

179. E. Wedekind und J. R. Katz:**Zur Erkenntnis des Lignins, I. Mitteil.: Chemische und physikalische Untersuchungen der Phenol-Lignine¹⁾.**

(Eingegangen am 28. Februar 1929.)

Der langsame Fortschritt in der Erkenntnis des Lignins ist auf verschiedene Umstände zurückzuführen; zunächst hat die Schwierigkeit, einheitliche Präparate zu gewinnen und das Fehlen jeder Krystallisationsfähigkeit viele Chemiker von der Bearbeitung dieses Gebietes abgeschreckt. Dann ist die Unlöslichkeit der Liguine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht nur für die Reinigung sehr hinderlich, sondern auch für die Ermittlung der Molgewichte. Allerdings hat man einige Lignin-Sorten aufgefunden, welche eine gewisse Löslichkeit besitzen; mit diesen sind auch Molgewichts-Bestimmungen ausgeführt worden. W. Fuchs stellt die neuerdings bis zu dem Erscheinen seines Buches (Die Chemie des Lignins, Berlin 1926) veröffentlichten Ergebnisse tabellarisch zusammen und schließt (S. 178) auf ein Molgewicht von 800; es sei weiter auf die inzwischen erschienenen Untersuchungen von E. Hägglund²⁾ hingewiesen, der aus kryoskopischen Bestimmungen von Alkohol-Lignin in Eisessig den Schluß zieht, daß dem Lignin ein Grundmolgewicht von 400 zukommt. C. Dorée und E. Barton-Wright³⁾ haben einen neuen Typus von Alkali-Lignin mit dem Namen Meta-lignin dargestellt, das in den verschiedenen organischen Solvenzien löslich ist und in Eisessig bzw. Naphthalin zu dem Durchschnittswert von 340 führte. Diese Zahlen erscheinen zwar ziemlich verheißungsvoll, leider ist aber das Meta-Lignin ebenso wie das von Friedrich⁴⁾ gewonnene sogenannte Primär-lignin, das später in „lösliches Lignin“ umgetauft⁵⁾ wurde, nicht leicht reproduzierbar und deshalb für Untersuchungen auf breiterer Grundlage nicht geeignet.

Viel günstiger scheinen die Verhältnisse bei einfachen Acyl-Derivaten des Phenol-Lignins zu liegen, mit denen sich der eine von uns seit einiger Zeit beschäftigt hat. Die Acetylierung der einfachen Phenol-Lignine⁶⁾ verläuft nämlich überraschend glatt und führt unter wechselnden Versuchsbedingungen (z. B. niedrige oder höhere Temperatur) stets zu Verbindungen von derselben analytischen Zusammensetzung⁷⁾. Das einfache Acetylphenol-Lignin besitzt einige Eigenschaften, die zu weiterer Untersuchung einladen. Zunächst ist es von dem Ausgangsmaterial in auffallender Weise verschieden durch eine verhältnismäßig große Löslichkeit in einer ganzen Reihe von organischen Lösungsmitteln. Es ist bei Zimmer-Temperatur leicht löslich in Aceton, Chloroform, Bromoform, Eisessig, Essigester und Dioxan; außerdem löst es sich völlig in geschmolzenem Phenol, Naphthalin und Campher. In Alkohol löst es sich in der Wärme, allerdings nur in geringen

¹⁾ Für den chemischen Teil ist der erstgenannte Verfasser verantwortlich, für die Röntgen-Spektrographie und die Spreitungsmethode der zweitgenannte Verfasser. Ausführliche Mitteilungen erfolgen getrennt in anderen Zeitschriften.

²⁾ Cellulose-Chem. 8, 69 [1927]. ³⁾ Biochem. Journ. 21, 290 [1927].

⁴⁾ Monatsh. Chem. 46, 31 [1925].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 168, 50 [1927].

⁶⁾ vergl. die ausführliche Untersuchung von Hillmer, Cellulose-Chem. 6, 169 ff. [1925].

⁷⁾ Die diesbezüglichen Versuche, Analysen, Messungen usw. hat Hr. K. Storch im Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule, Hann.-Münden ausgeführt.

Mengen. Im Gegensatz dazu ist der Ausgangsstoff, das Phenol-Lignin⁸⁾, nur löslich in Aceton und Alkohol und etwas in Eisessig. Die Löslichkeit des Acetyl-phenol-Lignins in den oben genannten Solvenzien findet sich wieder bei den Acetyl-Derivaten des Resorcin-Lignins und einigen Homologen, ebenso bei dem Methyl-phenol-Lignin, das zurzeit noch ausführlicher untersucht wird. Es ist weiter eigentümlich, daß das Acetyl-phenol-Lignin — im Gegensatz zu dem Phenol-Lignin — nur schwach hellgelb gefärbt ist, und daß es aus vorsichtig bereiteten heißen alkoholischen Lösungen beim Abkühlen scheinbar wie eine krystallinische Substanz wieder ausfällt. Allerdings zeigen diese Abscheidungen bei der röntgen-spektrographischen Untersuchung kein Krystallspektrum, gestatten aber doch eine weiter gehende Reinigung, als man sonst bei Lignin-Derivaten gewöhnt ist. Die oben erwähnte mannigfache Löslichkeit erlaubte zunächst, verschiedene Reihen von kryoskopischen Molegewicht-Bestimmungen durchzuführen: in Eisessig wurden auffallend niedrige Zahlen gefunden. Unter den von K. Hess⁹⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln (Ausschluß von Luft) ergaben sich bei Konzentrationen unter 0.5% Molegewichte von 250—270, die mit steigender Konzentration stark anstiegen. Alterungs-Erscheinungen, wie sie Hess bei seinen Molegewicht-Bestimmungen von Acetyl-cellulose in Eisessig beobachtet hat, blieben aus. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (absoluter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit) gelangten wir in Phenol als Lösungsmittel zu einem Mindest-Molegewicht von 1800, ein Wert, der sich zunächst auch in geschmolzenem Naphthalin ergab. Ein etwas anderes Gesicht gewannen diese Messungen, als kryoskopische Bestimmungen in reinem Bromoform durchgeführt wurden, die jede Gefrierpunkts-Erniedrigung vermissen ließen. Diese Beobachtung ließ vermuten, daß wenigstens in diesen Lösungsmitteln das Acetyl-phenol-Lignin kolloid gelöst ist. Eine Bestätigung für diese Auffassung ergab sich aus Ultrafiltrationen mit Hilfe von Cellafiltern. Dabei zeigte sich, daß nicht nur in Bromoform bzw. in dem bei diesem Versuche aus naheliegenden Gründen herangezogenen Chloroform ausgesprochener Kolloidzustand herrscht, sondern auch in Eisessig, ebenso in Aceton und endlich in Alkohol. Auf den Widerspruch gegenüber den oben erwähnten kryoskopischen Messungen in Eisessig und seine vermutliche Ursache soll hier nicht weiter eingegangen werden. Sicher ist nur, daß man mit osmotischen Messungen auf diesem Gebiete nicht weiter kommt, und daß derartige Lignin-Abkömmlinge selbst in organischen Lösungsmitteln überwiegend kolloid gelöst sind. Deshalb bedürfen wohl auch die oben erwähnten positiven Ergebnisse anderer Forscher einer Nachprüfung.

Es erschien somit wichtiger, das Acetyl-phenol-Lignin zu einer mehr chemischen Untersuchung zu verwerthen, besonders mit dem vorläufigen Ziel, das zahlenmäßige Verhältnis der Komponenten im Phenol-Lignin zu bestimmen und daraus eventuell weitere Schlüsse auf die Zusammensetzung des Grundkörpers zu ziehen. Hierfür war es zunächst erforderlich, für das Acetyl-phenol-Lignin und damit für das Phenol-Lignin selbst zu einer empirischen Formel zu gelangen; als kleinste mögliche Formel für das Acetyl-

⁸⁾ Ausgangsmaterial für das Phenol-Lignin war meistens Fichtenholz.

⁹⁾ A. 448, 99 ff. [1926], 450, 59 [1926], 455, 81 [1927].

¹⁰⁾ Die endgültigen Messungen wurden im Originalapparat von K. Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt, dem für sein Entgegenkommen auch an dieser Stelle gedankt sei.

Derivat ergibt sich aus den Analysen die Formel $C_{19}H_{20}O_6$. Eine solche Verbindung enthält eine Methoxyl- und zwei Acetylgruppen. Die ursprünglich freien und gebundenen Hydroxyle stehen somit im Verhältnis 2:1. Vermutlich spielt sich die Kondensation zwischen dem nativen Lignin und dem Phenol in der Weise ab, daß auf einen Molekularkomplex $C_9H_{10}O_3$ 1 Mol. Phenol einwirkt, dessen Hydroxyl frei bleibt und durch Acetylierung nachweisbar ist. Ist nun der aus obiger Formel abzuleitende entmethylierte Körper als das einfachste Lignin-Gerüst anzusehen? Eine Verbindung von derartig niedrigem Molgewicht (166) läßt sich nun mit keiner der in der Literatur angegebenen Konstitutionsformeln vereinbaren, ebensowenig mit den analytischen Befunden. Auch ist bisher mit weniger als zwei Methoxylgruppen im einfachsten Lignin nicht gerechnet worden. Verdoppelt man aber die obige Formel für Acetyl-phenol-Lignin auf $C_{38}H_{40}O_{12}$ (Molgewicht 688), so gelangt man bei der Rückwärtsrechnung nach Abzug von zwei Methoxylen, 4 Acetylen und 2 Phenolen für das einfachste Lignin-Gerüst zu der Formel $C_{16}H_{16}O_6$ (Molgew. 332). Danach würden sich bei der Bildung der Phenol-Lignine 2 Phenol-Moleküle mit 1 Molekül nativen Lignins verbinden. Für das Acetyl-phenol-Lignin selbst gelangt man einstweilen zu folgender aufgelösten Formel:



Entsprechend ergibt sich für das Acetyl-resorcin-Lignin die aufgelöste Formel: $C_{16}H_{14}O_4(OCH_3)_2(CH_3.CO)_2[C_6H_3(O.CO.CH_3)_2]_2$.

Die durchschnittlichen Analysen-Resultate stimmen mit den abgeleiteten Formeln so gut überein, wie man es von einer amorphen Verbindung erwarten kann. Das acetyl-freie Phenol-Lignin führt zu einer etwas abweichenden Summenformel; die vermutlichen Gründe für diese Diskrepanz sollen erst später erörtert werden. Für die Lignin-Grundsubstanz sind in neuester Zeit mehrfach empirische Formeln veröffentlicht worden; so gibt Friedrich¹¹⁾ für gereinigtes Fichtenholz-Lignin die Formel $C_{33}H_{36}O_{12}$ an, während Hägglund¹²⁾ aus verschiedenen Alkohol-Ligninen die Formel $C_{22}H_{20}O_{7/8}$ ableitet. Jonas¹³⁾ kommt für das entacetylierte native Lignin durch rein theoretische Überlegung zu der Formel $C_{20}H_{24}O_7$. Endlich bezeichnen Powell und Whittaker¹⁴⁾ einen Stoff mit der Bruttoformel $C_{41}H_{40}O_{16}$, das sog. Lignol, als die methoxyl-freie Grundsubstanz aller Lignine. Trotz ziemlicher Abweichungen im einzelnen läßt sich erkennen, daß den verschiedenen Ligninen ein methoxyl-haltiger Körper zugrunde liegen muß, in dem auf 100 Atome C 110 Atome H und 35 Atome O kommen. Eliminiert man den Methoxyl-Gehalt, so hat man für diese einfachste Grundsubstanz das Atomverhältnis 110 C : 100 H : 39 O. Jedenfalls scheidet nach den angegebenen Atomverhältnissen ein rein aliphatischer Charakter für das Lignin vollkommen aus. Es kann sich nur noch darum handeln, ob die in dem Grundkörper enthaltenen Ringsysteme rein aromatischen Charakter haben oder hydro-aromatisch sind. In letzterem Falle muß der ungesättigte Charakter des Lignins experimentell zutage treten. Hierfür spricht schon das Verhalten gegen Brom und Jod¹⁵⁾. Tatsächlich glaubt

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **176**, 134 [1928].

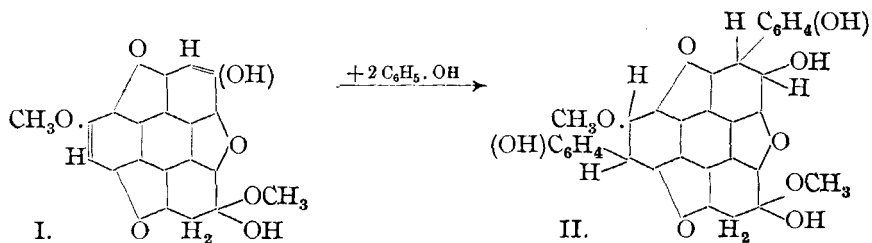
¹²⁾ Cellulose-Chem. **9**, 50 [1928].

¹³⁾ Papierfabrikant **26**, 221 [1928].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 357 [1924], **127**, 132 [1925].

¹⁵⁾ vergl. Wedekind und Garre, Ztschr. angew. Chem. **41**, 107 [1928].

neuerdings Fuchs¹⁶⁾ experimentell nachgewiesen zu haben, daß im Lignin mindestens ein Tetrahydro-benzol-Ring vorkommt. Vorläufig scheint die von Jonas aufgestellte Formel für die Konstitution des Grund-Lignins brauchbar zu sein; danach läge eine Kombination von zwei Cyclohexan-Ringen mit drei hydrierten Furan- und zwei Cyclohexen-Ringen vor. Besonders die eine nachstehend wiedergegebene Formel von Jonas (I) hat zunächst den Vorzug, den Reaktionsmechanismus zwischen Lignin und Phenol verständlich zu machen, nämlich als Anlagerung der Phenol-Moleküle an die bestehenden Doppelbindungen des Lignins. Eine andere Stelle des Moleküls kann auch nicht in Betracht kommen. W. Schrauth und K. Quasebarth¹⁷⁾ haben bereits vor längerer Zeit auf Grund einer ähnlichen Annahme die Einwirkungen von Phenol auf ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe studiert; sie konnten zeigen, daß das *p*-ständige Wasserstoffatom und der Phenolrest, der Erwartung entsprechend, an die Kohlenstoff-Doppelbindung addiert wird¹⁸⁾.



Besonders wichtig ist, daß das festgestellte stöchiometrische Verhältnis von Phenol zu Lignin mit der Formel von Jonas (II) im Einklang steht, ebenso mit den von uns gefundenen analytischen Daten. Da alle Lignine, so auch die Phenol-Lignine, kolloiden Charakter haben, so reiht sich das Problem der hier anzunehmenden Polymerisation ein in den Untersuchungskreis der jetzt so vielfach studierten hochpolymeren Stoffe.

Es war deswegen von Interesse, zu versuchen, die modernen Hilfsmittel der Röntgen-Spektrographie und der Spreitung zu monomolekularen Schichten, welche bei anderen hochpolymeren Stoffen zu wichtigen Ergebnissen geführt haben, auf die besprochenen Lignin-Derivate anzuwenden. Nachdem schon früher vorläufig festgestellt war, daß auch die Phenol-Lignine kein Krystallspektrum aufweisen, d. h. auch bei der Röntgen-Untersuchung sich als amorph zu erweisen schienen, hat der eine von uns (J. R. Katz) eine eingehende Untersuchung nach genannter Richtung vorgenommen. Danach findet man meistens nur einen Ring, der wie ein amorpher Ring aussieht, nur etwas breiter und undeutlicher, etwa wie der Hauptring der amorphen Kohle. Acetyl-phenol-Lignin und Acetyl-resorcin-Lignin haben Ringe, deren Identitätsperiode ungefähr 4 Å.-E. beträgt, eine Zahl, die mit der Dicke eines Naphthalin- bzw. konjugierten Systems von Benzolkernen annähernd übereinstimmt. Außerdem wurde Willstätter-Lignin untersucht. Dieses zeigt zwei Ringe: der innere, viel kleinere Ring

¹⁶⁾ Fuchs, B. **61**, 2197 [1928]; Brennstoff-Chem. **9**, 363 [1928].

¹⁷⁾ B. **57**, 854 [1924].

¹⁸⁾ Diese Anschauung möchten wir als vorläufige Arbeits-Hypothese weiter ausbauen.

ist durch seine Unschärfe etwas schwierig genau zu vermessen; bemerkenswerterweise findet sich derselbe bei dem Phenol-Lignin nicht wieder. Willstätter-Lignin, das aus radial und tangential geschnittenen Holzlamellen hergestellt war, hat keinen irgendwie auffälligen Richtungseffekt (etwa Spaltung des „amorphen Ringes“ oder Intensitätsmaxima); aber eine ganz kleine Asymmetrie liegt vor, und wir möchten diese Tatsache erwähnen. Aber es läßt sich eine stärkere Anisotropie des Lignins in der Faserrichtung röntgen-spektrographisch nicht nachweisen. Irgendwelche Anzeichen von Krystallinität konnten — wie gesagt — auch an dem Diagramm der Phenol-Lignine nicht erkannt werden. Die Identitätsperioden d der „amorphen Ringe“ nach Braggs Formel berechnet, waren die folgenden:

Lignin nach Willstätter $d = 3.8 \text{ \AA.-E.}$

Acetyl-phenol-Lignin $d = 4.2 \text{ \AA.-E.}$

Die röntgenographischen Untersuchungen verschiedener Holzarten ergaben auch uns bei Tannen-, Eichen-, Linden-, Mahagoni-, Teak- und Buchenholz eigentlich nur das Faserdiagramm der Cellulose. Die schwachen Interferenzen der anderen Bestandteile sind kaum oder gar nicht zu erkennen.

Die oben erwähnte bemerkenswerte Löslichkeit von Acetyl-phenol-Lignin und Acetyl-resorcin-Lignin (dem sich neuerdings das noch näher zu untersuchende Methyl-phenol-Lignin angeschlossen hat) in Chloroform, Benzol usw. ermöglichte die von J. R. Katz und P. J. P. Samwel¹⁹⁾ angewandte Methode der Ausbreitung hochmolekularer Substanzen in monomolekular dicker Schicht auf Wasser²⁰⁾ auf diese Lignin-Derivate anzuwenden. Legt man die oben genannte, kleinste empirische Formel zugrunde, so ergibt sich Folgendes: für die Oberfläche pro ein Mol und für die Dicke der monomolekularen Schicht auf Wasser sind die entsprechenden Zahlen aus nachstehender Tabelle zu ersehen:

Substanz ²¹⁾	Formel	Oberfläche \AA.-E.^2 pro Mol.	Dicke in \AA.-E.	spez. Gew.
Methyl-phenol-Lignin	$C_{38}H_{40}O_9$	82.5	10.1	1.223
Acetyl-phenol-Lignin	$C_{38}H_{40}O_{12}$	83.7	11.4	1.19 ²²⁾
Acetyl-resorcin-Lignin	$C_{42}H_{46}O_{16}$	100.8	10.2	1.308

In der Annahme, daß die Moleküle in einer homogenen unimolekularen Schicht in dichtester Packung liegen, folgt daraus, daß diese Phenol-Lignin-Derivate große scheibenförmige Moleküle haben; entweder liegen diese Scheibchen flach auf der Wasser-Oberfläche, sind dann aber merkwürdig



Fig. 1.



Fig. 2.

dick für ein kondensiertes Ringsystem (vergl. Fig. 1), oder die Scheibchen liegen wie Dachziegel übereinander (vergl. Fig. 2).

¹⁹⁾ vergl. vorläuf. Mitteilung in Naturwiss. 16, 592 [1928].

²⁰⁾ siehe auch Sheppard und Keenan, Nature 121, 983 [1928].

²¹⁾ Die Spreitung weiterer Lignin-Derivate ist in Bearbeitung (J. R. Katz und P. J. P. Samwel).

²²⁾ Das spez. Gew. des Acetyl-phenol-Lignins ist sehr schwer genau zu bestimmen, da sich die Substanz schlecht benetzt.

Sehr wahrscheinlich ist es jedenfalls, daß ein Makro-molekül im Sinne von Staudinger vorliegt, das die Form einer großen Scheibe hat. Das würde auch ganz gut zu den Formeln von Schrauth und Jonas passen, welche nicht die Annahme einer linearen, sondern einer flächenhaften Ausdehnung nahelegen. Das würde unter Heranziehung der oben geschilderten Ergebnisse der Röntgen-Untersuchung unter gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Natur des Lignins einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den beiden Hauptkomponenten des Holzes bedeuten; während das Cellulose-Molekül höchstwahrscheinlich lineare Ausdehnung aufweist, wäre das Lignin-Molekül eher flächenartig aufgebaut.

Nachdem jetzt kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, daß Cellulose und Lignin im Holz nicht chemisch miteinander verbunden, sondern räumlich getrennt sind — die Pflanzen-Physiologen betrachten das Lignin als die Substanz der Mittellamelle —, kann man das Lignin als die Kittsubstanz ansehen, welche die Gerüst-Cellulose starr und fest macht. Es ist also das Lignin nicht etwa der Knochensubstanz der Wirbeltiere zu vergleichen, sondern eher dem Mörtel, der einen Bau verfestigt.

Hann.-Münden, Chem. Institut d. Forstl. Hochschule. — Amsterdam, Chem. Institut d. Universität.

180. Gunther Lock: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien, II. Mitteilung: Aromatische Oxy-aldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 6. März 1929.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Alkalien untersucht und gefunden, daß die Reaktion unter Bildung von Salicylsäure und Wasserstoff quantitativ nach folgender Gleichung erfolgt: $C_6H_4(OK).CHO + HOK = C_6H_4(OK).COOK + H_2$, ohne daß dieser Reaktion eine Disproportionierung des Aldehydes in Alkohol und Säure vorhergeht.

In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von Ätzkali auf andere Oxy-aldehyde studiert. *m*- und *p*-Oxy-benzaldehyd verhalten sich bei der Schmelze mit Ätzkali ähnlich dem Salicylaldehyd²⁾, geben also ebenfalls fast quantitative Ausbeuten an Oxy-benzoesäure und Wasserstoff. Ein Unterschied liegt nur in der Einwirkungs-Temperatur des Ätzkalis auf das *meta*-Derivat. Während nämlich bei *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyd schon unter 110° merkliche Wasserstoff-Entwicklung eintritt, beginnt *m*-Oxy-benzaldehyd erst gegen 190° zu reagieren, was um so mehr auffallen muß, als auch Dioxy-benzaldehyde, wie Protocatechualdehyd und dessen 3-Methyläther, das Vanillin, mit Ätzkali schon bei 110° Wasserstoff entwickeln. Außerdem wurde beobachtet, daß die beim Zusammenbringen mit pulverisiertem Ätzkali auftretende Gelbfärbung ohne äußere Erwärmung nach und nach verschwindet und das Gemenge vollständig farblos wird. Die Ursache dieser

²³⁾ Benzol- und Naphthalin-Derivate haben eine Scheibchen-Dicke von 3,0—3,6 Å.-E. (nach dem Flüssigkeits-Diagramm). ¹⁾ B. 61, 2234 [1928].

²⁾ Tiemann und Ludwig, B. 15, 2047 [1882]; Bücking, B. 9, 529 [1876]; Raikow und Raschtanow, Österr. Chem.-Ztg. 5, 169 [1902]; C. 1902, I 1212.