

valenzen) entscheidend mit. Wie in VII auseinandergesetzt ist, können diese aber erst dann die Größenordnung von Hauptvalenzen annehmen und damit Festigkeit, Schwerlöslichkeit und Zähigkeit des ganzen Gebildes herbeiführen, wenn die Hauptvalenz-Ketten selbst genügend lang sind. Erst bei Ketten von 100—200 Å aufwärts können Kräfte von der Größenordnung 5000 bis 50000 Cal auftreten, die die mechanischen Eigenschaften, sowie die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit dieser Körperklasse hervorrufen⁵²⁾. Aus diesem sehr einfachen und prinzipiellen Grunde halten wir die Annahmen, daß kleine Hauptvalenz-Bausteine, die miteinander durch Assoziationskräfte verbunden sind, diese Körperklasse aufbauen, für unzutreffend. Es sei auch darauf hingewiesen, daß wir vielfach schon ähnliche Verbindungen, wie sie heute als „Mikro-Bausteine“ angenommen werden, in reinem Zustande kennen, z. B. Glucose-anhydride, ringförmige Gebilde aus Amino-säuren usw. Sie zeigen durchaus die zu erwartende, verhältnismäßig geringe Assoziationskraft. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ihnen nahestehende isomere Verbindungen sich so ganz anders verhalten sollen. Solche Verbindungen sind ebenso unmöglich wie ein dem normalen gasförmigen Butan isomeres Butan von sehr hohem Schmelz- und Siedepunkt.

Wir möchten vielmehr glauben, daß das genaue Studium der Hauptvalenz-Ketten und ihrer räumlichen Anordnung, sowie die Kenntnis der sie verknüpfenden Micellarkräfte uns lehren wird, die große Mannigfaltigkeit von Eigenschaften zu verstehen und zu beherrschen, welche die Gruppe dieser Naturstoffe aufweist.

96. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, VII.: Über die β -Lignosulfonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Die β -Lignosulfonsäure unterscheidet sich von der α -Säure hauptsächlich dadurch, daß sie in saurer Lösung nicht von β -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt wird. Auch gibt sie kein unlösliches basisches Bariumsalz. In Mitteilung I¹⁾ habe ich angegeben, daß bei vollständiger Herauslösung des Lignins aus dem Holz durch schweflige Säure sich 70% des Lignins in der Ablauge als α -Lignosulfonsäure finden. Ich habe diesen Versuch jetzt wiederholt und dabei 67% erhalten. Hierbei ist der Lignin-Gehalt des Holzes zu 27% angenommen. Das β -Lignin dürfte demnach rund 30% des Gesamt-Lignins ausmachen.

Die β -Lignosulfonsäure kann in folgender Weise dargestellt werden. Nachdem die α -Säure aus der Abfall-Lauge vollständig entfernt ist, wird die β -Säure durch Bleissig als ein fast weißer, amorpher Niederschlag gefällt.

3 l Abfall-Lauge wurden vollständig mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Diese Fällung wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß die lauwarmer Lösung allmählich mit einer warmen Lösung von 80 g des Hydrochlorids versetzt wird. Das

⁵²⁾ Die verhältnismäßig leichte Löslichkeit selbst der höchsten Fettsäuren zeigt z. B., daß bei ihnen die Micellarkräfte noch relativ schwach sind. Verwendet man die Zahl 700 Cal pro CH_2 -Gruppe für eine Abschätzung, so hat eine Fettsäure von 20 C-Atomen eine „Kohäsion“ von 14000 Cal. gegenüber 72000 Cal einer wirklichen C-C-Bindung.

¹⁾ B. 53, 1864 [1920].

Naphthylamin-Salz wird hierbei als eine plastische Masse erhalten. Die Mutterlauge wird dann bei ca. 50° bis auf etwa 1 l eingengt, wobei sich nochmals bedeutende Mengen des Salzes abscheiden. Man fährt dann mit dem Zusetzen von kleinen Mengen Naphthylamin-Hydrochlorid fort, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die abfiltrierte Lösung wird nun wieder verdünnt und mit Bleiessig ausgefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abgetrennte Lösung im Vakuum konzentriert. Bei erneutem Zusatz von Naphthylamin-Lösung erhält man meist noch etwas α -Salz. Das Volumen der Lösung betrug schließlich 120 ccm.

Die Lösung wird nun mit Barythydrat im Überschuß versetzt und das dadurch freigemachte Naphthylamin mit Äther extrahiert. Aus der Lösung wird das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt.

Ich habe früher²⁾ als möglich hervorgehoben, daß das Lignin nicht nur den Komplex $R \cdot CH : CH \cdot CHO$, sondern auch den entsprechenden Alkohol $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ enthält, der wahrscheinlich unter gewissen Umständen durch Oxydation in den Aldehyd übergeführt werden könnte. Um diese Annahme zu prüfen, wurden 50 ccm mit 2 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd, und 0.2 ccm Eisenchlorid-Lösung versetzt. Nach 12 Stdn. war das Peroxyd verschwunden. Die Lösung wurde nun mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid versetzt. Es entstand sogleich ein gelber Niederschlag mit genau denselben Eigenschaften wie das Naphthylamin-Salz der α -Säure. Das Produkt enthielt aber nur die Hälfte von dem Gehalt der α -Säure an Methoxyl; d. h. der organische Komplex der auf diese Weise gewonnenen Sulfonsäure besaß die Formel $C_{19}H_{18}O_6$ statt $C_{20}H_{20}O_6$.

$C_{19}H_{18}O_6 + H_2SO_3 + C_{10}H_7N \rightarrow H_2O$. Ber. C 63.38, H 4.92, S 5.83, N 2.55, CH_3O 5.6.
Gef. „ 62.92, „ 4.70, „ 5.85, „ 2.32, „ 5.5.

Die β -Lignosulfonsäure selbst enthält demnach wahrscheinlich eine Kombination von Coniferylaldehyd und Coniferylalkohol von dem Typus $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot R$ und der Formel $C_{19}H_{18}O_6$. Die einer solchen Verbindung entsprechende Hydro-sulfonsäure kann kein inneres Naphthylamin-Salz bilden.

Es liegt auf der Hand, daß die Endlauge noch andere Verbindungen enthalten kann. Ich habe früher³⁾ ein Naphthylamin-Salz der β -Säure von der Formel $C_{19}H_{18}O_7 + H_2SO_3 + 2C_{10}H_7 \cdot NH_2$ beschrieben. Es schien als ob hier ein Carboxyl vorhanden war. Bei der Behandlung des Salzes mit Alkali konnte ich jedoch keine nicht-flüchtige Carbonsäure erhalten. Es erscheint mir daher wahrscheinlicher, daß hier ein Salz von der Formel $C_{19}H_{18}O_6 + H_2SO_3 + 2C_{10}H_7 \cdot NH_2 + H_2O$ vorliegt, also eine Di- β -naphthylamin-Verbindung der oben erwähnten β -Lignosulfonsäure. Da der Wasserstoffgehalt der beiden Verbindungen sich nur um 0.21% unterscheidet, kann die Analyse allein diese Frage nicht entscheiden. Ich werde demnächst den Sachverhalt näher untersuchen.

Nach Kullgren⁴⁾ verläuft das Kochen des Holzes mit Natronlauge in zwei Stufen: In der ersten, bis etwa 130°, wird ca. $\frac{1}{3}$ des Lignins aufgelöst; es tritt dann ein Stillstand ein bis 150°, worauf die Auflösung aufs neue beginnt. Wahrscheinlich ist der leichter auflösbare Anteil das β -Lignin, das zu etwa 30% im Lignin vorhanden ist.

²⁾ B. 53, 706 [1920].

³⁾ B. 56, 300 [1923].

⁴⁾ Ingeniör-vetenskaps Akademiens Handlingar Nr. 65 [1927].