

sieren aus etwa 15 Tln. heißem absol. Alkohol in kleinen, viereckig begrenzten Täfelchen erhalten.

Die — wegen der geringen Menge verfügbarer Substanz vorläufigen — Bestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

0.0617 g Sbst.: 0.1040 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>Cl (366.68). Ber. C 45.84, H 5.22. Gef. C 45.97, H 5.44.

Drehung (in Chloroform):

$$[\alpha]_D^{25} = -0.15^\circ \times 2.1906 / 0.0584 \times 1.48 \times 0.5 = -7.6^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 142–143°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze langsam, aber stark. Das Chlor ihres Moleküls ist sehr reaktions-träge. Durch Erhitzen mit starker Salpetersäure und Silbernitrat (auf 95°) wird es nur allmählich abgespalten.

Ein Di-[tetracetyl-β-d-mannose-6]-sulfid (VII) erhält man aus der neuen Tetracetyl-mannose durch ganz die gleiche Reaktion, durch die Freudenberg<sup>11)</sup> aus der Di-aceton-mannose das Di-aceton-mannose-1-chlorhydrin erhalten hat, ein Beweis dafür, daß in unserem Fall nicht das 1-Hydroxyl, sondern das 6-Hydroxyl unbesetzt ist. Die Substanz wird aus absol. Alkohol leicht krystallin erhalten, in sechseckig begrenzten Täfelchen.

Die vorläufige Untersuchung ergab die folgenden Resultate:

0.0652 g Sbst.: 0.1096 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>21</sub>S (742.37). Ber. C 45.3, H 5.2. Gef. C 45.8, H 5.5.

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{25} = -0.93^\circ \times 1.6677 / 0.0634 \times 1.48 \times 0.5 = -33.1^\circ.$$

Die Substanz ist chlor-frei und schwefel-haltig. Sie schmilzt bei 173–175°, korr.

## 241. Karl Freudenberg, Walter Belz und Christian Niemann: Die aromatische Natur des Lignins (10. Mitteilung über Lignin und Cellulose<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. April 1929.)

### I. Einleitung.

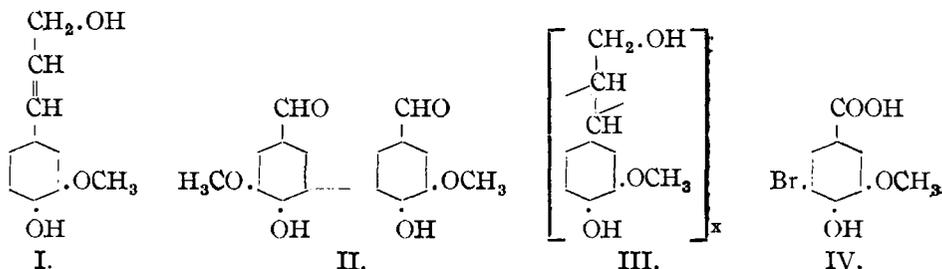
Die Chemie des Lignins kennt eine einzige Reaktion, die Kalischmelze, die zu einem definierten Abbauprodukt führt. Aber die Ausbeute an der

<sup>11)</sup> B. 61, 1749 [1928].

<sup>1)</sup> 9. Mitt. B. 62, 383 [1929]. Die 8. Mitt. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wissensch., 19. Abh., 3. Dez. 1928) enthält einen vorläufigen Bericht über die vorliegende 10. Mitteilung. Zu der 9. Mitteilung sei wegen einer von Hrn. K. Hess (B. 62, 924 [1929]) aufgeworfenen Frage bemerkt, daß die Präparate von „Biosan-acetat“ genau nach der Vorschrift von K. Hess und H. Friese, A. 450, 50 [1926], dargestellt und mindestens 2-mal mit Methylalkohol ausgekocht waren. — Nach einer Umfällung mit Aceton und Wasser enthielt das Material 1% Acetyl zuviel. Hr. K. Hess, der diese Feststellung bestätigt, teilt mit, daß er jetzt nach Entfernung reduzierender Anteile ein reineres „Biosan-acetat“ gewinnen kann. Ich erblicke darin keine Widerlegung meiner an die Beobachtung geknüpften Auffassung. Dieses „Biosan-acetat“, nach seiner neuesten Vorschrift bereitet, besteht nach meiner Ansicht aus hochmolekularen Bruchstücken. Daß diese mikroskopisch sichtbar krystallisieren, obwohl die Zahl der Ketten-glieder voraussichtlich nicht übereinstimmt, ist eine sehr interessante Tatsache, die entsprechenden Erscheinungen an den Fettsäuren, Paraffinen, Polyoxymethylenen und Aluminiumhydroxyden (V. Kohlschütter, Vortrag Freiburg, 26. April 1929) an die Seite zu stellen ist.

hierbei entstehenden Protocatechusäure ist so gering — unter 10% —<sup>2)</sup>, daß die Frage offen bleibt, ob diese Säure unmittelbar vom Hauptbestandteil des Lignins stammt. Obendrein beweist ihre Bildung nicht, ob die Vorstufe, aus der sie entsteht, selbst aromatisch oder hydro-aromatisch ist. So ist sogar das Grundproblem der Lignin-Chemie noch ungelöst: ob diese Substanz ein Benzol-Abkömmling ist oder nicht.

Spuren von Vanillin, die bei der Verarbeitung von Holz, Lignin und Sulfit-Ablauge beobachtet werden, weisen darauf hin, daß eine dem Vanillin nahestehende Gruppierung vorhanden ist, aus der bei der Kalischmelze die Protocatechusäure entstehen kann. Der Methoxylgehalt des Lignins (bis zu 17%), diese einzige analytische Handhabe, stützt diese Vorstellung. Derartige Gedankengänge haben schon seit langem manche Lignin-Forscher, insbesondere P. Klason, zu der Auffassung geführt, daß das Lignin mit dem im Cambialsaft auftretenden Coniferylalkohol (I) oder seinem Aldehyd im Zusammenhang stehe.



Es ist wahrscheinlich, daß Reste derartiger Substanzen im Holz vorkommen. Dafür spricht das Sulfit-Ablaugen-Lacton von Br. Holmberg<sup>3)</sup>. Wichtig ist der Befund von R. O. Herzog und A. Hillmer<sup>4)</sup>, daß Lignin und Coniferylalkohol weitgehende optische Übereinstimmungen zeigen. Aber auch dieser Versuch gibt keine Auskunft, ob das Lignin ganz aus einem Vanillin-Komplex (V, S. 1561) besteht oder ob ein solcher nur beigemischt ist. Weiter unten wird gezeigt, daß im Lignin keine einfachen Polymerisationsprodukte des Coniferylalkohols oder -aldehyds vorliegen.

Diese Unsicherheit konnte einzelne Autoren dahin führen, den Zusammenhang des Lignins mit dem Vanillin zu bestreiten und den aromatischen Charakter überhaupt abzuspochen.

In der vorliegenden Untersuchung soll geprüft werden, ob und in welchem Umfange ein Benzolring vorliegt, und ob die Methoxylgruppe einem aromatischen oder aliphatischen System angehört.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung schied einstweilen die Sulfit-Ablauge aus, denn aus isoliertem Lignin ist sie schwer herstellbar, und bei der Bereitung aus Holz liegt die Möglichkeit vor, daß die begleitenden Kohlehydrate mit dem Lignin-Anteil reagieren. Verwendet wurde ein Lignin, das nach der früheren Vorschrift<sup>5)</sup> aus gemahlenem Fichtenholz durch ab-

<sup>2)</sup> 7. Mitteil.: B. **61**, 1760 [1928].

<sup>3)</sup> B. **54**, 2389 [1921].

<sup>4)</sup> B. **60**, 365 [1927]; Ztschr. physiol. Chem. **168**, 117 [1927].

<sup>5)</sup> 7. Mitteil.: B. **61**, 1760 [1928]. Da Lignin Alkohol und Äther mit großer Hartnäckigkeit absorbiert, werden die zur Methoxyl-Bestimmung gelangenden Präparate nicht mit diesen Flüssigkeiten in Berührung gebracht.

wechselnde Behandlung mit kochender 1-proz. Schwefelsäure und Kupferoxyd-Ammoniak erhalten wurde. Der Methoxygehalt erreicht 17%, der nachweisbare Gehalt an Methylendioxygruppen (Formaldehyd) beträgt bis zu 1.4%. Dieses Material ist nur durch eine hellere Farbe und den höheren Methoxygehalt vom Willstätter-Lignin unterschieden; von überkonzentrierter Salzsäure wird es bei 0° innerhalb einiger Stunden zwar dunkler gefärbt, aber in der Zusammensetzung nicht nennenswert verändert.

## 2. Die Einwirkung von Brom auf Lignin und einige Vergleichssubstanzen.

Daß Chlor und Brom lebhaft auf Lignin einwirken, ist längst bekannt. Es sollte festgestellt werden, ob Brom einfach addiert wird, oder ob auf jedes in das Lignin eintretende Bromatom eine äquivalente Menge Bromwasserstoff gebildet wird.

Mit Bromwasser allein ist ein geregelter Reaktions-Verlauf nicht festzustellen; der außerordentliche Brom-Verbrauch läßt auf Oxydations-Reaktionen schließen. Die Vermutung, daß hieran die Hydrolyse des Broms und Bildung von unterbromiger Säure schuld sei, führte uns zur Anwendung von Brom in überschüssiger Bromwasserstoffsäure, deren Oxydationswirkung geringer ist. Hierdurch unterscheiden sich diese Versuche von entsprechenden anderer Autoren.

1 g Lignin wurde mit der Lösung von 2 g Brom in 100 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure übergossen und bei genau 18° aufbewahrt. Nach 2, 24 und 48 Stdn. wurde in einer geschlossenen Apparatur unter Druck durch eine Glasfilterplatte filtriert, mit wäßriger Bromwasserstoffsäure gewaschen und das Brom jodometrisch zurücktitriert. Durch einen besonderen Versuch mit arseniger Säure wurde festgestellt, daß in dem ausgewaschenen bromierten Lignin kein freies, adsorbiertes Brom enthalten war. Außerdem wurde festgestellt, daß keine Substanz in Lösung gegangen war und die angewendete Bromwasserstoffsäure allein nicht auf Lignin einwirkt. Das Präparat wurde sorgfältig ausgewaschen, scharf getrocknet (65°, 1 mm, bis zu 20 Stdn.) und analysiert. Die Formaldehydgruppe wird durch diese Behandlung nicht nennenswert angegriffen. Das Ergebnis eines typischen Versuches ist in der Tabelle auf S. 1557 wiedergegeben. Hier finden sich außerdem Angaben über entsprechende Versuche an anderen Substanzen.

Für die Auswertung, die in Fig. I-IV (S. 1558) niedergelegt ist, genüge ein Beispiel (Nr. 1). Das angewendete Lignin enthält 16% Methoxyl — 7.3% CH<sub>2</sub> (Differenz von OCH<sub>3</sub> und OH); 19.4 g enthalten 1 Äquiv. = 31 g OCH<sub>3</sub> oder 14 g CH<sub>2</sub>. 1 g verbraucht innerhalb 2 Stdn. im ganzen 0.88 g Brom = 2.1 Atome je 1 Methoxyl (Fig. I, 1. Punkt der Kurve 3). Nach der Bromierung enthält das Produkt 24% Brom; lösliche Anteile werden bei der Bromierung nicht gebildet. 100 g des bromierten = 76 g des brom-freien Materials enthalten noch 9.4 g Methoxyl oder 4.3 g CH<sub>2</sub>; sie entsprechen nach dem Ansatz (100—7.3): 100 = (76—4.3): x einer Menge von 77.3 g ursprünglichen Lignins. Die 77.3 g haben 21 g Brom aufgenommen, 19.4 g haben 0.78 Atome Brom aufgenommen (1. Punkt der Kurve 2). 77.3 g des ursprünglichen Lignins enthalten noch 9.4 g OCH<sub>3</sub>, 19.4 g noch 23.6 g oder 0.76 Äquiv.; Verlust 0.24 Äquiv. CH<sub>3</sub> (1. Punkt der Kurve 1).

Das Methyl-lignin enthält in 211 g ein Äquivalent des ursprünglichen Methoxyls und dazu 1.2 Äquiv. hinzugesetzten Methyls.

Über das zum Vergleich herangezogene Dehydro-divanillin (II), den polymeren Coniferylalkohol (III) und die 5-Brom-vanillinsäure (IV) seien einige Bemerkungen eingeschaltet.

Nr.	Angewendetes Material		Dauer der Brom-Wirkung <sup>6)</sup> Std.	Gesamter Brom-Verbrauch		Nach der Bromierung Gehalt an			
	I g	% OCH <sub>3</sub>		g	Atome	Br	OCH <sub>3</sub>	%	Mol-Verlust.
1	Lignin .....	16	2	0.88	2.12	24.0	0.78	9.4	0.24
2	„ .....	16	24	1.06	2.57	29.8	1.01	8.6	0.25
3	„ .....	16	48	1.36	3.3	32.3	1.13	8.5	0.23
4	Methyl-lignin .....	32	2	0.45	1.19	16.5	0.53	25.0	0.16
5	„ .....	32	24	0.73	1.93	23.7	0.82	23.0	0.16
6	Dehydro-divanillin....	20.5	24	0	0	0	0	20.5	0
7	polymer. Coniferyl- alkohol .....	17.2	2	1.44	3.24	33.0	1.08	8.0	0.32
8	polymer. Coniferyl- alkohol .....	17.2	24	1.90	4.28	40.8	1.48	4.2	0.61
9	Brom-vanillinsäure ...	12.6	2	1.21	3.70	55.0	1.40	2.7	0.71
10	„ „ .....	12.6	24	1.89	5.80	66	2.82	1.85	0.73
11	Methyl-cellulose .....	34.8	20	0	0	0	0	32.0	0.21

Dehydro-divanillin (II)<sup>7)</sup>.

Vor der Reaktion wurde in verd. Alkali gelöst, mit Essigsäure gefällt und das amorph abgeschiedene Produkt gut ausgewaschen und getrocknet. Zu unserer Überraschung veränderte sich das Dehydro-divanillin unter den geschilderten Bromierungs-Bedingungen überhaupt nicht. Nach 24 Stdn. war kein Brom aufgenommen und der Methoxylgehalt unverändert.

## Polymerisierter Coniferylalkohol (III).

Das Präparat wurde aus dem krystallisierten Benzoat<sup>8)</sup> gewonnen. Abspaltung von Benzoesäure und Polymerisation werden gleichzeitig durch Alkali bewirkt. 1 g Benzoat wird mit 4 ccm 2-n. Natronlauge im Wasserstoff-Strom 10 Min. auf 100° erhitzt. Die Substanz wird mit Kohlendioxyd gefällt, mit verd. Säure und Wasser gewaschen. Sie bildet ein rötlichweißes, amorphes Pulver, das sich in Alkali leicht löst.

(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 66.7, H 6.7, OCH<sub>3</sub> 17.2. Gef. C 66.7, 67.3, H 6.7, 6.4, OCH<sub>3</sub> 17.0, 17.0.

Wenn das Alkali 1/2 Stde. einwirkt, sind nur noch 15.1% OCH<sub>3</sub> nachweisbar, nach 1 Stde. nur noch 12.3% OCH<sub>3</sub>.

Bei der Bromierung ergibt sich auch hier eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Lignin, der Reaktionsverlauf ist bei diesem jedoch langsamer. Selbst der bromierte polymere Coniferylalkohol ist in Alkali leicht löslich und damit vom Lignin und seinem Bromierungsprodukt grundsätzlich verschieden. Der Reaktionsverlauf zeigt übrigens, daß keinerlei Brom-Addition am polymeren Coniferylalkohol nachweisbar ist, und daß demnach die Doppelbindungen verschwunden sind. Das Produkt hat zur Hauptsache die Konstitution III, wie dies die Versuche von R. O. Herzog und A. Hillmer<sup>4)</sup> bereits andeuten.

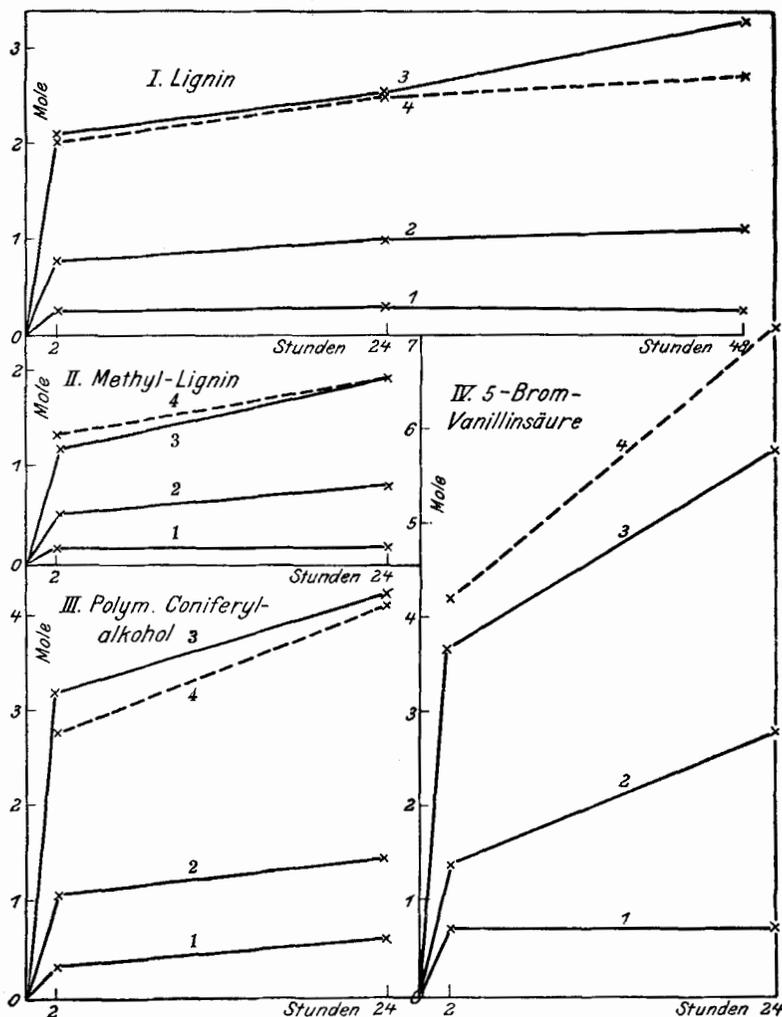
<sup>6)</sup> 2 g Brom für 1 g Substanz; bei 7 und 8 aber 2.5 g Brom.

<sup>7)</sup> F. Tiemann, B. 18, 3493 [1885]; K. Elbs und H. Lerch, Journ. prakt. Chem. [2] 93, 1 [1916].

<sup>8)</sup> F. Reinitzer, Arch. Pharmaz. 263, 347 [1925], 264, 131 [1926].

5-Brom-vanillinsäure (IV)<sup>9)</sup>.

1 g wird in der nötigen *n*-Lauge gelöst, mit konz. Bromwasserstoffsäure gefällt und sofort mit so viel Brom in Bromwasserstoff versetzt, daß auf 1 g Substanz 2 g Brom und 100 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure kommen.



Nach 2 Stdn. wird filtriert. Aus dem Filtrat fällt, was bei den übrigen Substanzen nicht der Fall ist, auf Zusatz von Jodkalium ein Niederschlag, der nach Beendigung der Titration ausgewaschen und dem übrigen Bromierungsprodukt beigelegt wird. Vielleicht handelt es sich um chinon-artige Anteile, die durch Jodwasserstoff reduziert und gefällt werden. Bei der Berechnung ist zu bedenken, daß ein Bromatom von vornherein im Molekül vorhanden ist.

<sup>9)</sup> Dargestellt nach P. W. Robertson, Journ. chem. Soc. London **93**, 792 [1908].

Methyl-cellulose bleibt unter den gleichen Bedingungen (Brom-Bromwasserstoff) in ihrer Zusammensetzung nahezu unverändert.

### 3. Das Ergebnis der Bromierungsversuche

ist in der Figur auf S. 1558 zusammengestellt. Von den untersuchten Substanzen sind das Dehydro-divanillin und die Methyl-cellulose nicht angeführt, weil beide nicht reagieren. Das Verhalten der übrigen 4 Substanzen ist folgendermaßen dargestellt:

Auf der Ordinate sind Mole eingetragen, bezogen auf die in allen Substanzen vorhandene Methoxylgruppe (beim Methyl-lignin auf die ursprünglich vorhandene). Die Abszisse zeigt die Zeit der Brom-Einwirkung in Stunden an. Die Kurve 1 stellt in jeder der 4 Figuren den Verlust an Methyl, ausgedrückt in Molen, dar. In allen Fällen wird innerhalb der ersten 2 Stdn. ein Teil des Methyls abgetrennt; danach folgt kein weiterer Verlust oder (beim Coniferylalkohol) ein sehr langsamer. Die Art des Methyl-Verlustes ist sehr charakteristisch und im Wesen übereinstimmend; nur in der Größe bestehen Unterschiede.

Dasselbe gilt für die Kurven 2 und 3. Kurve 2 zeigt die Anzahl Bromatome an, die von der Substanz aufgenommen werden. Besondere Versuche haben ergeben, daß in keinem Falle lösliche, brom-haltige Produkte der Feststellung entgangen sind. In allen Fällen folgt dem raschen Anstieg der ersten 2 Stdn. eine verlangsamte Zunahme. Wieder ist nur die Geschwindigkeit bei den einzelnen Substanzen verschieden. Die Kurve 3 gibt den gesamten Brom-Verbrauch an. Sehr raschem Anstieg innerhalb der ersten 2 Stdn. folgt verlangsamte Zunahme. Die Differenz zwischen Kurve 3 und 2 ist in erster Linie dem entstandenen Bromwasserstoff zuzuschreiben.

Es ergibt sich folgendes Gesamtbild: Die Hauptreaktion ist eine Substitution:  $RH + Br_2 = RBr + HBr$ . Ihr folgt langsamer eine weitere Substitution:  $RHBr + Br_2 = RBr_2 + HBr$ . Mit diesem Schema ist jedoch die Differenz zwischen Kurve 3 und 2 noch nicht ausreichend erklärt. Denn die Werte von 2 liegen unter der Hälfte von 3. Es bildet sich also noch mehr Bromwasserstoff (Kurve 3—2), als dem eingetretenen Brom (2) entspricht. Daran ist ohne Zweifel jene anfängliche Nebenreaktion schuld, die zum Verlust von Methyl führt. Diese Reaktion konkurriert im Anfang mit der Substitutions-Reaktion und kommt sehr rasch zum Stillstand, sobald die erste Substitution beendet ist. Was dabei geschieht, ist unklar. Nur soviel ist zu sehen, daß bei stärkerem Methoxyl-Verlust die Differenz (3)—(2) gleichfalls größer ist. Demnach bildet sich dabei Bromwasserstoff oder Brommethyl. Die winzigen Mengen des letzteren haben wir nicht nachweisen können. Eine Bromierung nach dem Bildungsschema des Tribrom-phenolbroms würde sich in unserem Falle nicht von einer Substitution unterscheiden, jede Chinon-Bildung dagegen zu einem Mehrverbrauch von Brom und zur Erhöhung der Kurve 3 führen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Methoxyls mit einer Chinon-Bildung verknüpft ist. Dies würde für jedes abgetrennte Methoxyl den Verbrauch von 2 Bromatomen bedeuten. In diesem Falle sollte z. B. beim Lignin nach 2 Stdn. der gesamte Brom-Verbrauch (2.12) errechnet werden können:  $2 \times 0.24 + 2 \times 0.78 = 2.04$  (0.24 ist die Zahl der verschwundenen Methyle in Molen, Kurve 1; 0.78 ist die Zahl der aufgenommenen Brom-Atome, Kurve 2). Tatsächlich trifft diese Rechnung für Lignin, Methyl-lignin und polymerisierten Coniferylalkohol

in sehr befriedigender Weise zu. Die gestrichelte Kurve 4 ist solchermaßen aus den Kurven 1 und 2 errechnet. Wir möchten weniger auf die oben gegebene Erklärung Wert legen, die sehr unvollständig sein kann, als auf die Tatsache der Übereinstimmung, die unabhängig von jeder Deutung ist. Bei der Brom-vanillinsäure stimmt die Rechnung schlechter. Das hängt wohl damit zusammen, daß hier die Methyl-Abspaltung am stärksten ist; außerdem entstehen, wie oben bereits erwähnt, säure-lösliche chinoide Anteile, die mit Jodwasserstoff ausfallen und auf tieferegreifende Veränderung hinweisen (Brom-chinone, die Brom addieren?). Trotzdem paßt auch die Brom-vanillinsäure in das Gesamtbild hinein.

Auffallend ist die Reaktionsträgheit des Dehydro-divanillins und die große Reaktionsfähigkeit der 5-Brom-vanillinsäure. Lignin steht zwischen beiden und schließt sich eng an den polymeren Coniferylalkohol an. Methyl-lignin ist träger als Lignin.

Aus dem bromierten Lignin wird das Brom durch mehrstündiges Kochen mit 2-n. Lauge nur teilweise abgespalten. Wir sind damit beschäftigt, die Kalischmelze des Brom-lignins zu untersuchen.

#### 4. Lignin und Jodwasserstoff.

Lignin wird im Apparat zur Methoxyl-Bestimmung mit Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) erhitzt. Die Zeit ist vom Zeitpunkt des Einsetzens in das vorgewärmte Bad gemessen. Nach Abbruch des Versuches wird in kaltes Wasser eingetaucht und noch eine Weile Kohlendioxyd durchgeleitet.

Nr.	Substanz	OCH <sub>3</sub> -Gehalt %	Temp. °	Dauer (Min.)	OCH <sub>3</sub> -Verlust %	Abspaltung % des vorh. Methoxyls
1	Lignin .....	15	90	20	8.4	56
2	„ .....	15	90	300	14	93
3	Brom-lignin .....	9.1	90	20	2.7	30
4	Methyl-lignin .....	32	100	45	28.3	88
5	polymer. Coniferyl-alkohol .....	17.2	90	20	12.0	70
6	Methyl-cellulose .....	13	90	20	11.8	92
7	Vanillin .....	20.4	90	20	12.1	60
8	„ .....	20.4	100	18	15	74
9	„ .....	20.4	100	48	19.5	96
10	3-Methyl-glucose ...	16.0	90	20	15.3	96
11	6-Methyl-galaktose ..	16.0	90	20	16.0	100

Die Substanzen 1–6 sind amorph und ungelöst, die Präparate 7–10 sind im Jodwasserstoff gelöst. Es zeigt sich bei beiden Arten, daß das aromatische Methoxyl langsamer abgetrennt wird als das aliphatische.

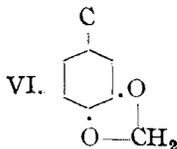
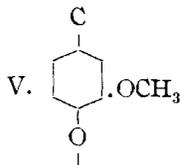
Lignin und Brom-lignin schließen sich den aromatischen Substanzen an, Methyl-lignin (mit einem aromatischen und einem aliphatischen Methoxyl) steht in der Mitte. Die zum Vergleich benutzte Methyl-cellulose war absichtlich schwach methyliert, weil sie einen dem Lignin ähnlichen Methoxylgehalt haben sollte.

Das nahezu vollständig entmethylierte Lignin (Versuch Nr. 2) ist trotz weitgehender Humifizierung größtenteils in Alkali löslich. Durch Kohlendioxyd wird es wieder ausgefällt. Bei der Entmethylierung entstehen also Phenol-Hydroxyde.

## 5. Zusammenfassung und Folgerungen.

Die Untersuchung erstreckt sich auf isoliertes Lignin und berührt nicht die Frage, ob das Lignin bei der Darstellung eine Veränderung erlitten hat. Die Wirkung von Brom in Bromwasserstoff besteht in einer Substitutionsreaktion; für eine Addition sind keine Anzeichen wahrzunehmen. Polymerisierter Coniferylalkohol verhält sich in allen Einzelheiten entsprechend, auch die 5-Brom-vanillinsäure zeigt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeiten. Die Übereinstimmung erstreckt sich vor allem auch auf das Verhalten der Methylgruppe bei der Bromierung. Auch die Art der Einwirkung von Jodwasserstoff kennzeichnet das Methoxyl als ein aromatisch gebundenes.

Es kann daraus gefolgert werden, daß die 17% Methoxyl, die sich im isolierten Lignin vorfinden, einem dem Vanillin-Typus zugeordneten System V angehören. Hierzu paßt die frühere Feststellung<sup>10)</sup>, daß mindestens 5–6%, vielleicht bis zu 12%, des Lignins aus der Piperonal-Komponente VI bestehen,



die in der Natur häufig mit dem Vanillin-Typus vergesellschaftet ist. Der Nachweis bestand in der Aufspaltung der Methylendioxygruppe zu Formylaldehyd, die ähnlich wie bei der Piperonylsäure, dem Narcein und dem Narkotin abläuft.

Vom polymerisierten Coniferylalkohol, der alkali-löslich ist, weil sein Phenol-Hydroxyl frei liegt, ist die Vanillin-Komponente des Lignins grundsätzlich durch die Unlöslichkeit in Alkali verschieden. Durch Jodwasserstoff wird ein Teil der Methoxylgruppen des Lignins in Phenol-Hydroxyl verwandelt.

Nach Abrechnung der nachgewiesenen sauerstoff-haltigen Gruppen verbleibt für den Grund-Kohlenwasserstoff des Lignins die Beziehung  $[\text{CH}_{1.4}]_x$ . Gesättigte aliphatische und hydro-aromatische Kohlenwasserstoffe müßten ungefähr den Formeln  $[\text{OH}_{1.7}]_x$  bis  $[\text{CH}_{2.2}]_x$  genügen; da keine reaktionsfähigen Doppelbindungen nachgewiesen werden können, spricht auch diese Betrachtung für die aromatische Natur des Lignins.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich im Verein mit früheren Feststellungen eine begrenzte Zahl von möglichen Konstitutions-Bildern, die in einer späteren Abhandlung diskutiert werden sollen. Als hierher gehörig kann daraus berichtet werden, daß der hohe Berechnungsindex des Lignins ( $n = \text{etwa } 1.61$ ) gleichfalls ein aromatisches Gebilde anzeigt.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

<sup>10)</sup> 7. Mitt.: B. 61, 1761 [1928].