

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn⁶⁾: 0.0035 g Sbst. in 0.1131 g Campher: Δ 3°.

$C_{30}H_{20}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 428. Gef. Mol.-Gew. 412.

Zur Überführung in das Trioxim wird das Triketon in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat (etwas mehr als die berechnete Menge) und Natriumacetat vermischt und die Flüssigkeit am Rückflußkühler gekocht. Nach 1-stdg. Kochen ist die gelbe Farbe der Lösung verschwunden, und bald darauf beginnt die Abscheidung von farblosen Nadeln. Wenn sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt (nach etwa 3—4 Stdn.), wird die Mischung in Eis gekühlt, das in Alkohol schwer lösliche krystallinische Produkt abfiltriert und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 237°.

3.441 mg Sbst.: 9.620 mg CO_2 , 1.54 mg H_2O .

$C_{30}H_{23}O_3N_3$. Ber. C 76.1, H 4.9. Gef. C 76.3, H 5.0.

248. R. O. Herzog und Armin Hillmer: Zur Kenntnis des Lignins (II.)¹⁾ (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Vor einiger Zeit haben wir auf die Ähnlichkeit hingewiesen, die das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins und die Spektren von Verbindungen mit dem Coniferylrest zeigen. Diese Ähnlichkeit — in Verbindung mit den bekannten Beobachtungen von P. Klason, E. Heuser u. a. — macht die Annahme wahrscheinlich, Lignin sei ein polymeres Coniferylderivat²⁾. Dieser Anschauung steht auch der neuerdings von K. Freudenberg vertretene Standpunkt nahe. Kürzlich³⁾ wurde aus dem Absorptionsspektrum geschlossen, daß der Coniferylaldehyd — wenigstens als solcher, d. h. mit einer freien Aldehydgruppe — am Aufbau des Lignins in nennenswerten Mengen nicht beteiligt sei.

Die soeben erschienenen Veröffentlichungen Hrn. K. Freudenbergs⁴⁾, deren zweite er uns freundlicherweise im Manuskript zugänglich gemacht hat, veranlassen uns, nachstehend kurz über weitere Versuche zu diesem Gegenstand zu berichten, die einerseits die Autoxydation von Isoeugenol und andererseits das Lignin aus Roggen-Stroh betreffen.

⁶⁾ B. 60, 474 [1927].

¹⁾ I.: B. 60, 365 [1927]; s. a. Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

²⁾ Es ist bekannt, daß im allgemeinen nur Verbindungen mit der Propenyl-Seitenkette (R.CH:CH.CH₃), zu denen auch der Coniferylalkohol gehört, zur Polymerisation neigen, nicht dagegen solche mit einer Allyl-Seitenkette (R.CH₂.CH:CH₂). Nur in einem Falle hat der eine von uns (Hillmer) spektroskopische Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß das Eugenol — dem Allyl-Typus zugehörig — in verschiedenen Konzentrationen verschiedene Konstitution hat, wobei das Auftreten einer dimeren Form wahrscheinlich ist. Hierüber soll später berichtet werden.

³⁾ A. Hillmer und E. Hellriegel, B. 62, 725 [1929].

⁴⁾ 8. Mitt. üb. Lignin u. Cellulose: Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1928, Nr. 19; 10. Mittel.: B. 62, 1554 [1929].

Beschreibung der Versuche.

I. Über Autoxydation von Iso-eugenol.

(Mitbearbeitet von Erwin Paersch⁵⁾.)

Wir möchten annehmen, daß bei der Verknüpfung der Lignin-Bausteine in der Natur der Luft-Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielt. Auch bei der als Polymerisation bezeichneten Veränderung, die der Coniferylalkohol leicht erfährt, ist dies wohl der Fall, worauf schon F. Reinitzer⁶⁾ hinweist. Um zunächst über ein möglichst durchsichtiges Beispiel zu verfügen, wurde die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Iso-eugenol untersucht⁷⁾.

Leitet man durch Iso-eugenol einen Luft- oder Sauerstoffstrom, am besten bei erhöhter Temperatur, so tritt unter allmählicher geringer Verfärbung eine Steigerung der Viscosität ein. Löst man das Reaktionsprodukt in Äther, so läßt sich durch Zusatz von Petroläther (Sdp. 30–40°) eine Substanz ausfällen, die sich als verschieden von Vanillin, Dehydro-divanillin, Di-iso-eugenol und Dehydro-di-iso-eugenol erweist.

Die Versuchs-Ergebnisse sind insofern nicht endgültig, als bisher ein krystallisiertes Präparat nicht erhalten worden ist. Immerhin konnte durch wiederholtes Umfällen die Reinigung soweit getrieben werden, daß sich einige analytische Daten mit einer gewissen Sicherheit angeben lassen.

0.1629 g Sbst.: 0.4161 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — Gef. C 69.69, H 6.58. — 0.2928 g Sbst.: 0.3956 g AgJ (nach Zeisel). — 0.2953 g Sbst.: 0.4039 g AgJ. — Gef. OCH₃ 18.03, 18.07. — Molekulargewichts-Bestimmung (nach Beckmann) in gefrierendem Phenol: 0.1242 g Sbst.: Δ 0.109°; 0.3301 g Sbst.: Δ 0.295°. — Gef. 305.8, 300.3.

Das — gleichfalls nicht krystallisierte — Acetat wurde mittels Essigsäure-anhydrids und Schwefelsäure in bekannter Weise hergestellt.

0.1546 g Sbst.: 0.3841 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — Gef. C 67.78, H 6.00. — 0.2596 g Sbst.: 0.2981 g AgJ (nach Zeisel). — 0.2820 g Sbst.: 0.3246 g AgJ. — Gef. OCH₃ 15.17, 15.21. — 0.5000, 0.4645 g Sbst. verbrauchten 5.07, 4.77 ccm n/2-alkohol. NaOH. — Gef. CO, CH₃ 21.82, 22.07.

Die Analysen weisen darauf hin, daß 2 Mol. Iso-eugenol unter Sauerstoff-Aufnahme zusammentreten.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das in Äther, kaltem oder warmem Eisessig gelöste Präparat bei Gegenwart von Platinschwarz als Katalysator wurde Reduktion nicht beobachtet⁸⁾.

Die Absorptionskurve im ultravioletten Teil des Spektrums hat die typische Gestalt der Kurven von Iso-eugenol, Coniferylalkohol und Lignin (Max. $\lambda = 273 \text{ m}\mu$, Min. $\lambda = 257 \text{ m}\mu$)⁹⁾.

⁵⁾ Die ausführliche Darstellung der hier kurz wiedergegebenen Resultate erfolgt in der Dissertation von Erwin Paersch.

⁶⁾ Archiv Pharmaz./Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 5, 347 [1925].

⁷⁾ Wir beschäftigen uns parallel mit der Prüfung des Vorgangs beim Coniferylalkohol.

⁸⁾ Wurde zu der Lösung des Autoxydationsproduktes unter dem Wasserstoff Iso-eugenol zugesetzt, so reagierte dieses letztere quantitativ mit dem ersteren. — In gleicher Weise verhielt sich der Coniferylalkohol. Während bei einem polymeren, aus Siam-Benzoe gewonnenen Produkt (Schmp. 129°) in heißem Eisessig keine Wasserstoff-Aufnahme beobachtet werden konnte, wurde das Benzoat des monomeren Coniferylalkohols mit Leichtigkeit quantitativ hydriert.

⁹⁾ Die Absorptionskurve ist verschieden von denen des Di-iso-eugenols und des Dehydro-di-iso-eugenols.

Vergleicht man die Schichtdicken gleicher Extinktion bei dem (monomeren) Iso-eugenol und unserem (vergleichsweise dimeren) Autoxydationsprodukt¹⁰⁾, so findet man bei gleichem Prozentgehalt in erster Annäherung Werte im Verhältnis von 1:2. Es liegt am nächsten, dies so zu deuten, daß beim Zusammentritt von zwei Iso-eugenol-Molekülen die eine optisch wirksame Gruppe (Propenylgruppe) inaktiviert, d. h. chemisch abgesättigt, wird, während die gleiche Gruppe des zweiten Moleküls weiter absorbiert. Die Nicht-reduzierbarkeit dieser zweiten „endständigen“ Gruppe dürfte — die Richtigkeit unserer Absorptionsdeutung vorausgesetzt — mit der Aufnahme von O im Komplex in Zusammenhang stehen.

Das Autoxydationsprodukt färbt sich mit Phloroglucin und Salzsäure rotviolett (genau im gleichen Farbton wie Lignin und Coniferylaldehyd). Nach einiger Zeit verblaßt die Färbung. Es bleibt festzustellen, ob die Reaktion einer Verunreinigung zuzuschreiben ist.

II. Beobachtungen an Roggenstroh-Alkali-Lignin.

(Mitbearbeitet von Erich Hellriegel¹¹⁾).

In Verfolgung des von E. Beckmann und O. Liesche¹²⁾ angegebenen Verfahrens wurde durch besonders schonende Behandlung (Extraktion des gemahlenden und gereinigten Strohes mit 2-proz. methylalkoholischer Natronlauge bei Zimmer-Temperatur unter Ausschluß von Sauerstoff und Licht) nach Elektrodialyse ein nicht nur alkali-, sondern auch (kolloid) wasserlösliches Lignin erhalten.

Von den Eigenschaften dieses im Verhältnis zum Fichtenholz-Lignin nicht sehr hochmolekularen Produktes sollen hier die folgenden kurz erwähnt sein: Das Absorptionsspektrum im Ultraviolett gleicht durchaus dem bereits bei anderen Lignin-Präparaten beschriebenen Typus. Maximum und Minimum sind allgemein beim Alkali-Lignin gegenüber der Ligninsulfonsäure nach rot verschoben. Dasselbe Verhalten zeigt das vorliegende Präparat auch in neutraler wäßriger Lösung. Das Molekulargewicht erweist sich in Resorcin als sehr gering (etwa 2 Coniferylreste¹³⁾). Reduktionsversuche mit Platinschwarz als Katalysator verliefen negativ.

¹⁰⁾ Ein Vergleich, der auch bei anderen Polymerisationen ähnlicher Art von Interesse sein kann.

¹¹⁾ Die ausführliche Darstellung der hier kurz wiedergegebenen Resultate erfolgt in der Dissertation von Erich Hellriegel.

¹²⁾ Ztschr. angew. Chem. **34**, 285 [1921]; Biochem. Ztschr. **121**, 293 [1921].

¹³⁾ Auch Orientierungsversuche in Eisessig ergaben kleinere Werte, als Beckmann gefunden hatte.