

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.

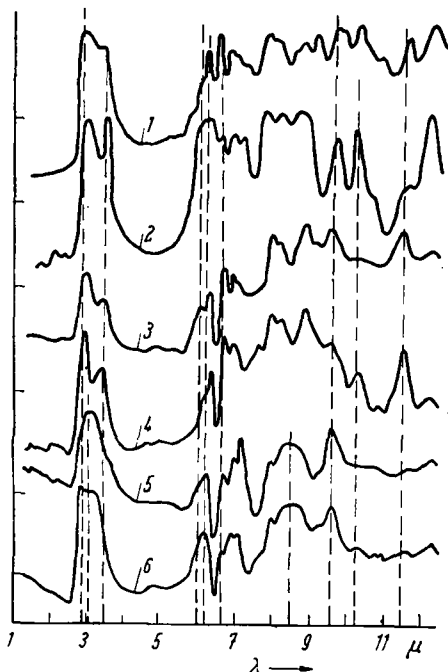


Abbildung 1. Ultrarotspektren: Coniferylalkohol (1), Coniferylaldehyd (2), Lignin n. Brauns (Fichte) (3), Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols (DHP) (4), Ligninsulfonsaures Ammonium (Fichte) (5), DHP-sulfonsaures Ammonium (6).

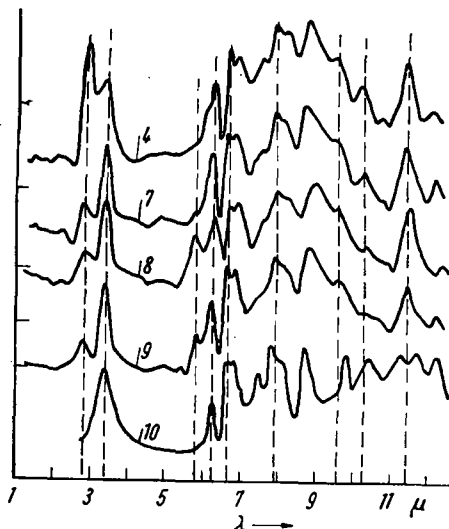


Abbildung 2. Ultrarotspektren: Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols (DHP) (4), Methyliertes Dehydrierungspolymerisat (7), Methyliertes Fichtenlignin (Ameisensäureverfahren) (8), Methyliertes DHP, mit Ameisensäure behandelt (9), Dihydro-dehydrodiisoeugenol-methyläther (10).

Die Bedeutung der Banden.

Die nicht methylierten Präparate 1–6 zeigen bei 2,7–2,8 μ eine Bande stärkerer Intensität als bei 3,4 μ . Nur bei Kurve 2 (Coniferylaldehyd) sind beide gleich stark. Umgekehrt ist bei den methylierten Präparaten 7–9 eine beachtliche Intensitätszunahme der Bande bei 3,4 μ , dagegen eine Abnahme der Bande bei 2,7 μ zu verzeichnen. Der hydroxylfreien Substanz 10 fehlt die Bande bei 2,7–2,8 μ . Diese Bande wird allgemein freien OH-Gruppen zugeordnet, während die Bande bei 3,4 μ der gesättigten aliphatischen CH-Valenz-Frequenz zugeschrieben wird. Man darf anhand der vorliegenden Aufnahmen für das Lignin bzw. die ligninähnlichen Stoffe annehmen, daß sich die Methylierung freier OH-Gruppen durch einen Wechsel in der Intensität der Banden von 2,7 nach 3,4 μ anzeigt. Die Bande bei 3,4 μ dürfte demnach hier hauptsächlich dem Methyl der Methoxylgruppe zuzuschreiben sein.

Einzelne Präparate (2, 3, 4, 7, 9) zeigen zwischen 5,8 und 6,1 μ Carbonylbanden von wechselnder Intensität. Es fällt auf, daß bei den methylierten

Präparaten (7, 8, 9) die Carbonylbande bei $5.8\ \mu$, bei den Kurven 2, 3 und 4 (Coniferylaldehyd, Lignin nach Brauns und DHP) dagegen bei $6.0\text{--}6.1\ \mu$ angetroffen wird. Im allgemeinen wird eine Bande bei $5.8\ \mu$ Ketogruppen, bei $6.0\text{--}6.1\ \mu$ Aldehydgruppen zugeordnet. Es ist anzunehmen, daß die Verschiebung der Aldehydbande von $6.0\text{--}6.1\ \mu$ nach $5.8\ \mu$ hier eine andere Ursache hat.

Die bei allen Präparaten auftretenden Banden bei $6.3\ \mu$ und $6.6\ \mu$ sind mit einiger Wahrscheinlichkeit verschieden substituierten Benzolkernen, hier offensichtlich der Guajacyl- bzw. Veratryl-Komponente, zuzuschreiben. Die bei allen Präparaten vorhandene Bande bei $6.9\ \mu$ ist einer CH-Deformationsfrequenz zugeordnet.

Über die Bedeutung der Banden zwischen 7.5 und $8.8\ \mu$ können keine Angaben gemacht werden; vielleicht liegen hier Banden der Äthergruppen. Die Ähnlichkeit bei den 2- und mehrkernigen Substanzen 3, 4, 7, 8, 9 einschließlich 10 ist groß. Bei den Sulfonaten (5 und 6) tritt in diesem Bereich mit Deutlichkeit die hierhin gehörende breite Bande der Sulfonsäuren auf.

Die bei allen Präparaten mehr oder weniger deutlich auftretende Bande bei $9.6\text{--}9.8\ \mu$ läßt sowohl die Deutung einer Verzweigung mit tertiärem Kohlenstoff wie einer Allylgruppe zu (auch Acrolein-Gruppe?, vergl. Coniferylaldehyd).

Bei Coniferylalkohol und -aldehyd stark, bei DHP deutlich, bei den übrigen Präparaten außer den Sulfonaten angedeutet findet sich eine Bande bei $10.3\ \mu$, die mittelständiger Doppelbindung zugeschrieben werden kann. Diese Deutung wird jedoch fraglich, wenn man die Bande bei $10.4\ \mu$ des Präparates 10 damit in Zusammenhang bringen will.

Bei den Sulfonaten fehlt fast ganz eine Bande bei $11.4\text{--}11.5\ \mu$, die auch beim Dihydro-dehydrotisoeugenol-methyläther (10) fehlt, beim Coniferylaldehyd schwach, bei den übrigen Präparaten stark auftritt. Die in sonstigen Fällen mögliche Zuordnung zu Benzolkernen oder Vinylgruppen stößt hier auf Widersprüche. E. J. Jones²⁾ hat die Frage aufgeworfen, ob die bei dem Lignin nach F. Brauns von ihm gleichfalls beobachtete Bande bei $11.5\ \mu$ einem Rest von Dioxan zuzuschreiben ist, der in dem Film verblieben sein könnte. Wenn dies der Fall wäre, ließe sich nicht einsehen, warum diese Bande beim Coniferylaldehyd (2) und den beiden Sulfonaten (5 und 6) sowie bei Präparat 10 (vergl. unten) nahezu oder ganz fehlt. Denn unsere Präparate sind alle in derselben Weise aus Dioxanlösung auf die Steinsalzplatten aufgebracht worden. Zur Nachprüfung wurde Methyl-DHP in Benzollösung aufgetragen. Die Bande bei $11.5\ \mu$ blieb unverändert.

Mehr oder weniger stark zeigen alle Präparate eine Bande bei $12.2\text{--}12.3\ \mu$, die von 1.4- und 1.3.4-substituierten Benzolkernen verursacht wird.

Die einzelnen Kurven.

Kurve 1 (Coniferylalkohol) stimmt zwischen 1 und $8\ \mu$, abgesehen von der Carbonylbande bei $6\ \mu$, weitgehend mit den Kurven 3 und 4 (Lignin nach Brauns³⁾ und DHP) überein. In dem schwer deutbaren Gebiet größerer Wellenlängen zeigen sich dagegen ausgeprägte Unterschiede.

²⁾ Tappi (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) **32**, 167 [1949].

³⁾ Zur Bezeichnung vergl. vorangehende Mitt. von K. Freudenberg u. W. Heimberger, B. **88**, 521 [1950].

Kurve 2 (Coniferylaldehyd) zeigt sehr schön nebeneinander die Bande der OH- (2.9μ) und OCH_3 -Gruppe (3.4μ). Die Aldehydbande liegt bei 6.1μ . Im länger-welligen Teil weicht die Kurve von den folgenden in wesentlichen Punkten ab.

Kurve 3 (Lignin n. Br.) und 4 (DHP) zeigen eine sehr weitgehende Übereinstimmung. Nur folgende Unterschiede sind wahrnehmbar: Die der Carbonylgruppe zugeschriebene Bande bei 6μ ist beim Lignin n. Br. deutlicher ausgeprägt als bei DHP. Auf chemischem Wege konnten allerdings bei Lignin n. Br. keine Carbonylgruppen gefunden werden; DHP wurde noch nicht geprüft. Letzteres zeigt bei 7.6μ eine schwache Bande, die beim Lignin n. Br. fehlt, beim methylierten Fichtenlignin (8) dagegen angedeutet ist. Ähnlich verhält es sich mit der Bande bei 10.3μ , die einer Doppelbindung zugeschrieben werden kann (K. F. Luft¹). Sie ist beim Lignin n. Br. (3) nur angedeutet, beim Methyl-Lignin (8) aber deutlicher.

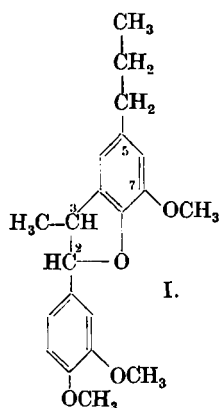
Das Ultrarotspektrum des Lignins n. Br. (3) stimmt überein mit dem eines ähnlich hergestellten Lignins nach F. Brauns, das E. J. Jones²) gemessen hat. Beide Präparate repräsentieren nur 1–2% des im Fichtenholze enthaltenen Lignins. Lignin n. Br. unterscheidet sich vom DHP und Cuproxam-Lignin durch eine andere Verteilung der Hydroxylgruppen: statt 3–4% schwer acetylierbaren Hydroxyls enthält das Lignin n. Br. bei gleichem Gesamthydroxylgehalt 3% leicht acetylierbares Hydroxyl mehr als die beiden anderen Präparate. Auf das Ultrarotspektrum dürfte dieser chemische Unterschied keinen erheblichen Einfluß haben.

Die Kurven der Lignin- und DHP-sulfonate (Kurve 5 und 6) sind einander äußerst ähnlich. Die OH-Bande bei etwa 3μ ist gegenüber den übrigen Kurven verstärkt (Sulfonsaures Ammonium, H-Brückenbindung) und der Bande der Methoxylgruppe überlagert. Die schwache Carbonylgruppe des Lignins

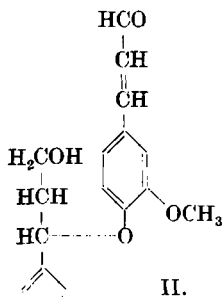
n. Br. und DHP ist verschwunden; die breite Kuppe bei 8.5μ gehört der Sulfonatgruppe an. Beachtenswert ist das Hervortreten der Bande bei 9.5μ (Verzweigung?) und die sehr starke Schwächung der Banden von 10μ aufwärts.

Methyliertes DHP (Kurve 7) und mit Ameisensäure gewonnenes Methyl-Lignin (Kurve 8)

stimmen in auffallender Weise überein. Der einzige Unterschied ist eine Carbonylbande bei 5.8μ , die im methylierten Lignin deutlich zu sehen, beim methylierten DHP aber nur angedeutet ist. Als jedoch dieses Präparat wie das methylierte Lignin mit Ameisensäure-Acetylchlorid (siehe vorstehende Abhandlung) behandelt wurde, erschien bei sonst gleichbleibendem Spektrum auch diese Carbonylbande (Kurve 9). Eine bessere Übereinstimmung kann nicht erwartet werden.



Dihydro-dehydro-diisoeugenol-methyläther (7-Methoxy-3-methyl-5-propyl-2-veratryl-cumaran)



Der Kurve 10 (Dihydro-dehydrodiisoeugenol-methyläther, I) fehlt naturgemäß die Hydroxyl- und Carbonylbande (2.8 bzw. 5.8μ). Im übrigen ist bis 9μ die Übereinstimmung mit Methyl-Lignin (8) und Methyl-DHP (7 und 9) überraschend. Bei 7.5μ liegt eine ausgeprägte Bande, die bei den übrigen methylierten Präparaten (7, 8, 9) nur angedeutet ist (allerdings näher an 7.6μ). Kräftiger ist sie bei DHP selbst (4) und stark bei Coniferylalkohol und -aldehyd (1 bzw. 2). Ob die Banden bei 9.8 und 10.4μ den bei 9.6 – 9.8μ bzw. 10.3μ liegenden der übrigen Präparate entsprechen, bleibt dahingestellt. Die den meisten Präparaten eigentümliche Bande bei 11.4 – 11.5μ (bei Coniferylaldehyd, Kurve 2, schwach, bei den Sulfonaten, Kurven 5 und 6, fehlend) ist bei Kurve 10 nicht vorhanden, statt ihrer erscheint ein bei den übrigen Präparaten fehlendes Paar von Banden bei 11.3 und 11.7μ .

Folgerungen.

Die auffallende Ähnlichkeit der Kurvenpaare 3 und 4 (Lignin und DHP), 5 und 6 (echte und künstliche Ligninsulfonate) sowie 8 und 9 (Lignin und DHP, methyliert) läßt den Schluß zu, daß Fichtenlignin ein Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols ist. Die beiden letztgenannten Kurvenpaare lassen vermuten, daß DHP dem Hauptbestandteil des Lignins näher steht als dem Lignin nach Brauns (Kurve 3), das nur einen winzigen Bruchteil des Lignins im Holze ausmacht. Es ist möglich, daß bei der Bildung des DHP neben der Polymerisation der durch Dehydrierung entstandenen Diradikale oder Chinonmethide sowie Seitenketten-Polymerisation eine Addition von Phenolhydroxyl an Doppelbindungen einhergeht. Bei der Polymerisation des Coniferylalkohols durch Säure tritt eine solche Addition ein. Auf diese Weise können endständige Coniferylaldehyd-Gruppen entstehen (z. B. II oder mit Ätherbindung am β -C-Atom).

Gebundener Coniferylaldehyd kommt, wie E. Adler, J. Björkqvist und S. Häggroth⁴⁾ bewiesen haben, in geringer Menge im Lignin vor und ist Träger der Farbreaktionen.

Zum Unterschied vom Lignin n. Br. und in Übereinstimmung mit dem Hauptbestandteil des Lignins enthält DHP schwer acetylierbares Hydroxyl. In ganz grober Annäherung kann der Gehalt des Lignins und DHP an primärem, sekundärem, tertiärem (?) und phenolischem Hydroxyl zu je $\frac{1}{3}$ OH pro Einheit angegeben werden (zusammen 1.33 OH pro Einheit). Daß die Phenolhydroxyle nur zum Teil endständigen Guajacylresten angehören, geht aus der früheren Feststellung hervor, daß methyliertes Cuproxam-Lignin bei der Oxydation nur 1–2% Veratrumsäure liefert⁵⁾. Wie die übrigen Hydroxyle verteilt sind, soll hier nicht erörtert werden. Aus chemischen Befunden und der Ähnlichkeit der Spektren 9 und 10 kann angenommen werden, daß die Anordnungen des 3-Methyl-2-phenyl- oder 2-Methyl-3-phenyl-cumarans vorkommen. Auch mit 2-Phenyl-chroman-(Flavan-)Anordnung ist zu rechnen, sowie mit den zugehörigen ungesättigten Systemen. Im Lignin muß auch mit

⁴⁾ Acta chim. Scand. 2, 93 [1948].

⁵⁾ K. Freudenberg, A. Janson, E. Knopf u. A. Haag, B. 69, 1416 [1936].

Diphenylbindungen gerechnet werden, wenn sie auch noch nicht als unmittelbar bewiesen angesehen werden können. Kondensationen in Para-Stellung zum Methoxyl sind – wenigstens im Salzsäure-Lignin – neuerdings von H. Richtzenhain in geringer Menge nachgewiesen worden⁶⁾.

Die Bildung der Ligninsulfonsäure ist sicher ein aus verschiedenen neben- und nacheinander verlaufenden Reaktionen bestehender Vorgang. Alkoholische Hydroxyle können durch SO_3H ersetzt werden, H_2SO_3 kann sich an vorhandene oder entstehende Doppelbindungen anlagern und schließlich können sauerstoffhaltige Ringe durch Einlagerung von H_2SO_3 geöffnet werden⁷⁾.

Die vorhergehende Abhandlung gibt Einblicke in den Zustand, in dem sich das Lignin im Holze befindet. Zumindest ein großer Teil ist von verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht und umfaßt wie DHP etwa 5 Einheiten (Mol.-Gew. 800–900).

92. Burckhardt Helferich und Karl-Friedrich Wedemeyer: Zur Darstellung von Glykosiden aus Acetobromhalogenosen*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Mai 1950.)

Die Kondensation von Acetobromhalogenosen mit Methanol kann durch eine Reihe von Salzen, die zur Komplexbildung neigen, erzielt werden. Besonders geeignet erwiesen sich Aryl-Quecksilbersalze, die im geeigneten Lösungsmittel ein Arbeiten in homogener Lösung ermöglichen. Die gleiche Kondensation wird erreicht durch Eialbumin, besonders wenn dies mit Quecksilberacetat gefällt ist oder Zinkacetat enthält.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde mitgeteilt, daß der Umsatz von Acetobromglucose mit Methanol und anderen Alkoholen zu β -*d*-Glucosiden unter dem Einfluß von Silber-, Zink-, Quecksilber- und anderen Salzen aller Wahrscheinlichkeit nach über Komplexverbindungen der Reaktionsteilnehmer verläuft²⁾. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von weiteren komplexbildenden Salzen gefunden, die die gleiche Reaktion hervorrufen. Es wurde stets nach dem gleichen Verfahren gearbeitet: Der Acetohalogenzucker wurde in Alkohol mit dem betreffenden Salz oder Oxyd geschüttelt und die Tetraacetyl-Verbindung des Alkyl- β -glykosids entweder unmittelbar durch Fällung mit Wasser aus dem u. U. eingedampften Filtrat oder nach der Reacetylierung mit Pyridin + Essigsäureanhydrid gewonnen. In keinem Fall wurde die α -Verbindung erhalten.

⁶⁾ Hauptversammlung d. Ges. Dtsch. Chemiker, 13. 7. 1950.

⁷⁾ Ich habe immer hervorgehoben, daß Ringöffnung nur eine dieser Reaktionen ist. Ich betone dies, weil mir gelegentlich unterstellt wird, daß ich die Ligninsulfonsäure allein durch Ringöffnung erklären wollte. *Freudenberg*.

* Einzelheiten s. a. K.-F. Wedemeyer, Dissertat. Bonn, 1950.

¹⁾ B. Helferich u. K.-F. Wedemeyer, A. 563, 139 [1949].

²⁾ Siehe die folgende Arbeit: K.-F. Wedemeyer u. W. Hans, B. 83, 541 [1950].