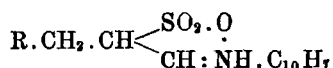


51. Peter Klason: Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholz-Lignins. (II.)¹⁾

(Eingegangen am 24. Dezember 1921.)

In Mitteilung I. habe ich gezeigt, daß der größere Teil (etwa $\frac{2}{3}$) des Fichtenholz-Lignins ein einheitlicher Körper von der Formel $C_{22}H_{22}O_7$ ist. Ich nannte ihn Acrolein- oder α -Lignin. Er enthält eine abspaltbare Acetylgruppe, welche als Essigsäure in der Sulfit-Ablauge vorkommt. Der Rückstand von der Formel $C_{20}H_{20}O_6$ findet sich in der Ablauge als Calciumsalz der α -Lignosulfonsäure von der Formel $C_{20}H_{21}O_6 \cdot SO_3 \cdot OH$.

An dieser Stelle möchte ich den früheren Angaben nunmehr noch einige experimentelle Beiträge anfügen: Ich zeigte, daß das erwähnte Calciumsalz von dieser Säure mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_6 + H_2SO_3 + C_{10}H_7 \cdot NH_2 - H_2O$ gibt, und daß dieses Salz als ein inneres Ammoniumsalz mit an den Aldehyd-Komplex gekoppeltem Naphthylamin anzusehen ist:



Von dem zur Feststellung der Formel des Calciumsalzes angewandten Originalsalz gaben 0.366 g 1.051 g β -Naphthylamin-Salz = 98.5% der berechneten Menge. Das Naphthylamin-Salz ist in Wasser sehr wenig löslich (etwa 0.075 g in 100 g Wasser).

Das Calcium- und das β -Naphthylamin-Salz entsprechen somit einander völlig, und Calciumchlorid fällt dementsprechend auch nur die α -Lignosulfonsäure aus der Ablauge aus. Hierzu mag noch bemerkt werden, daß, wenn die α -Säure fraktioniert mit einer Mineralsäure gefällt wird, wie dies M. Hönig und J. Spitzer²⁾ tun, die meisten Fraktionen zwar eine Säure enthalten, die wahrscheinlich als identisch mit der meinigen anzusehen ist, daß aber doch auch etwas anderes dabei mit ausgeschieden wird.

β -Naphthylamin-Salz der α -Lignosulfonsäure.

Um den Grad von Einheitlichkeit des Naphthylamin-Salzes zu prüfen, wurde die frische Ablauge fraktioniert mit Kochsalz gefällt und danach jede Fraktion mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid umgesetzt. Schließlich ließ sich ein fünftes Salz direkt aus der Ablauge darstellen.

Für die Analyse wurden die Salze erst an der freien Luft getrocknet, dann pulverisiert und wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, wobei sich

¹⁾ I. Mitteil.: B. 53, 1864 [1920].

²⁾ Akad. d. Wiss., Wien 1917.

sehr wenig löste; dann wurde zunächst wieder an der Luft, danach aber bei 100° und schließlich bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die N-Bestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt, wozu bemerkt sei, daß bei meinen Versuchen Naphthylamin 9.52% N (ber. 9.72) und Naphthylamin-Hydrochlorid 7.60% N (ber. 7.79) ergaben.

Für $C_{30}H_{20}O_6 + H_2SO_3 + C_{10}H_7.NH_2 - H_2O = C_{30}H_{29}O_6SN$ (563.43)							
	ber.	gef. 1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
C	63.92	63.99	64.01	63.90	63.85	64.10	63.97
H	5.19	5.43	5.47	5.37	5.21	5.49	5.39
S	5.69	5.65	—	5.85	5.70	—	5.73
N	2.48	2.20	—	2.25	2.22	—	2.22

An Asche waren 0.45% (SiO_2 , Fe_2O_3 und Sulfat) vorhanden. Der Chlorgehalt entsprach 0.25% Naphthylamin-Hydrochlorid. Die Verunreinigungen bestehen somit in der Hauptsache aus den Komponenten des Salzes in einer Menge von etwa 1%, was die Analysenergebnisse nicht merkbar beeinflusst.

Wenn die Lösung mit dem Niederschlag erwärmt wird, schmilzt das Salz lange vor 100° zu einer dickflüssigen Masse, die in der Kälte zu einem spröden Harz erstarrt. Dies dürfte als ein Quellungsphänomen aufzufassen und ein Zeichen dafür sein, daß das Salz wenigstens teilweise kolloidaler Natur ist. Völlig getrocknet, ist es unschmelzbar. Frisch gefällt und ausgewaschen, wird es in feuchtem Zustande von Methylalkohol leicht gelöst. Wenn aber diese Lösung in verschlossenem Gefäß längere Zeit stehen bleibt, so setzt sich an der Wandung des Gefäßes eine Salzkruste ab. Nach Prof. P. Quensel, der diese untersucht hat, ist sie erkennbar krystallinisch, auch zeigt sie starke Lichtbrechung und deutliche Doppelbrechung, so daß kein Zweifel an dem krystallinischen Zustande bestehen kann. Auch das gefällte Salz ist, nachdem es einige Zeit in der Lösung gestanden hat, nach ihm völlig krystallinisch.

Diese Tatsache ist, wie mir scheint, nicht ohne Bedeutung; denn daraus und aus den Analysen geht hervor, daß diese Liguosulfonsäure und mit ihr auch das Lignin selbst einheitliche Körper sind. Dies ist von um so größerem Interesse, als die Menge des Lignins im Pflanzenreich wahrscheinlich sogar diejenige der Stärke übertrifft.

Wenn die Ablauge eine Zeit gestanden hat, setzt sich auf dem Boden eine Kruste von Gips ab. Dies beruht darauf, daß infolge von Oxydation das reversibel an dem Aldehydkomplex gebundene Sulfit schließlich vollständig abgetrennt wird. Aber die Reaktion bleibt hierbei noch nicht stehen. Hat die Ablauge ein paar Jahre gestanden und sich dabei dunkel gefärbt, so wird man finden, daß in dem daraus dargestellten Naphthylamin-Salz der Schwefelgehalt merkbar gesunken ist, und zwar von normal 5.69% bis auf etwa 5.3%. Ich¹⁾ habe

¹⁾ Verein d. Zellstoff- und Papier-Chemiker, Hauptversammlung 1909.

früher Gelegenheit gehabt, auf die Bedeutung des Kalkes bei der Sulfit-Kochung aufmerksam zu machen; ich führte damals aus, daß der Kalk die Entstehung von freier Lignosulfonsäure verhindert, daß diese unter Dunkelfärbung zersetzt wird, und daß die Entstehung von freier Lignosulfonsäure die eigentliche Ursache des sog. Schwarzkochens ist. Als besten Beweis dafür, daß während der Kochung keine freie Lignosulfonsäure entsteht, betrachtete ich die licht goldgelbe Farbe (mit einem bräunlichen Stich, wahrscheinlich von Eisen her-rührend). Ferner hob ich hervor, daß das Lignin zwar durch SO_2 aufgelöst werden kann, daß man dabei aber nicht vermeiden kann, daß die Lauge sich bereits bei 100° dunkel färbt. Was nun bei steigender Temperatur stattfindet, muß auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich vor sich gehen. Man kann demgemäß annehmen, daß, wenn die Ablauge dunkel gefärbt ist, die Säure dann auch weniger Schwefel als normal enthalten und deswegen für Lignin-Untersuchungen nicht mehr geeignet sein wird.

Ein ganz anderes Verhalten beobachtet man in schwach alkalischer Lösung. Wenn man aus einer frischen Ablauge zunächst das reversible Sulfit mit Ammoniak abtrennt (Mitscherlichs Probe) und dann das Naphthylamin-Salz darstellt, so zeigt letzteres dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Man kann ein α -lignosulfonsaures Salz sogar mehrere Tage mit konz. Ammoniak auf 100° erhitzen, ohne daß das alsdann dargestellte Naphthylamin-Salz eine merkliche Verringerung seines Schwefelgehaltes erleidet. Es verdient auch hervorgehoben zu werden, daß das Naphthylamin-Salz aus einer Ablauge, die ich selbst durch Sulfit-Kochen bei 100° dargestellt hatte, dieselbe Zusammensetzung zeigte wie ein solches aus technischer Ablauge. Es wurden erhalten $\text{C} = 63.90\%$, $\text{H} = 5.10\%$, $\text{S} = 5.69\%$.

α -Naphthylamin-Salz der α -Lignosulfonsäure.

Das Salz ist ein gelblich weißer, fast ebenso unlöslicher Niederschlag wie das β -Naphthylamin-Salz.



Ber. C 61.94, H 5.37, S 5.51, N 2.41.

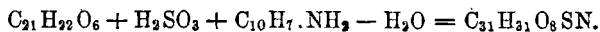
Gef. > 62.09, > 5.56, > 5.43, > 2.31.

Dieses Salz ist somit kein inneres, sondern ein normales Ammoniumsalz. Es ist auch viel heller in der Farbe.

β -Naphthylamin-Salz aus methylierter α -Lignosulfonsäure.

Wie in Mitteilung I. erwähnt wurde, läßt sich die α -Lignosulfonsäure durch Methylsulfat methylieren. Dadurch kann jedoch nur ein

Methyl eingeführt werden. Das Produkt verhält sich genau so wie das nicht methylierte Salz. Es ist somit wie jenes ein inneres Ammoniumsalz.

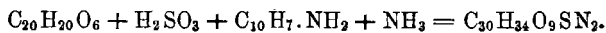


Ber. C 64.44, H 5.41.

Gef. » 64.28, » 5.62.

β -Naphthylamin-Salz aus Ammoniak- α -Lignosulfonsäure.

Das α -lignosulfonsaure Salz wurde in konz. Ammoniak gelöst und die Lösung mehrere Tage auf 100° erhitzt. Der Überschuß an Ammoniak wurde dann verdunstet. Aus dem erstarrten Rückstand wurde nun das β -Naphthylamin-Salz dargestellt. Dieses Salz ist gelbbraun. Nach dem Trocknen erst an der freien Luft und nachher bei 100° wurde es analysiert.



Ber. C 60.18, H 5.73, S 5.35, N 4.68.

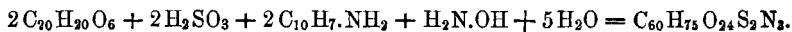
Gef. » 60.09, » 5.85, » 5.14, » 4.63.

Wie das Ammoniak im Molekül verankert ist, habe ich noch nicht festgestellt.

β -Naphthylamin-Salz aus α -Lignooxim-sulfonsäure.

Wenn zu der Lösung eines α -lignosulfonsauren Salzes zunächst Hydroxylamin-Hydrochlorid und dann β -Naphthylamin-Hydrochlorid zugesetzt wird, erhält man fast sogleich einen rein weißen Niederschlag — ein Zeichen, daß die Kupplung mit der Aldehydgruppe sehr schnell vor sich geht. Bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit schmilzt das Salz zu einer dickflüssigen, lichtgelben Masse zusammen, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einem spröden Harz erstarrt, genau wie die vorher erwähnten Salze.

Das Salz ist luftbeständig. Es verliert bei 100° 5.26% Wasser, bei 120° 8.46%. Die N-Bestimmung mußte hier nach Dumas ausgeführt werden.



Ber. C 56.07, H 5.88, S 4.99, N 3.26, 6 H₂O 8.41.

Gef. » 55.93, » 5.86, » 5.03, » 3.15, » 8.46.

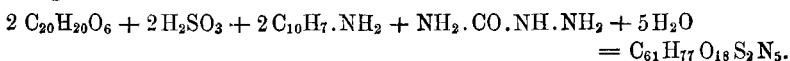
Bei diesem interessanten Salz konnte Prof. Quensel einen Einfluß auf den polarisierten Lichtstrahl nicht bemerken; bei starker Vergrößerung zeigte es jedoch ein krystallinisches Aussehen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß dieses Salz entweder regulär krystallisiert oder ein anisotropes Medium mit sehr niedriger Doppelbrechung bildet. Der stöchiometrische Wassergehalt scheint ebenfalls für die krystallinische Beschaffenheit zu sprechen.

Aus der Zusammensetzung des Salzes geht unzweideutig hervor, daß die Säure wenigstens in ihren Salzen ein doppelt so hohes Mol-Gewicht besitzt, als ich früher angegeben habe. Dies steht auch im Einklang mit einer Bestimmung, die ich¹⁾ früher mit dem Calciumsalz nach der Siedepunktmethode ausgeführt habe, wobei ich als Mittelwert 982 (ber. 914) beobachtete. Eine Bestimmung mit dem Kaliumsalz, das aus dem Calciumsalz und Kaliumoxalat dargestellt worden war, gab etwa dasselbe Resultat. Die Säure verhält sich demnach in den Salzen wie eine zweibasische Säure. Dagegen erhielt ich bei Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für das Salz als Mittel 1700 und für das Bariumsalz sogar eine noch viel größere Zahl, die jedoch vielleicht auf Verunreinigungen dieses Salzes zurückzuführen ist. Immerhin scheint mir aus den betr. Zahlen hervorzugehen, daß die Moleküle von den Salzen dieser Säure Neigung haben, sich miteinander zu assoziieren.

Wird das Aldoximsalz bis auf 130° erhitzt, so verliert es noch etwa 1 Mol H₂O. Wird das entwässerte Salz dann mit Alkali destilliert, so erhält man Ammoniak im Destillat, und zwar in einer Menge von 40% des unter der Voraussetzung berechneten Betrages, daß der Oximkomplex in einen Nitrilrest übergegangen sei.

Kondensationsprodukt zwischen α -Lignosulfonsäure und Semicarbazid.

Semicarbazid-Hydrochlorid kuppelt mit α -Lignosulfonsäure ebenso leicht wie Hydroxylamin; auch sind die Erscheinungen dabei ganz die gleichen.



Ber. C 59.44, H 6.30, S 5.25, 5 H₂O 7.31.

Gef. » 59.33, » 5.83, » 5.20, » 6.51.

Das Salz ist luftbeständig und hat eine mit dem vorigen analoge Zusammensetzung. Das Wasser geht nicht vollständig bei 100° fort, bei höherer Temperatur wird das Salz etwas zersetzt.

Oxydation von α -Lignosulfonsäure
durch Wasserstoffsperoxyd.

Etwa 20 g α -lignosulfonsaures Salz wurden in 250 ccm Wasser gelöst und hierzu 250 ccm Wasserstoffsperoxyd (30-proz.) gesetzt. Die Lösung färbte sich sogleich dunkler, die Farbe wurde aber allmählich heller. Die Lösung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Sv. Kemisk Tidskrift 1917, 49.

45 Tage sich selbst überlassen. Bildung von Schwefelsäure konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Es wurde dann mit α -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt. Hierbei entstand ein weißer, käsiger Niederschlag, der allmählich zu gelblichen Klumpen zusammenbackte. Das ausgewaschene Salz wurde zuerst an der freien Luft und nachher über P_2O_5 bei etwa 60° getrocknet.



Ber. C 63.64, H 5.08, S 4.25, N 3.71.

Gef. » 63.29, » 5.33, » 4.20, » 3.49.

Die Analyse zeigt, daß der Aldehydkomplex zu einem Carboxyl oxydiert, daß daneben aber eine CH_2 - in eine CO-Gruppe übergeführt worden ist. Damit dürfte wohl der Beweis erbracht sein, daß das Lignin in der Tat einen Aldehydkomplex enthält.

Acetylierung des β -Naphthylamin-Salzes.

Ich habe früher versucht, das Calciumsalz zu acetylieren; es wurde aber dabei zersetzt. Besser gelang der Versuch mit dem Naphthylamin-Salz; hier traten in das Molekül 2 Acetylkomplexe ein.

6.194 g Salz wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen; dann wurde etwa 12 Stdn. auf etwa 50° und schließlich nach ein paar Stunden auf 100° erwärmt. Hiernach wurde das Ganze bei etwa 50° zur Trockne verdampft, wobei eine dunkelgefärbte, aus ziemlich hartem Pech bestehende Masse erhalten wurde. Nach wiederholtem Pulverisieren und Erwärmen auf 100° , bis der Geruch nach Essigsäure gänzlich verschwunden war, wurden 0.870 g des Pulvers mit n -Alkali verseift. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurde dann die gebildete flüchtige Säure titriert, wobei 25.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Alkali verbraucht wurden. Es hatten sich somit 0.152 g Essigsäure gebildet. Für die Acetylierung von 2 Hydroxylen berechnen sich 0.161 g Essigsäure. Das Salz konnte in das charakteristische Silberacetat übergeführt werden.

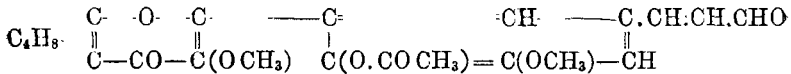
Das eine Hydroxyl im Molekül der Sulfonsäure, das auch methyliert werden kann, erweist sich somit als stärker negativ und sitzt demnach in einem Benzolkern; das andere, das nicht methyliert werden kann, ist dagegen von mehr positiver, alkoholischer Natur und muß dementsprechend an einer mehr aliphatischen Gruppe haften.

Unter den cyclischen Olefin-oxyden wird die Anhydridbildung bekanntlich beim Äthylenoxyd sehr leicht, bei den 5- und 6-gliedrigen Ringen¹⁾ aber viel schwieriger gesprengt. Mit mehr oder weniger Vorteil hat man hierfür mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessig versucht. Das Calciumsalz wurde deshalb ebenfalls in diesem Reagens

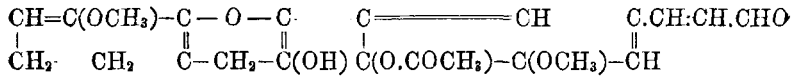
¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie.

gelöst und dann das Ganze auf etwa 50° erwärmt. Danach wurde mit viel Wasser verdünnt und mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt. Der Niederschlag enthielt 2.2% Cl, ein Zeichen, daß wahrscheinlich ein solches Oxyd-Sauerstoffatom in der Säure vorhanden ist und der Oxydring teilweise durch das Reagens gesprengt worden war.

In Mitteilung I. stellte ich die Hypothese auf, daß das Lignin nach dem Flavon-Typus gebaut sei und demnach einen 5-gliedrigen Pyron-Ring enthalte, der zwei Kerne, und zwar einen Coniferylaldehyd- und einen von hydroaromatischem Bau, miteinander verbindet:



Diese Formel, bei deren Aufstellung ich mich auf die Tatsache stützte, daß die α -Lignosulfonsäure gefärbt ist, muß jedoch nunmehr mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Oxydation mit H_2O_2 und der Acetylierung in die folgende umgeändert werden, welche ebenso wie die frühere einen aromatischen und einen hydroaromatischen Kern mit einem Flavonring kombiniert enthält:

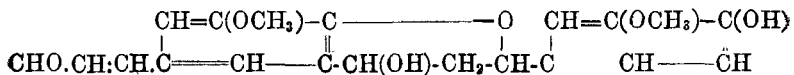


Eine Variante dieser Formel wäre, daß die CH_2 -Gruppe nicht im Flavonring, sondern zwischen diesem und dem Coniferylkomplex liegt. Der Ring würde dann ein Cumaron- oder Furanring sein.

Die α -Lignosulfonsäure ist, soweit dies wegen der Farbe beobachtet werden konnte, optisch inaktiv.

Beide Formelschemata genügen allen bisher bekannten Tatsachen. Das bei der trocknen Destillation entstehende Guajacol kann aus dem hydroaromatischen Komplex in der Weise hervorgehen, daß 2 Wasserstoff-Atome ihren Platz ändern. Das weiter oben konstatierte doppelte Mol.-Gew. der Säure läßt sich mit dem Vorhandensein einer Doppelbindung im hydroaromatischen Kern erklären. In der Literatur finden sich Andeutungen vor, daß Bernsteinsäure bei der Oxydation entstehen soll, aber diese Beobachtungen sind noch sehr unsicher.

Selbstverständlich könnte man sich auch denken, daß 2 Mol. Coniferylaldehyd sich zu 1 Mol. Lignin zusammengeslossen haben, wobei sich nur 2 Wasserstoff-Atome verschoben haben müßten:



Auch hier wäre eine Variante in dem Sinne möglich, daß man die CH_2 -Gruppe außerhalb des Ringes zwischen diesem und dem Guajacolring verlegt.

Diese Auffassung hätte den Vorteil, daß ein solcher Ring bereits durch Kostanecki und Freudenberg¹⁾ in ihren klassischen Untersuchungen über Gerbstoffe, speziell das Gambir-Catechin, in Naturstoffen nachgewiesen worden ist, namentlich durch die meisterhafte Synthese des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy- α, γ -diphenyl-propans und die Darstellung derselben Verbindung aus dem Gambir-Catechin. Gegen diese Auffassung kann jedoch angeführt werden, daß das Catechin optisch-aktiv und farblos ist. Außerdem wäre schwierig zu verstehen, wie diese Formel verdoppelt werden kann, wenn man nicht einfach annehmen wollte, daß die Moleküle nur fest miteinander assoziiert sind.

Die Frage dürfte nur entschieden werden können durch eine direkte Synthese des Lignins aus dem Coniferylaldehyd; bei Gelegenheit werde ich einen solchen Versuch ausführen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

52. Peter Klason:

Über das Lignin, wie es im Holz selbst vorkommt.

(Eingegangen am 24. Dezember 1921.)

Nach einer Untersuchung von Fagerlind und mir²⁾ lassen sich durch eine lange Reihe von Auskochungen von Fichtenholz alternierend mit Wasser und Alkohol etwa 12 % vom Gewicht des Holzes herauslösen. Bei diesen Operationen hatten wir das Lösungsmittel schwach mit Essigsäure angesäuert, vor allem um die Einwirkung von Alkali aus dem Glas zu verhindern. Prof. S. Schmidt-Nielsen hat mir jedoch mitgeteilt, daß nach seinen Versuchen der Lösungsvorgang hier in der Hauptsache ein Invertierungsprozeß ist. Fagerlind und ich hatten damals, außer Kohlehydraten, zu etwa 2 % vom Gewicht des Holzes ein Harz erhalten. Nachdem aus diesem die Coniferenharze durch Petroläther entfernt waren, konnte es in einen in Chloroform löslichen Teil und einen in Alkohol und Eisessig löslichen Teil zer-

Der letztere machte etwa 1 % vom Gewicht des Holzes aus. Die Elementaranalyse der im Vakuum bei 50° getrockneten Substanz hatte $\text{C} = 59.97\%$ und $\text{H} = 5.66\%$ ergeben.

¹⁾ B. 53, 1416 [1920].

²⁾ Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker, Heft 2.