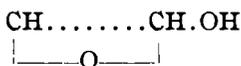


Wenn diese Anhydro-[Zucker-tri-naphthylamine] mit einer Zuckerlösung erhitzt werden, gehen sie in Anhydro-[Zucker-di- β -naphthylamine] über. Nun weiß man, daß beim Erhitzen von Zucker auch mit verd. Salzsäure der Zucker allmählich sich verändert, obwohl der Verlauf der Reaktion nicht näher erkannt ist. Es ist aber leicht festzustellen, daß der Titer der Säure dabei steigt. Es verlaufen somit zwei Reaktionen gleichzeitig nebeneinander.

Wird 1 g Glucose mit der berechneten Menge β -Naphthylamin-hydrochlorid in 100 ccm 0.1-n. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man etwa 48% der berechneten Ausbeute. Wenn die Säure 0.01-n. Stärke hat, erhält man 51% Ausbeute. Die erste Reaktion ist in 24 Stdn. abgelaufen, die zweite erfordert etwa 2 Tage. Es erscheint deswegen klar, daß die Bildung dieser Verbindungen durch eine Hydrolyse des Zuckers eingeleitet wird. Die Verbindung mit der Gruppe

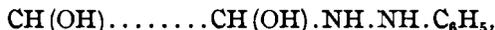


geht durch Wasser-Aufnahme in die Verbindung mit der Gruppe



über, welche unter Verlust von Wasser den Aldehyd-Komplex freilegt, der sich dann normal mit dem β -Naphthylaminsalz umsetzt.

Die Reaktion mit Phenyl-hydrazin nach Emil Fischer ist offenbar eine andere. Bei der Bildung des Hydrazons ist wahrscheinlich das erste Stadium eine direkte Vereinigung des Zuckers mit dem Phenyl-hydrazin.



welche Verbindung durch Verlust von Wasser in das Hydrazon übergeht. Auf verschiedenen Wegen kommt man somit zu demselben Resultat.

304. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (XIV. Mitteil.).

(Eingegangen am 1. Juli 1930).

In einer Mitteilung von Fagerlind und mir¹⁾ haben wir gezeigt, daß man mit Wasser allein aus dem Holz zwei Substanzen in einer Menge von etwa 2% des Trockengewichts des Holzes herauslösen kann, von welchen die eine in Chloroform, die andere in Alkohol löslich war. Die erste zeigte die quantitative Zusammensetzung des Coniferylalkohols:

Ber. C 66.7, H 6.7, Mol.-Gew. 180. Gef. C 66.1, H 6.5, Mol.-Gew. 231.

Das Mol.-Gew. ist etwas höher als berechnet gefunden worden. So verhält es sich auch mit den Mol.-Gew. von Coniferylalkohol aus Coniferin, mit Emulsin nach Tiemann hergestellt²⁾.

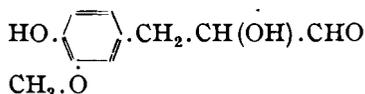
Die andere in Alkohol lösliche Verbindung wurde als eine dimere Form des Oxy-coniferylalkohols angesehen:

Ber. C 61.2, H 6.1, Mol.-Gew. 392. Gef. C 60.0, H 5.7, Mol.-Gew. 362.

¹⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker, Heft 2 [1911].

²⁾ vergl. B. 56, 307 [1923].

Diese Auffassung hat später wesentliche Veränderungen erfahren, teils durch die Beobachtung, daß der Körper sehr starke Lignin-Reaktionen gibt und dabei sich mit β -Naphthylamin kombiniert, teils auch durch die von Freudenberg³⁾ festgestellte Tatsache, daß in dem aliphatischen Teil des Lignins methylierbare Hydroxylgruppen existieren. Die Verbindung muß demnach als eine dimere Form des Guajacol-propylenglykolaldehyds angesehen werden. Wie leicht zu konstatieren, ist diese Verbindung isomer mit Oxy-coniferylalkohol:



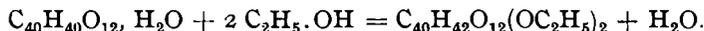
Durch Kochen von Holz mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol konnte ich einen Teil des Lignin herauslösen⁵⁾.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

C 64.86, H 6.56, CH_3O 16, Mol.-Gew. in Eisessig 650.

Diese Verbindung hat später unter anderem B. Holmberg⁶⁾ näher untersucht. Er fand denselben Kohlenstoff-Gehalt, den Gehalt an CH_3O aber zu 19.4 %, welche Zahl zweifellos die richtige ist⁷⁾. Mol.-Gew. war nicht bestimmt. Er gibt der Verbindung die empirische Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{12} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Um nun in Holmbergs Formel Lignin und Alkohol verbinden zu können unter der Annahme, daß Lignin mit Alkohol unter Abgabe von Wasser sich kondensiert, muß das Lignin in der aliphatischen Kette Wasser enthalten, was es ja auch nach Freudenberg hat, und wir bekommen die Reaktionsformel:



Diese Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$ für das Lignin ist in Übereinstimmung mit den Zahlen, die ich für das Kalksalz der Lignosulfonsäure $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{12}(\text{HSO}_2\text{O})_2\text{Ca}^8)$ gefunden hatte. Ich hatte dazu die ebullioskopische Methode benutzt. Die kryoskopische Methode ergab viel höhere Molekular-Gewichte. Mittlerweile zeigte es sich später, daß bei mäßig starker Sulfitkochung die Lignosulfonsäure die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_9, \text{H}_2\text{SO}_3$ hat⁹⁾. Das Mol.-Gewicht für Lignosulfonsäure kann somit nicht maßgebend für dasjenige von Lignin in gelöster Form sein. Außerdem muß aller Wahrscheinlichkeit nach das einfachste Molekül der Lignosulfonsäure nur einen Sulfonsäure-Komplex haben.

Wollen wir nun als wahrscheinlicher die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_9$ benutzen, so bekommen wir die Reaktionsformel:



Wir bekommen somit ein Halbacetal.

Vergleichen wir nun die berechneten Analysenzahlen für die beiden Formeln mit den gefundenen, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{12}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Ber.	C 65.64,	H 6.51,	CH_3O 23.14,	Mol.-Gew. 804.
$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_9(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,,	64.21,	6.35,	20.7,	598.
	Gef.	64.9,	6.3,	19.4,	650.

³⁾ B. 62, 1814 [1929].

⁴⁾ B. 63, 793 [1930].

⁵⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker Heft 2, 12 [1911]. Arkiv f. Kemi 6, No. 15 [1907].

⁶⁾ Sv. Kem. Tidskrift 37, 189 [1925]. Ing. Vet. Akad. Handl. No. 103 [1930].

⁷⁾ B. 63, 792 [1930].

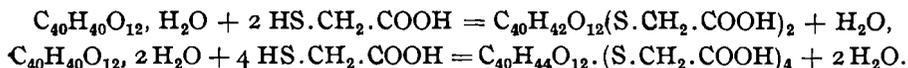
⁸⁾ Hägglund. Holzchemie, S. 112.

⁹⁾ B. 58, 1761 [1925].

Man muß somit annehmen, daß bei der Alkoholyse von Holz Halbacetale von trimerem Coniferylaldehyd gebildet werden, ebenso wie z. B. Äthylglucosid erhalten wird beim Kochen von Glucose mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol. Daß Phenole dieselbe Rolle wie Alkohol bei dieser Reaktion spielen können, hat schon Hägglund geäußert¹⁰⁾.

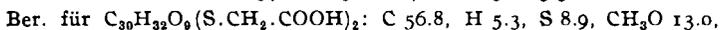
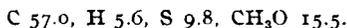
Daß auch Mercaptane dieselbe Rolle spielen können wie Alkohol und Phenole, hat B. Holmberg neulich gezeigt¹¹⁾. Besonders wirksam hat sich dabei Thioglykolsäure gezeigt. In chlorwasserstoffsaurer Lösung kann damit der größte Teil des Lignins kombiniert werden, und die entstandenen Thioglykolsäuren können mit Alkalien gelöst und durch Zusatz von Säuren gefällt werden. In dieser Weise hat er zwei Säuren bekommen: eine Ligno-dithioglykolsäure $C_{40}H_{40}O_{12}$, $2HS.CH_2.COOH$ und eine Ligno-tetrathioglykolsäure $C_{40}H_{40}O_{12}$, $4HS.CH_2.COOH$. Diese Säuren sind jedoch nicht voneinander getrennt, sondern aus den Analysen berechnet worden. Da er nun gefunden hat, daß Thioglykolsäure sich wie andere Mercaptane gegen Aldehyde verhält, so muß man voraussetzen, daß sich auch hier in dem Lignin Wasser an eine aliphatische Kette gebunden vorfindet.

Die Reaktionsformeln werden demnach:



Dieser Formel für Ligno-tetrathioglykolsäure entspricht die früher erwähnte Formel für das Kalksoltz von Lignosulfonsäure. Aus denselben Gründen wäre es auch hier zweckmäßiger, die Formel zu halbieren: $C_{20}H_{22}O_6(S.CH_2.COOH)_2$. Hätte man nun die beiden Säuren in gleichen Molekülzahlen und halbierte, so würde man die Formel $C_{30}H_{32}O_9(S.CH_2.COOH)_2$ bekommen. Diese Formel entspricht der Formel $C_{30}H_{30}O_9, H_2SO_3$, welche Säure das weit überwiegende Produkt bei mäßiger Sulfitkochung ist.

Mittel von Holmbergs zahlreichen Analysen sind:



somit recht nahe den gegebenen Mittelzahlen.

Man konnte sich allerdings denken, daß die Säure $C_{30}H_{30}O_9, H_2SO_3$ ein Gemisch von $C_{40}H_{40}O_{12}, H_2SO_3$ und $C_{20}H_{20}O_6, H_2SO_3$ wäre. Bei Untersuchung des β -Naphthylaminsalzes dieser Säure habe ich aber niemals einen geringeren Gehalt an Schwefel als etwa 4.3% gefunden (für $C_{40}H_{40}O_{12}, H_2SO_3, C_{10}H_9N - H_2O$ ber. S. 3.48%).

Man dürfte somit sagen, daß, wenn unter Mitwirkung von Säuren das native polymere Lignin so weit gespaltet wird, daß freie Aldehyd-Komplexe entstehen, diese sich sowohl mit Alkoholen wie mit Phenolen und mit Mercaptanen sowie mit schwefeliger Säure kombinieren können. Im letzten Falle geht die lose gebundene schwefelige Säure durch eine besondere Reaktion in eine fest gebundene Form über.

¹⁰⁾ Holzchemie, S. 130 [1928].

¹¹⁾ Ing. Vet. Akad. Handl. No. 103 [1930].