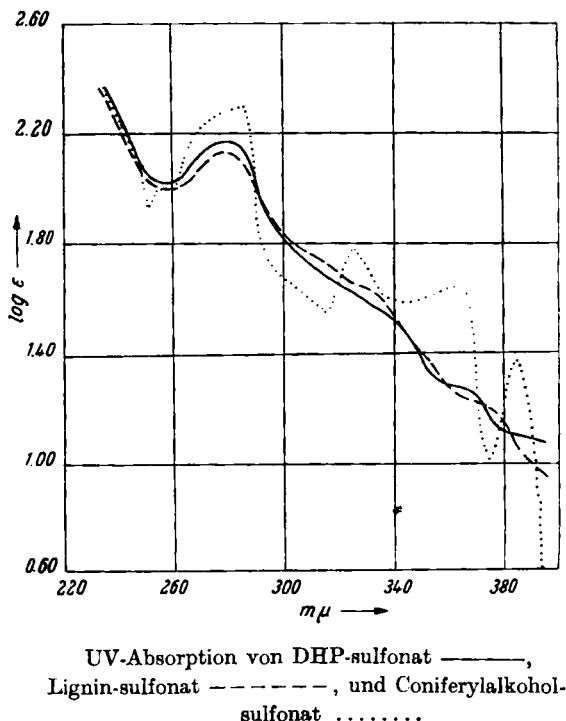
Zum Vergleich wurde eine Sulfitaufschluß-Lösung aus Coniferin hergestellt. Unter den sonst gleichen Aufschlußbedingungen war es hierbei erforderlich, 6 Tage unter häufigem Umschütteln auf 105° zu erhitzen, um die sich zusammenballende Masse des polymerisierten Coniferylalkohols in Lösung zu bringen. Die Aufarbeitung erfolgte in der beschriebenen Weise.

Analysen.

Präparat	C	H	N	S	OCH ₃
Ligninsulfonsaures NH ₄ . . .	53.20	5.38	3.38	7.16	13.08
Sulfonsaures NH ₄ aus DHP . .	54.60	5.58	3.65	6.62	13.65
Sulfonsaures NH ₄ aus Coniferin	53.40	5.82	4.18	8.59	13.26

¹²⁾ B. 69, 115 [1936]; Der Papierfabrikant 36, Techn. Wiss. Tl., S. 218 [1938]. Den Versuch mit DHP hat Hr. G. Gehrke ausgeführt. ¹³⁾ Cellulose-Chemie 22, 48–54 [1944].

Bei sonst guter Übereinstimmung der Analysenergebnisse findet man die Schwefelwerte der drei Präparate in Abhängigkeit von der Aufschlußzeit. Eine befriedigende Übereinstimmung zeigen die aus den UV-Aufnahmen erhaltenen Absorptionskurven von DHP- und Lignin-Sulfonat (s. d. Abbild.).



Die Maxima beider Kurven liegen genau bei 280 $m\mu$. Die kleine Abweichung im abwärts liegenden Kurvenast dürfte durch den Unterschied im Schwefelgehalt bedingt sein. Die Konzentration der Meßlösungen wurde wie üblich¹⁴⁾ in g OCH_3/l gemessen.

Die Absorptionskurve des aus dem Coniferin erhaltenen Sulfonats zeigt, wie aus dem Kurvenbild zu ersehen ist, zwar auch ein Minimum und Maximum zwischen 250 und 285 $m\mu$, jedoch gegen die der beiden anderen Kurven verschoben. Der sonstige Verlauf der Kurve ist gänzlich anders. Bei der Sulfitkochen dürfte hier nach der Abspaltung der Glucose durch die Einwirkung der Säure aus dem freigewordenen Coniferylalkohol ein Säurepolymerisat entstanden sein, das durch die Sulfonierung wieder in Lösung gegangen ist.

Bei der Methylierung mit Diazomethan wird die Farbe des DHP ebenso ausgebleicht, wie dies bei gleicher Behandlung bei Fichtenholz der Fall ist¹⁵⁾.

¹⁴⁾ E. Hägglund u. Mitarb., *Svensk Papperstidn.* **20**, 471 [1948].

¹⁵⁾ K. Freudenberg u. Mitarb., *B.* **71**, 1810, 1815 [1938].

Vergleich des mit Säure behandelten DHP mit dem Cuproxam-Fichtenlignin.

Einige Übereinstimmungen sind schon im vorigen Abschnitt angeführt.

Die Farbreaktionen mit Phloroglucin-Salzsäure und Anilinhydrochlorid sind bei säurebehandeltem DHP sehr schwach, wie dies auch bei Cuproxam-Fichtenlignin der Fall ist.

Die Formaldehyd-Bestimmung am säuregekochten DHP ergibt Werte zwischen 0.60 und 1.64 %¹⁶⁾. Das Cuproxam-Fichtenlignin liefert zwischen 2.0 und 2.6 % Formaldehyd.

Die Bestimmung der C-Methyl-Gruppen nach R. Kuhn und A. Roth sowie E. Wiesenberger¹⁷⁾ mit Chromsäure ergibt folgendes:

DHP (säurebehandelt)	1.07 %	C-Methyl (ber. als CO·CH ₃)
Cuproxam-Fichtenlignin	1.02 %	„
DHP	0.85 %	„ ¹⁸⁾

Die Hydroxylgruppen.

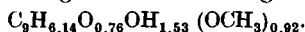
Zur Bestimmung der Phenolgruppen des säuregekochten DHP wurden die freien Phenolhydroxyle mit Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd methyliert¹⁹⁾; aus der Differenz des Methoxylgehaltes vor und nach der Methylierung ergibt sich das Phenolhydroxyl. Das säuregekochte DHP liefert hierbei Werte zwischen 1.7 und 1.9 %, das Cuproxam-Fichtenlignin um 2.4 % Phenol-OH. DHP selbst hat 1.8 % Phenolhydroxyl.

Bekanntlich kann man Oxy-Gruppen nach Verley und Bölsing titrimetrisch bestimmen, wenn man eine Substanz mit Essigsäureanhydrid + Pyridin behandelt. Es hat sich herausgestellt²⁰⁾, daß bei einer Reaktionstemperatur von 40° nur primäres, sekundäres und phenolisches Hydroxyl erfaßt wird, daß dagegen tertiäres Hydroxyl mit Sicherheit erst bei 120° acetyliert wird.

Reaktionstemperatur	% Hydroxyl	
	40°	120° zusätzlich
DHP	11.3	2.9
DHP (säuregeköcht)	11.1	0.3
Cuproxam-Lignin	10.4	3.8

Das Hydroxyl, das erst bei 120° acetyliert wird, kann vielleicht als tertiär angesprochen werden. Es muß aber in Betracht gezogen werden, daß bei dieser Temperatur Veränderungen an den Substanzen möglich sind. Unter diesem Vorbehalt kann ausgesagt werden, daß im Cuproxam-Lignin bis zu 14.2 % Gesamthydroxyl gefunden werden²⁰⁾.

Die Formel des Cuproxam-Lignins läßt sich folgendermaßen auflösen:



¹⁶⁾ Die Bestimmungen wurden von F. Köhler durchgeführt.

¹⁷⁾ Mikrochemie Bd. XXXIII/1, S. 51 und XXX/3, S. 241.

¹⁸⁾ Ausgeführt von A. Götz. Bei dem niedrigen Gehalt an C-Methyl und den infolgedessen größeren Einwaagen muß für einen Überschuß an Chromsäure gesorgt werden.

¹⁹⁾ Durchgeführt von M. Loeffler; vergl. C. H. Boehringer Sohn, Dtsch. Reichs-Pat. 247 180 [1912]. ²⁰⁾ Unveröffentlichte Versuche von A. Götz u. H. Wilk.

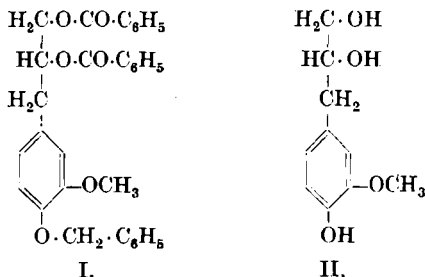
Der nicht erfaßte Sauerstoff (0.76) ist ätherartig gebunden. Die Zahl ist kleiner als die des Methoxyls (0.92), weil ein Teil des dem Methoxyl benachbarten Sauerstoffs in freien Phenolgruppen vorliegt.

Die Aufteilung des Hydroxyls der verschiedenen Präparate in primäres, sekundäres, phenolisches und tertiäres wird in einer späteren Mitteilung gegeben werden.

Über die Ultrarot-Spektren des DHP, seiner Sulfonsäure sowie der Ligninsulfonsäure wird im Anschluß an die folgende Abhandlung berichtet.

Dehydrierung anderer Substrate.

Es gelingt, den Benzyläther des Eugenols nach Ch. Prévost²¹⁾ mit Silberbenzoat und Jod in das Dibenzoat I und dieses in das Guajacyl-propynglykol, das 4-Oxy-3-methoxy-1-[2,3-dioxy-propyl]-benzol (II) zu verwandeln, das ein Hydrat des Coniferylalkohols ist.



Aus dem Glykol II entsteht bei pH 7 mit Dehydrogenasen in unbefriedigender Menge ein Niederschlag, der nur zum kleineren Teil in Natronlauge oder organischen Lösungsmitteln löslich ist und sich in der Zusammensetzung stark vom Lignin unterscheidet.

Coniferylaldehyd gibt bei der Dehydrierung in guter Ausbeute eine ligninähnliche Substanz, deren Wasserstoffgehalt jedoch weit (0.8–1 %) unter dem des Lignins liegt.

Beschreibung der Versuche.

Die Dehydrierung des Coniferylalkohols.

Die Spaltung des Coniferins: 20 g reines Coniferin werden in 4.5 l dest. Wasser gelöst, dem 500 ccm Phosphatpuffer-Lösung²²⁾ (pH 7.00) und etwas Toluol zugesetzt sind, und das durch Aufkochen und Abkühlenlassen im Stickstoffstrom vollkommen sauerstofffrei gemacht wurde. Dazu gibt man 2 g Emulsin (Merck), bei besser wirksamen Präparaten benötigt man nur 1 g. Ein mit Wasser gefülltes Gärrohr schließt den Kolben nach außen ab, bei Druckausgleich muß die eindringende Luft in einem dazwischen geschalteten Gefäß durch eine Lösung von Natriumdithionit und Natronlauge perlen (10 g Na₂S₂O₄ in 50 ccm H₂O + 50 ccm 10-proz. NaOH), wobei der Sauerstoff absorbiert wird. Im Brutschrank bei 35° kommt die Spaltung nach 8 Tagen zum Stillstand. Durch Messung der optischen Drehung stellt man fast immer eine mehr als 80-proz. Spaltung fest; p_H zum Schluß 6.6–6.8.

²¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1129 [1933], **197**, 1661 [1934]; vergl. C. Schöpf, E. Brass u. Mitarb., A. **544**, 30 [1940].

²²⁾ 390 ccm einer Lösung von 9.078 g KH₂PO₄/l, 610 ccm einer Lösung von 11.876 g Na₂HPO₄ + 2 H₂O im l.

Dehydrierung: Durch erneute Zugabe von 500 ccm Phosphatpuffer-Lösung vom p_H 7.00 zu der Coniferin-Spalllösung stellt man das p_H wieder genau auf 7.00 ein. Nun wird der aus 2 g Trockenferment mit 200 ccm Wasser gewonnene Extrakt, oder 100 ccm unverdünnter Preßsaft aus Champignon zugegeben. Nachdem 3 Tage Sauerstoff durch die Lösung bei 20° geblasen ist, zentrifugiert man das entstandene Polymerisat ab, nimmt es mit Aceton auf und engt die geklärte Lösung ein. Durch Eintropfen der Acetonlösung in das 10fache Vol. Wasser fällt das gereinigte Polymerisat aus.

Ausb. 8.0 g, d.i. 93.0% des Coniferylalkohols (bei 82-proz. Spaltung). Die Substanz wird lufttrocken verbrannt, das Wasser bestimmt und abgezogen; auch die Asche wird abgezogen.

16.04 mg Sbst.: 36.98 mg CO_2 , 9.02 mg H_2O , 0.040 mg Asche; 16.48 mg Sbst.: 0.037 ccm N_2 (22°/754 Torr); 380.6 mg Sbst.: 20.57 mg H_2O .

Gef. C 66.67 H 5.95 OCH_3 16.81²³).

Sulfitaufschluß.

DHP: 2.5 g DHP wurden mit 60 ccm Natriumhydrogensulfit-Lösung (Zusammensetzung: 47 g NaOH + 165 g SO_2 + 2800 ccm H_2O) in einem abgeschmolzenen Rohr 3 Tage bei 105° gehalten. Öfteres Umschütteln war erforderlich, um die Masse in Lösung zu bringen. Nach dem Entfernen des Überschusses an Schwefliger Säure i. Vak. wurde die klare Lösung durch eine Kationenaustauschersäule gegeben (Wofatit K, Länge etwa 30 cm, vorher mit Chlorwasserstoff aktiviert). Die freie Sulfonsäure wurde nun durch feuchtes Dihydrobenzazacridin-hydrochlorid (bei 70° verflüssigt) gefällt. Das Addukt wurde gut gewaschen und noch feucht mit 25-proz. Ammoniak-Lösung unter Äther zer setzt. Die eingeeengte Lösung ergab eine Ausbeute von 2.3 g Sulfonat.

16.41 mg Sbst.: 30.09 mg CO_2 , 8.85 mg H_2O , 0.10 mg Asche; 9.940 mg Sbst.: 0.290 ccm N_2 (23°/756 Torr); 25.06 mg Sbst.: 11.05 mg $BaSO_4$; 148.7 mg Sbst.: 11.73 mg H_2O .

Gef. C 54.60 H 5.58 N 3.65 S 6.62 OCH_3 13.65.

Fichtenholz: 10 g entharztes Fichtenholzmehl wurden mit 60 ccm Natriumhydrogensulfit-Lösung in einem abgeschmolzenen Rohr 4 Tage bei 105° gehalten. Die Aufarbeitung geschah in der gleichen Weise wie oben; Ausb. 1.8 g Sulfonat.

18.22 mg Sbst.: 31.42 mg CO_2 , 9.88 mg H_2O , 0.04 mg Asche; 14.30 mg Sbst.: 0.370 ccm N_2 (20°/754 Torr); 19.93 mg Sbst.: 9.20 mg $BaSO_4$; 139.0 mg Sbst.: 15.65 mg H_2O .

Gef. C 53.20 H 5.38 N 3.38 S 7.16 OCH_3 13.08.

Coniferin: 2 g Coniferin wurden mit 25 ccm Natriumhydrogensulfit-Lösung in einem abgeschmolzenen Reagensglas unter häufigem Umschütteln 6 Tage bei 105° gehalten. 0.5 g Sulfonat wurden erhalten.

18.31 mg Sbst.: 32.60 mg CO_2 , 10.34 mg H_2O , 0.05 mg Asche; 11.54 mg Sbst.: 0.380 ccm N_2 (20°/755 Torr); 16.54 mg Sbst.: 9.42 mg $BaSO_4$; 485.4 mg Sbst.: 42.58 mg H_2O .

Gef. C 53.40 H 5.82 N 4.18 S 8.59 OCH_3 13.26.

Acetonlignin.

50 g mit Alkohol und Benzol entharztes Fichtenholzmehl wurden in einem Autoklaven 3 Tage mit 500 ccm Aceton, dem 20% Wasser beigemischt waren, bei 95° geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Aceton i. Vak. entfernt. Die Ausbeute an nochmals umgefälltem Lignin betrug 1.3 g, d.i. 2.6% auf Holz und 8.66% auf den Ligninanteil berechnet.

15.19 mg Sbst.: 34.37 mg CO_2 , 8.45 mg H_2O , 0.03 mg Asche; 15.73 mg Sbst.: 0.075 ccm N_2 (22°/756 Torr); 285.8 mg Sbst.: 15.60 mg H_2O .

Gef. C 65.50 H 5.82 OCH_3 16.01.

Behandlung von DHP und Acetonlignin mit heißer verd. Schwefelsäure.

1 g DHP wurde 7 Stdn. mit 100 ccm 1-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen wurde das Präparat nochmals 1 Stde. mit dest. Wasser ausgekocht.

²³) Die Analysen wurden im mikroanalyt. Laboratorium der Knoll A.G. von Hrn. Dr. Fischer ausgeführt.

17.95 mg Sbst.: 42.70 mg CO₂, 9.68 mg H₂O; 17.67 mg Sbst.: 0.067 ccm N₂ (19°/772 Torr); 388.0 mg Sbst.: 12.77 mg H₂O.

Gef. C 67.10 H 5.82 OCH₃ 17.20.

1 g Acetonlignin wurde in der gleichen Weise behandelt.

16.65 mg Sbst.: 36.90 mg CO₂, 9.29 mg H₂O, 0.03 mg Asche; 14.50 mg Sbst.: 0.050 ccm N₂ (21°/755 Torr); 310.8 mg Sbst.: 25.85 mg H₂O.

Gef. C 66.20 H 5.78 OCH₃ 17.45.

Eugenolbenzyläther²⁴⁾.

55 g reines Eugenol werden in 1 l absol. Methanol mit 25 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 50 g frisch dest. Benzylchlorid 20 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Man versetzt hiernach das Reaktionsgemisch mit Wasser und dampft i. Vak. Methanol und überschüss. Benzylchlorid ab. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand erstarrt beim Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung; Rohausb. 73 g (87 % d.Th.).

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methanol (Lösen und Einstellen in Kältemischung, sofortiges Absaugen nach der Krystallisation) wird ein rein weißes Produkt erhalten. Ausb. 62.5 g, d.i. 73.5 % d.Th.; Schmp. 31°.

Dibenzoat des 3-Methoxy-4-benzyloxy-1-[2.3-dioxy-propyl]-benzols (I).

120 g getrocknetes Silberbenzoat werden in einem 2 l fassenden Rundkolben mit einer Lösung von 67 g über Diphosphorpentoxyd getrocknetem Jod in 420 ccm trockenem Benzol versetzt und 15 Min. energisch geschüttelt. Die rotviolette Färbung des Jods muß vollkommen verschwunden sein; es ist dann ein dicker Brei von gelbweißer Färbung entstanden, der zur vollständigen Ausbildung des Komplexes noch 5 Min. unter Rückfluß im Wasserbad gekocht wird.

Man gibt nun zu der bereiteten Komplexverbindung eine Lösung von 60 g Eugenolbenzyläther in 700 ccm trockenem Benzol und kocht unter Feuchtigkeitsausschluß 20 Stdn. auf dem Wasserbad. Aus der Komplexverbindung hat sich nun das spezifisch schwerere Silberjodid gebildet, das sich rascher als die Komplexverbindung in der Lösung absetzt; hieran kann das Ende der Umsetzung erkannt werden. Man saugt vom Silberjodid ab, wäscht mit Benzol nach und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Beim Einengen färbt sich die Lösung dunkel von in feinsten Verteilung ausfallendem Silber. Der Rückstand wird mit 200 ccm Benzol aufgenommen und das Silber durch chromatographische Adsorption an einer 25 cm langen Säule von Aluminiumoxyd entfernt. Die Säule wird mit 100 ccm Benzol nachgewaschen. Nach dem Abdampfen des Benzols wird der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung zur Entfernung der Benzoesäure mehrmals ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther eingeeengt und der Rückstand zur Krystallisation in Eis gestellt.

Ausb. 63.5 g; Schmp. 78°. Das Rohprodukt ließ sich auf diese Weise leicht von Schmierstoffen befreien. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther liefert ein rein weißes Produkt vom Schmp. 81°; Ausb. 63.0 g (53 % d.Th.).

C₃₁H₂₈O₈ (496.5) Ber. C 74.98 H 5.68 Gef. C 74.90 H 5.72.

Benzyläther des 4-Oxy-3-methoxy-1-[2.3-dioxy-propyl]-benzols.

60 g des Dibenzoats I werden in 1200 ccm absol. Methanol gelöst, mit einer Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 380 ccm absol. Methanol versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbad zur Verseifung des Dibenzoats gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdampfen des Methanols i. Vak. schüttelt man das ausgefallene Glykol mit Chloroform aus. Da das Glykol mit Wasser eine voluminöse Additionsverbindung bildet, muß die Chloroformlösung durch mehrmalige Zugabe von Natriumsulfat gut getrocknet werden. Das Chloroform wird abgedampft und der Rückstand mit etwa 400 ccm reinem Schwefelkoh-

²⁴⁾ F. J. Pond u. F. T. Beers, Journ. Amer. chem. Soc. **19**, 828 [1897]; C. F. Boehringer u. Söhne, Dtsch. Reichs-Pat. 65937.

lenstoff versetzt, bis zum Lösen erwärmt und dann in Eis gestellt. Nach dem Animpfen wird ein Rohprodukt erhalten, das schon sehr rein ist. Ausb. 34.4 g (98.5 % d.Th.); Schmp. 54°.

Ein nochmaliges Umkrystallisieren liefert 33 g (94.5 % d.Th.). 10 Stdn. bei 35° getrocknet, schmilzt die Verbindung bei 61°.

$C_{17}H_{20}O_4$ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99 Gef. C 70.70 H 6.99.

Guayacyl-propylenglykol (4-Oxy-3-methoxy-1-[2.3-dioxy-propyl]-benzol) (II).

Anfänglich machte die Aufspaltung des Benzyläthers durch katalytische Hydrierung mit Palladium auf Bariumsulfat als Träger einige Schwierigkeiten, da der Katalysator offenbar durch Spuren von Schwefelkohlenstoff vergiftet wurde. Mehrmaliges Aufkochen der Methanollösung mit Tierkohle und ein Überschuß an Katalysator war erforderlich, bis die erwartete Menge an Wasserstoff aufgenommen wurde. Ein Versuch, die Benzylgruppe durch Hydrierung mit Raney-Nickel abzuspalten, zeigte, daß die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte Substanz ohne vorherige Reinigung hydriert werden kann.

30 g Benzyläther werden in 250 ccm reinem Methanol (vorhydriert) gelöst und mit 3–5 g Raney-Nickel versetzt. Es werden hierbei 2.615 l Wasserstoff (20°/735 Torr) innerhalb von 60 Min. aufgenommen (ber. 2.600 l Wasserstoff). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt das Glykol als zäher Sirup, der sich nicht zur Krystallisation bringen läßt. Mit absol. Äther einige Zeit unter Rückfluß gekocht, bildet das Glykol eine hornartige Masse, die sich brechen läßt, an der Luft aber in kurzer Zeit zum Sirup zerfließt. Unter 0.5 Torr geht es bei 170° unzersetzt als opaleszierender Sirup über; Ausb. 20 g (97 % d.Th.).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.51 H 7.12.

Das Glykol ist leicht löslich in Wasser und Methanol, etwas weniger gut in 95-proz. Alkohol und in Essigester, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es liefert mit konz. Kalilauge ein weißes Salz, das in verfilzten Nadeln krystallisiert, sich aber im Überschuß von Kalilauge wieder merklich löst. Das Kalium-Salz ist löslich in absol. Alkohol, dagegen nicht in Aceton. Es ist sehr hygroskopisch und nimmt sehr leicht Kohlendioxyd der Luft auf; eine abgepreßte Probe lieferte keine befriedigende Analyse. Das aus dem Glykol gewonnene Triacetat war ebenfalls sirupös und lieferte keine befriedigende Analyse. Nach Schotten-Baumann wurde aus dem Glykol das Tribenzoat hergestellt. Die nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser zurückgebliebene teigige Masse wurde mit wenig heißem absol. Alkohol aufgenommen und beim Erkalten angetrieben. Das Tribenzoat krystallisierte in schönen, weißen, etwas verfilzten Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz bei 110°.

$C_{31}H_{26}O_7$ (510.5) Ber. C 72.93 H 5.13 Gef. C 72.66 H 5.17.

Die Dehydrierung des Guayacyl-propylenglykols (II).

Eine Lösung von 2 g des Kaliumsalzes des Glykols, entsprechend 1.67 g Glykol, in 100 ccm Wasser wird mit einigen Tropfen verd. Salzsäure neutralisiert und dann mit Phosphatpuffer-Lösung (20 ccm) auf p_H 7.00 eingestellt. Zu dieser Lösung werden 35 ccm eines Extraktes aus 0.40 g Trockenferment gegeben. Nach 3 Tagen Belüftung wird das Polymerisat abzentrifugiert; Ausb. 0.12 g.

10.24 mg Sbst.: 23.23 mg CO_2 , 6.15 mg H_2O , 0.17 mg Asche; 12.35 mg Sbst.: 0.045 ccm N_2 (25°/760 Torr), bei 100° getrocknet.

Gef. C 62.96 H 6.79 OCH_3 12.94.

Die klare Lösung wurde 24 Stdn. weiter belüftet, dann wurde mit Essigsäure angesäuert; es entstand eine weitere Fällung mit einer Ausbeute von 0.28 g.

18.84 mg Sbst.: 37.30 mg CO_2 , 9.81 mg H_2O , 0.38 mg Asche.

Gef. C 60.46 H 5.32 OCH_3 15.61.

Die Dehydrierung des Coniferylaldehyds.

Eine Lösung von 0.8 g Coniferylaldehyd in 500 ccm dest. Wasser wird mit 100 ccm Phosphatpuffer-Lösung auf p_H 7.00 eingestellt und mit 50 ccm Fermentextrakt aus 0.2 g

Trockenferment versetzt. Bei 20° wird durch eine Glasfritte in feinsten Verteilung Sauerstoff durch die Lösung geblasen. Das nach 3 Tagen ausgefallene und abzentrifugierte Polymerisat wurde mit Aceton gelöst, vom Fermenteiweiß filtriert und nach Einengen des Acetons mit Wasser ausgefällt; Ausb. 0.50 g, d. i. 62.5 % des Aldehyds.

16.52 mg Sbst.: 39.00 mg CO₂, 7.78 mg H₂O, 0.03 mg Asche; 15.35 mg Sbst.: 0.058 ccm N₂ (20°/770 Torr); 202.5 mg Sbst.: 8.70 mg H₂O.

Gef. C 67.40 H 4.98 OCH₃ 17.78.

90. Karl Freudenberg und Richard Kraft: Methyliertes Fichtenlignin und seine künstliche Nachbildung.

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

(Eingegangen am 12. Mai 1950.)

Aus methyliertem Fichtenholz wird durch Abbau und Abtrennung der Polysaccharide in Ameisensäure-Chlorwasserstoff bei 20° ein Methyl-Lignin gewonnen, das im Gegensatz zu früheren Präparaten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Es wurde chemisch und optisch (im UV und UR) mit methyliertem Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol verglichen. Die Übereinstimmung ist auffallend; Unterschiede von Bedeutung wurden nicht aufgefunden.

Vor einigen Jahren haben K. Freudenberg, Th. Ploetz und W. Jacob gefunden¹⁾, daß methylierte Polysaccharide in Ameisensäure, die eine Spur Salzsäure oder Acetylchlorid enthält, bei 20° zu wasserlöslichen methylierten Monosen und Oligosacchariden abgebaut werden. Wir haben festgestellt, daß auf diesem Wege aus methyliertem Holz das wasserunlösliche methylierte Lignin von den abgebauten methylierten Polysacchariden abgetrennt werden kann.

Mit Alkohol-Benzol (1 : 1) extrahiertes, fein gemahlenes Fichtenholz wurde zunächst mit Diazomethan, dann bei 20–25° wiederholt mit starkem Alkali und Dimethylsulfat methyliert²⁾. Das hellgelbe Produkt enthielt 38% Methoxyl. Es wurde nach dem Verfahren von E. Hägglund³⁾ auf seinen Gehalt an Methyl-Lignin geprüft. Dabei mußte allerdings die Säure-Einwirkung verlängert werden.

100–250 mg Substanz werden mit 1.0–2.5 ccm 72-proz. Schwefelsäure angeteigt. Die Masse wird zur Entfernung eingeschlossener Luft im Vak.-Exsiccator wiederholt vermindertem Druck ausgesetzt. Sie bleibt 15 Stdn. bei 20° stehen, wird unter Kühlung mit 20 bis 80 ccm Wasser verdünnt, 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und durch eine Fritte filtriert. Der Rückstand wird gut ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Er betrug 29 % des Methylholzes.

Daraus geht hervor, daß die Ligninkomponente im methylierten Holz ein wenig angereichert ist.

Methyl-Lignin.

50 g trockenes methyliertes Fichtenholz werden mit 850 ccm Ameisensäure übergossen, die 8.5 ccm Acetylchlorid enthält. Gallertige Klumpen, die sich in der dunkeln Mischung

¹⁾ B. 75, 1694 [1942].

²⁾ K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klink, B. 71, 1815 [1938]; H. Urban, Cellulosechem. 7, 73 [1926].

³⁾ R. Sieber, Techn. Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierchemie, S. 116 (Berlin 1943).