

Acetyl-dihydro-iso-yangonalacton, $C_{16}H_{16}O_5$ (X[?]).

Wir lösten 2.86 g Acetyl-iso-yangonalacton in 100 ccm *n*-Natronlauge und schüttelten sie in Gegenwart von 0.1 g Pd-Kolloid, das in 2 Anteilen hinzugegeben wurde, mit Wasserstoff. Nachdem etwas mehr als 1 Mol. davon aufgenommen war, hörte die Absorption auf. Die Lösung wurde heiß mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, vom Pd abfiltriert und durch weiteren Säure-Zusatz ausgefällt. Der Niederschlag löste sich gut in Methanol, Eisessig, Essigester und Aceton. Aus Chloroform krystallisierte er in gelben Prismen vom Schmp. 107–108⁰ und der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_5$ eines Acetyl-dihydro-iso-yangonalactons.

2.610 mg Sbst.: 6.370 mg CO₂, 1.365 mg H₂O.

$C_{16}H_{16}O_5$. Ber. C 66.64, H 5.59. Gef. C 66.58, H 5.85.

Dihydro-yangonalacton, $C_{14}H_{14}O_4$, aus Acetyl-yangonalacton.

Der Versuch wurde mit 2.86 g Ausgangsmaterial, die in 50 ccm Methanol aufgeschwemmt waren, und 0.05 g Pd-Kolloid als Katalysator durchgeführt. Nach 6 Stdn., in denen im ganzen 255 ccm Wasserstoff absorbiert waren, war er beendet. Aus dem eingengteten Filtrat vom Pd schieden sich beim Erkalten weiße Nadeln von Dihydro-yangonalacton ab, die nach 2-malig. Umlösen aus Essigester bleibend bei 181–182⁰ schmolzen.

2.575 mg Sbst.: 6.440 mg CO₂, 1.355 mg H₂O.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.26, H 5.74. Gef. C 68.23, H 5.89.

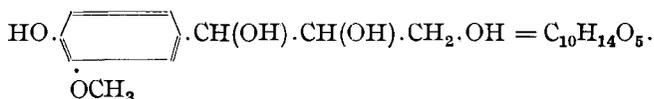
Dihydro-yangonin, $C_{15}H_{16}O_4$, aus Dihydro-yangonalacton.

Eine Lösung von 1.23 g Dihydro-yangonalacton in 15 ccm 2-*n*. Natronlauge wurde mit 0.65 g Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit setzten sich reichlich weiße Nadelchen daraus ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 101–103⁰ schmolzen und durch unmittelbaren Vergleich mit dem bei derselben Temperatur schmelzenden Hydrierungsprodukt des Yangonins mit aller Sicherheit als Dihydro-yangonin erkannt wurden.

401. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, IX.: Bemerkungen zur Freudenberg's Mitteilung 11 über Lignin und Cellulose¹⁾.

(Eingegangen am 26. August 1929.)

In Mitteilung 11 über Lignin und Cellulose haben Freudenberg, Zocher und Dürr Untersuchungen veröffentlicht über das Herauslösen von Cellulose aus dem Fichtenholz durch eine Schweizer-Lösung, nachdem zuerst, um Pentosane und Hemi-cellulose zu entfernen, 3–4 Stdn. mit 1-proz. Schwefelsäure gekocht worden war. Das so erhaltene Lignin haben sie als ein Anhydrid des α -Vanillyl-glycerins aufgefaßt:



¹⁾ B. 62, 1814 [1929].

Diese sind in einer Kette von 12 Gliedern in äther-artiger Bindung angeordnet. Die Zusammensetzung ist somit $C_{120}H_{144}O_{49}$. Dieser Komplex hat 7 Mol. Wasser verloren = $C_{120}H_{130}O_{42}$. Würde man keine Rücksicht auf das Vorhandensein einer kleinen Menge Methylendioxyyl anstatt Methoxyl nehmen, so wäre die Verbindung durch die Formel $C_{120}H_{132}O_{42}$ repräsentiert. In der Tat findet sich ja kein Anzeichen dafür, daß die Methylengruppe ein konstitutiver Bestandteil vom ganzen Lignin als einer einzigen Molekel wäre. Im Gegenteil. Ich habe gezeigt, daß das Lignin wenigstens zwei, in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene Substanzen enthält — obwohl die prozentuale Zusammensetzung im wesentlichen dieselbe ist. Es finden sich Anzeichen dafür, daß Methylenoxyyl, wenn nicht ausschließlich, so doch hauptsächlich im β -Lignin vorkommt.

Würde man nun obenstehende Rechnung machen unter der Annahme, daß die Glieder der Kette Aldehyde wären, wie sie es zweifellos in den Lignosulfonsäuren sind, und jedes Glied aus 2 Coniferylaldehyd und 1 Wasser bestehen, $2C_{10}H_{10}O_3 + H_2O$, so hätte man $12C_{10}H_{10}O_3 + 6H_2O = C_{120}H_{132}O_{42}$, somit genau dieselbe Zahl wie Freudenberg. Stöchiometrisch wäre allerdings die meinige die bessere, da sie vereinfacht werden kann, was bei Freudenbergs Formel nicht der Fall ist, denn sie ist zusammengesetzt aus $10C_{10}H_{12}O_4 + C_{10}H_{13}O_5 + C_{10}H_{11}O_4$.

Da nun in der α -Lignosulfonsäure, die etwa 70% vom Lignin ausmacht, das Lignin unzweifelhaft ein Aldehyd ist, scheint es, als ob beim Sulfit-Kochen der Alkohol-Komplex im Lignin des Holzes in einen Aldehyd-Komplex der Hydrosulfonsäure übergeht.

Die Auffassung von Freudenberg hängt unzweifelhaft davon ab, daß sich im Lignin wohl ein aliphatisches Hydroxyl methylieren läßt, aber kein Phenol-Hydroxyl. Ich möchte hier eine Beobachtung erwähnen, die ich vor mehreren Jahren machte: Beim Versuch, Vanillin mit Dimethylsulfat zu methylieren, fand ich, daß dies nicht gelang. Veranlaßt durch Freudenbergs Mitteilung, habe ich den Versuch wiederholt. Es bildete sich aber keine Spur von Vanillin-methyläther, und man bekam die ganze Menge Vanillin zurück. Ich habe zum Versuch sowohl in Alkali gelöstes Vanillin, als auch reines Vanillin-natrium benutzt. Wenn zu dem Versuch trocknes Vanillin-natrium verwendet und das Dimethylsulfat in trockenem Äther zugesetzt wurde, kam allerdings eine sichtbare Reaktion zustande; aber sobald man Wasser zufügte, erhielt man die gesamte Menge Vanillin zurück. Nun war es ja annehmbar, daß das Phenol im Lignin als einem Vanillin-Derivat sich ebenfalls nicht methylieren lassen würde. Ich selbst habe die α -Lignosulfonsäure zu verschiedenen Zeiten methyliert und mit verschiedenen Resultaten. Einmal fiel der Versuch negativ aus, ein andermal wurde der Gehalt an Methoxyl durch die Methylierung mehr oder weniger erhöht. Dank der interessanten Versuche von Freudenberg ist die Sache jetzt leicht zu verstehen. Wenn in der Sulfonsäure aliphatische Hydroxyle noch vorhanden sind, wird der Gehalt an Methoxyl durch die Methylierung erhöht, sonst aber nicht. Das in *p*-Stellung befindliche Phenol-Hydroxyl des Lignins kann mithin durch Dimethylsulfat nicht methyliert werden; es gleicht somit in dieser Beziehung dem in derselben Stellung befindlichen Phenol-Hydroxyl des Vanillins. Andererseits ist Freudenbergs Schluß, daß ein freies Phenol-Hydroxyl im Lignin nicht vorhanden sein kann, offenbar verfrüht. Die Sachlage ist in Wirklichkeit die, daß freie Phenol-Hydroxyle, auch wenn

sie vorhanden sind, durch Dimethylsulfat nicht methyliert werden können. Andererseits hat Tiemann seinerzeit gezeigt, daß Vanillin mit Alkali und Methylbromid ohne Schwierigkeit in seinen Methyläther übergeführt werden kann. Man hätte somit Veranlassung anzunehmen, daß dies auch beim Lignin der Fall sein sollte, wenn es ein freies Phenol-Hydroxyl besitzen würde.

Ein nach der Schwefelsäure-Methode dargestelltes und bei 100° getrocknetes Lignin enthielt 14% OCH₃. Nach der Methylierung mit Dimethylsulfat wurden 15.5% OCH₃ gefunden. Der größte Teil des Wassers im aliphatischen Teil des Lignins war somit beim Trocknen weggegangen. Wurde aber das Lignin mit Alkali und Methylbromid methyliert, so wurden 20.5% OCH₃ erhalten. Wurde das Lignin erst mit Dimethylsulfat und danach mit Methylbromid methyliert, so wurden 20% OCH₃ festgestellt. Wäre das Lignin ein reiner trimerer Coniferylaldehyd, so sollte es 17.4% OCH₃ enthalten. Würde nun eines von den drei vorhandenen Phenol-Hydroxylen methylierbar sein, dann wäre der berechnete Methoxyl-Gehalt 22.6%, und die Steigerung betrüge somit nur 5.2%. Die erhaltene Steigerung war 5.0%. Folglich ist der dritte Teil der Phenol-Hydroxyle im Lignin in freier Form vorhanden. Diese Tatsache kann auch in anderer Weise bestätigt werden: Wenn das Lignin mit *n*-KOH im Überschuß versetzt und die Flüssigkeit dann auf einen Planfilter abgesaugt wird, so verschwindet im Ablauf so viel Alkali, daß sich daraus das Molekulargewicht 524 ableiten läßt; berechnet für einen trimeren Coniferylaldehyd 534. Die Methode ist darauf gegründet, daß die Alkaliverbindung des Lignins in Wasser fast unlöslich ist. Auch die Lignosulfonsäure bildet basische Salze.

Im Lignin selbst, wie in der α -Lignosulfonsäure findet sich somit eine trimere Form des Lignins. Entweder muß man sich denken, daß in der trimeren geschlossenen Kette die zwei Phenol-Hydroxyle sich indifferent verhalten oder eine offene Kette bilden mit einem freien Phenol-Hydroxyl und einem freien Aldehyd-Komplex, etwa wie folgt: HO.R.CH(OH).O.R.CH(OH).O.R.CHO.

Die aliphatischen Hydroxyle in den Naphthylamin-Salzen der Lignosulfonsäure habe ich natürlich lange bemerkt. So sage ich²⁾ bei der Analyse dieser Salze, daß sie, über P₂O₅ getrocknet, beim Erhitzen auf 130° etwa 5% Wasser verlieren, das nicht ganz ohne Zersetzung weggeht, weshalb die Analyse nach dem Trocknen über P₂O₅ vorgenommen werden muß. Aber der Art der Bindung dieses Wassers bin ich erst näher gekommen bei der Untersuchung des Nahrungssaftes der Fichte. Ich erhielt ein Anil von der Formel 2C₁₀H₁₀O₃ + C₁₀H₉N + 2H₂O. Das Lignin selbst in dieser Verbindung muß also die Formel 2C₁₀H₁₀O₃ + 3H₂O haben. Ich habe es Protolignin genannt.

Es ist nun klar, daß das Naphthylamin-Salz der α -Lignosulfonsäure nicht die angegebene Formel 3C₁₀H₁₀O₃ + H₂SO₃ + C₁₀H₉N - H₂O hat, sondern (3C₁₀H₁₀O₃ + 2H₂O) + H₂SO₃ + C₁₀H₉N - H₂O.

Einen Körper von der Formel 2C₁₀H₁₀O₃ + 2H₂O (getrocknet über P₂O₅) habe ich mit Fagerlind³⁾ vor mehreren Jahren direkt aus dem Holz dargestellt, und zwar durch abwechselndes Ausziehen mit heißem Wasser und

²⁾ B. 61, 171 [1928].

³⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker Nr. 2.

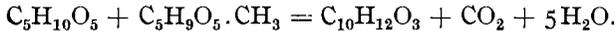
Alkohol. Er wurde allerdings nur zu 1–2% vom Holz erhalten. Das Molekulargewicht in Eisessig war 362, ber. 392. Die Verbindung kuppelt mit Naphthylamin und enthält somit eine Aldehydgruppe.

Es scheint fast als ob das Lignin im Holz keine doppelte, für SO_2 additionsfähige Bindung hätte, sondern erst während des Kochens in dem Maße bekommt, wie es das aliphatische Wasser verliert. Hierzu mag bemerkt werden, daß ein Calciumsalz der Lignosulfonsäure erhalten wurde, das bei kräftiger Kochung nach dem Trocknen über P_2O_5 die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{SCa}_{0,5}$ hatte:

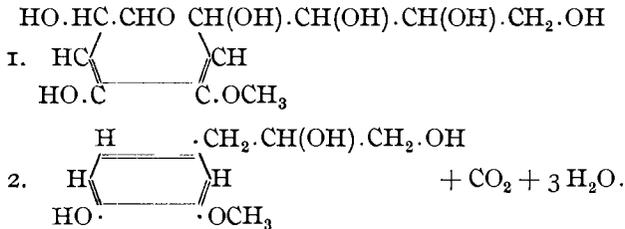
Ber. C 52.5, H 4.6, S 7.0, Ca 4.4, OCH_3 13.5. Gef. C 52.2, H 4.7, S 6.7, Ca 4.2, OCH_3 12.9.

Dieses Salz hatte somit bei der Kochung sein gesamtes aliphatisches Wasser verloren.

Im Lignin finden sich immer Methoxyl-Komplexe; in Mitteilung VIII habe ich bereits erwähnt, wie ich mir denke, daß diese Komplexe gebildet werden. Es ist bekannt, daß der nach Baeyers Hypothese primär entstehende Formaldehyd in Methylalkohol übergehen kann: $3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{CO}_2$. Dadurch wäre die Möglichkeit gegeben, eine Pentose zu methylieren. Die Formel für die Bildung des Coniferylalkohols wäre dann:



Da nun durch die Resultate von Freudenberg offenbar geworden ist, daß sich im Lignin aliphatische Hydroxyle befinden, kann man sich den Verlauf der Reaktion in folgender Weise veranschaulichen:



Nun ist, wie ich früher gezeigt habe, der Coniferylalkohol autoxydabel zu Coniferylaldehyd, der sich dann zu einem lignin-ähnlichen Körper polymerisiert. In dem oben erwähnten Lignin von mir mit der Zusammensetzung $2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist das Lignin so zusammengesetzt, wie es nach obestehender Formel sein sollte. In dem Lignin von Freudenberg hat es die Hälfte dieses Wassers schon verloren, oder, was vielleicht das Wahrscheinlichere ist, bereits bei der Bildung abgegeben.