

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).

bilden, werden zerdrückt. Wenn die Mischung 4 Tage bei 20° gut verschlossen gestanden hat, wird Ungelöstes (etwa 10%; Ligningehalt 70%) abzentrifugiert. Der Abguß wird bei 20–25° stark konzentriert und mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit Dimethylsulfat methyliert und mit einer entsprechenden Menge Ameisensäure-Acetylchlorid behandelt. Methylierung und Abbau werden noch 3mal wiederholt. Zuletzt wird methyliert, zur Abtrennung anhaftenden Dimethylsulfats mit Pyridin angeeignet und nach einigen Stdn. mit Wasser gefällt. Dann wird der feuchte Niederschlag, nötigenfalls wiederholt, aus Aceton mit Wasser umgefällt. Zur Entfernung anhaftenden Acetons wird die wäßr. Suspension i. Vak. ein wenig eingeengt. Die Ausbeute beträgt 5.1 g oder 35% des im methylierten Holze enthaltenen Methyl-Lignins. 3.6 g = 25% blieben bei der ersten, 1.4 g = 10% bei der späteren Behandlung mit Ameisensäure in Aceton unlöslich.

Das hellbraune Produkt enthält 33–34% Methoxyl. Es ist frei von methyliertem Glucosan. Die „Lignin“-Bestimmung ergab 92%; die fehlenden 8% dürften Methanol oder Wasser sein.

Methylierung von DHP⁴⁾.

Bei der Behandlung des DHP mit Diazomethan wird es wie das Holz sehr stark aufgehellt. Der Gehalt an Methoxyl beträgt nach der Behandlung mit Diazomethan 22%. Außer dem phenolischen Hydroxyl wird offenbar, wie üblich, ein kleiner Teil des aliphatischen Hydroxyls methyliert.

Wird DHP in analoger Weise wie Holz wiederholt methyliert und mit Ameisensäure behandelt, so wird gleichfalls ein Teil (25%) in Ameisensäure unlöslich; der lösliche Teil beträgt 60% des zu Erwartenden; er enthält 31–33% Methoxyl. Die „Lignin“-Bestimmung an diesem Präparat ergab 90%.

Die Löslichkeit von Methyl-Lignin und Methyl-DHP zeigt keine Unterschiede. Beide Präparate lösen sich in der Kälte in Aceton, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Glykolmonomethyläther und Benzol. Kaum oder nicht löslich sind sie in Äther, Alkoholen und Cyclohexan.

Über 100° werden beide Substanzen klebrig; auch bei höherer Temperatur bilden sich keine klaren Schmelzen.

Das Molekulargewicht wurde durch isotherme Destillation in Capillaren nach G. Barger in Dioxan bestimmt. Als Vergleichssubstanz diente Azobenzol. Für beide Substanzen wurde ein Molekulargewicht von rund 1000 gefunden.

Der Aschegehalt betrug 0.24% bzw. 0.27%; er ist bei den folgenden Analysen abgezogen.

	Methyl-Lignin	Methyl-DHP
C	68.1 %	68.4 %
H	6.4 "	6.5 "
O (aus der Differenz)	25.5 "	25.1 "
OCH ₃	34.3 "	31.4 "
akt. H	0.09 "	0.18 "
daraus OH	1.53 "	3.06 "

Der aktive Wasserstoff (mit Methyl-magnesiumjodid in Dioxan gemessen) gehört tertiärem Hydroxyl an. Es scheint, daß ein anderer Teil dieses Hydroxyls methyliert ist, und zwar im Methyl-Lignin stärker als im Methyl-DHP, das bei der Methylierung in weniger freier Verteilung zur Anwendung kam; daraus könnte auch der Unterschied im Methoxylgehalt erklärt werden. Aus

⁴⁾ „Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols“; vergl. die vorstehende Abhandlung.

dem folgenden ergibt sich jedoch, daß bei der Methylierung und Behandlung mit Ameisensäure-Acetylchlorid offenbar 1 bzw. 2% tertiäres Hydroxyl durch Wasserverlust abgespalten wurden.

Legt man dem ursprünglichen Fichtenlignin 16%, dem ursprünglichen DHP 16.8% OCH_3 zugrunde, so berechnen sich für beide Präparate vor der Methylierung

	Fichtenlignin	DHP
C	66.5%	67.1%
H	5.7 "	5.9 "
O	27.8 "	27.0 "
Darin methylierbares OH ..	11.8 "	9.4 "
nicht methyliertes OH	1.7 "	3.3 "
zusammen OH	13.5 "	12.7 "

Die unmittelbare Hydroxylbestimmung (120°) ergibt am Cuproxam-Lignin 14.2% OH, am DHP 14.3%.

Auf C_9 bezogen ergeben sich für

Methyl-Lignin $\text{C}_9\text{H}_{6.0}\text{O}_{0.76}(\text{OCH}_3)_{2.15}\text{OH}_{0.21}$,

Methyl-DHP $\text{C}_9\text{H}_{6.2}\text{O}_{0.74}(\text{OCH}_3)_{1.94}\text{OH}_{0.34}$,

oder bei den oben angeführten ursprünglichen Methoxylgehalten

Fichtenlignin $\text{C}_9\text{H}_{6.0}\text{O}_{0.76}(\text{OCH}_3)_{0.93}\text{OH}_{1.42}$,

DHP $\text{C}_9\text{H}_{6.2}\text{O}_{0.74}(\text{OCH}_3)_{0.97}\text{OH}_{1.28}$,

oder die Summenformel

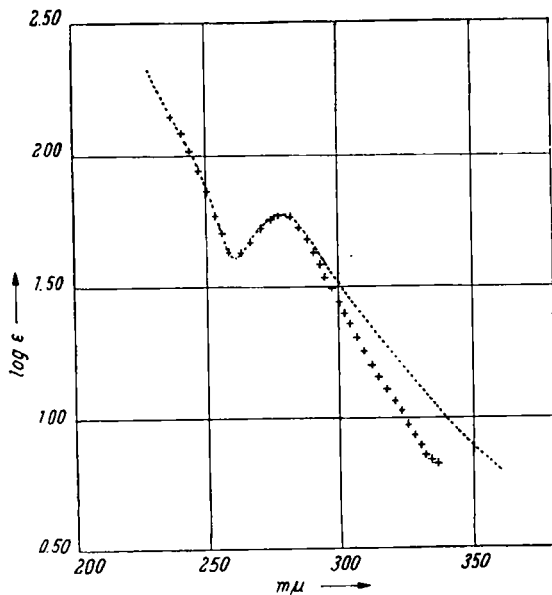
Fichtenlignin $\text{C}_{9.93}\text{H}_{10.27}\text{O}_{3.11}$,

DHP $\text{C}_{9.97}\text{H}_{10.39}\text{O}_{2.99}$,

während die unmittelbare Analyse lautet:

Cuproxam-Lignin $\text{C}_{9.92}\text{H}_{10.13}\text{O}_{3.21}$.

Zur Messung der Absorption im Ultraviolett dienten Lösungen in Dioxan, das in diesem Bereich lichtdurchlässig war.



UV-Absorption von Methyl-Lignin und Methyl-DHP

Die Kurven sind identisch bis auf eine stärkere Absorption des Methyl-Lignins im nahen Ultraviolett. Beide Präparate sind hell braungelb, das Methyl-Lignin ist aber deutlich stärker gefärbt als DHP. Die Ursache ist eine tiefbraune Komponente des Lignins bzw. Methyl-Lignins. Sie kann, worüber später berichtet wird, bei geeigneten Präparaten chromatographisch abgetrennt werden.

Großes Gewicht ist den Absorptionskurven im Ultrarot beizumessen. Hierüber wird in der folgenden Arbeit berichtet.

91. Karl Freudenberg, Wolfgang Siebert, Werner Heimberger und Richard Kraft: Ultrarotspektren von Lignin und ligninähnlichen Stoffen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität, dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg und dem Physikalisch-technischen Laboratorium der Betriebskontrolle der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.]

(Eingegangen am 2. Juni 1950.)

Die Ultrarotspektren des Fichtenlignins und des Dehydrierungspolymerisats aus Coniferylalkohol stimmen bei den Sulfonsäuren und Methyläthern beider Substanzen überein. Daraus ist zu schließen, daß Lignin durch Dehydrierung des Coniferylalkohols und anschließende Polymerisation der gebildeten mannigfaltigen Diradikale und Chinonmethide entsteht.

Zu den Aufnahmen der Ultrarotspektren diente ein registrierender Ultrarotspektrograph¹⁾. Lösungen gleicher Konzentration in Dioxan-Wasser (4 : 1 Vol.) wurden auf polierte Steinsalzplatten getropft, die vorher auf 100° erhitzt waren. Die Tropfenzahl wurde gleich gehalten. Nötigenfalls wurde durch weiteres Erwärmen das Lösungsmittel entfernt. Die hellbraunen Filme hatten ein gleichmäßiges Aussehen. Störungen durch Unregelmäßigkeiten in der Schichtdicke der einzelnen Filme wurden durch Mittelung bei Benützung einer Spalthöhe von 30 mm nach Möglichkeit ausgeschaltet. Es konnte aber nicht erreicht werden, daß die durchschnittliche Schichtdicke der Filme untereinander völlig gleich war. Deshalb können die Kurven nicht nach der prozentualen Absorption, sondern nur nach der Lage der Banden verglichen werden. Die Energieverteilungskurve des Nernststiftes wurde bei der Wiedergabe der Spektren berücksichtigt.

In den folgenden Abbildungen bedeuten die Marken an den Ordinaten 50% Absorption der zugehörigen Kurve. Zur Erleichterung des Vergleichs ist die Kurve des Dehydrierungspolymerisates aus Coniferylalkohol (DHP, Kurve 4) zweimal wiedergegeben.

¹⁾ E. Lehrer, Ztschr. f. techn. Physik 18, 393 [1937], 23, 169 [1942]; K. F. Luft, Angew. Chem. [B] 19, 2 [1947]. Die Messungen wurden in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgeführt. Wir danken dem Werk für das freundliche Entgegenkommen.