

## 202. R. O. Herzog und Armin Hillmer: Zur Kenntnis des Lignins (III.<sup>1)</sup> Mitteil.).

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

(Eingegangen am 9. März 1931.)

Von den zur Diskussion stehenden Ansichten über die Konstitution des Lignins schien die am einfachsten kontrollierbar zu sein, die Benzolringe als Grundbausteine annahm, und zwar mit Hilfe der Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums. Es war zweckmäßig, eine bestimmte Ansicht als Arbeits-Hypothese zugrunde zu legen und sie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. In erster Linie kam die Annahme in Betracht, daß Coniferylreste, etwa ähnlich wie im polymeren Coniferylalkohol, die hauptsächlich Grundbausteine liefern. P. Klason vertritt bekanntlich die Ansicht, Lignin sei ein polymerer Ferulaaldehyd (Coniferylaldehyd). Beim Vergleich der Absorptionskurven von Fichtenlignin-sulfonsäure mit denen von monomerem und polymerem Coniferylalkohol, wie er beim Verseifen von Coniferylbenzoat aus Siam-Benzoe nach A. Zinke und J. Drzimal<sup>2)</sup> und nach F. Reinitzer<sup>3)</sup> erhalten wurde, ergab sich in der Tat eine nicht zu verkennende Ähnlichkeit<sup>4)</sup>. Sie war bemerkenswert genug, die Verfolgung des beschrittenen Weges als berechtigt anzusehen.

Während unsere ersten orientierenden Absorptionsmessungen mittels der primitiven, aber bequem und schnell durchführbaren Methode von Hartley und Baly erhalten worden waren, erschien es jetzt notwendig, den Kurven-Verlauf durch eine empfindliche und präzise Methode, wie sie weiter unten beschrieben ist, zu sichern.

Solche Versuche wurden auch bereits in unseren ersten Mitteilungen<sup>5)</sup> angekündigt. Erfreulicherweise sind aber unsere Versuche schon in der Zwischenzeit von den HHrn. E. Hägglund und F. W. Klingstedt<sup>6)</sup>, wenn auch nur in geringem Umfange, nachgeprüft worden — eine wohl nicht sehr wesentliche Erweiterung besteht darin, daß sie auch einige von ihnen hergestellte Lignin-äther in den Kreis ihrer Beobachtungen einbezogen haben. Wir dürfen diese Versuche als willkommene Bestätigung unserer ersten Orientierungs-Versuche begrüßen; leider schränkt die angewandte Versuchsanordnung ihren Wert einigermaßen ein.

Zum Teil ist die mangelhafte Charakteristik bei den Hägglund-Klingstedtschen Alkali-lignin-Kurven wohl auf die robuste Darstellungsmethode (8.4-proz. Natronlauge 12 Std. bei 160°) zurückzuführen, die durch eine nachfolgende Reinigung der Präparate offenbar nicht ausgeglichen werden kann.

Ferner ist recht bedauerlich, daß die Kurven derselben Verfasser durch eine so geringe Anzahl von Einzelbeobachtungen gestützt sind; deshalb mußte oft zu summarisch interpoliert werden, und es entgingen einige recht charakteristische Kurven-Einheiten der Beobachtung; z. B. sagen die Verfasser, daß die Spektren der Alkali-lignine ein von den übrigen verhältnismäßig verschiedenes Aussehen hätten. In der Tat ähneln ihre Alkali-lignin-Kurven sehr einer geraden Linie. Dagegen kann man aus unseren Kurven-Tafeln 3—5 leicht erkennen, daß ein in feinen Einzelheiten paralleler Verlauf der Absorptionskurven von Alkali- und Sulfo-lignin ein und derselben Herkunft besteht.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: B. 62, 1600 [1929].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 41, 423 [1920]; C. 1921, III 219.

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. 259, 60 [1921]; C. 1921, III 43.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

<sup>5)</sup> B. 60, 365 [1927]; Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

<sup>6)</sup> Svensk kem. Tidskr. 41, 185 [1929]; C. 1930, I 37. Wörtlicher Abdruck, nur wenig erweitert: Ztschr. physikal. Chem. (A) 152, 295 [1931].

Ein weiterer Nachteil des Verfahrens von Hägglund und Klingstedt besteht in der Anwendung eines Funken-Spektrums; wir haben dagegen bei den nachstehend beschriebenen Versuchen das kontinuierliche Wasserstoff-Spektrum als konstante Lichtquelle angewandt, die einen von sekundären Störungen viel freieren Vergleich gestattet.

Seitdem unsere Versuche, den phenolischen Charakter des Lignins mit Hilfe des Absorptions-Studiums zu erweisen, mitgeteilt worden sind, ist die gleiche Auffassung auch durch präparative Versuche von anderen Seiten weitgehend gestützt worden. Als Beleg seien hier nur die wichtigen Arbeiten von K. Freudenberg und Mitarbeitern<sup>7)</sup>, H. Friese<sup>8)</sup> und A. v. Wacek<sup>9)</sup> angeführt.

Im folgenden werden die Spektren und Absorptions-Koeffizienten mitgeteilt, die verschiedene Lignin-Präparate verschiedener Herkunft, quantitativ ausgewertet, liefern. Weiter wurden, zum Teil unter Mitarbeit der HHrn. E. Hellriegel, E. Paersch, P. Schorning und E. Grochtmann, etwa 60 aromatische Verbindungen hergestellt, und zwar in dem für die optische Untersuchung notwendigen Reinheitsgrad, deren Konstitution in naher Beziehung zu der für das Lignin angenommenen (oder möglichen) steht, und ihr ultraviolettes Absorptionsspektrum quantitativ untersucht. Wir hoffen, so zu einer breiteren Unterlage zu gelangen, die vor Fehlschlüssen bei der Beurteilung des Lignin-Spektrums bewahrt. In dieser Mitteilung werden die Lage der Maxima und die Logarithmen der zugehörigen Extinktions-Koeffizienten tabellarisch angegeben. Der vollständige Absorptions-Verlauf wird an anderer Stelle veröffentlicht.

#### Methodisches.

Vor Wiedergabe der Versuche soll noch kurz die Frage berührt werden, inwieweit Schlüsse aus dem Spektrum uneinheitlicher, verunreinigter Naturstoffe auf deren Aufbau als begründet angesehen werden dürfen.

Tatsächlich lassen sich z. B. aus roh dargestellten Lignin-Präparaten Spektren erhalten, die alles andere als charakteristisch sind. Beispiele dieser Art sind, wie oben bereits erwähnt wurde, die Absorptionskurven des rohen Alkali-lignins von Fichte und Birke. Aber schon durch Umfällen von Kiefern-Alkali-lignin, das aus technischer Schwarzlauge von uns hergestellt wurde, ließ sich ein charakteristischeres Spektrum gewinnen. Es ist also wohl nötig, absorbierende Verunreinigungen abzutrennen. Solche erhält man sogar bereits, wenn man Baumwoll-Linters einer alkalischen Druck-Kochung unterzieht! Das an diesem Präparat beobachtete Maximum liegt im mittleren Ultraviolett — allerdings vom „Lignin-Spektrum“ deutlich verschieden —, das Spektrum kann sich dem Lignin-Spektrum überlagern, und die Superposition beider könnte durchaus zu falschen Schlüssen Veranlassung geben.

Aus diesem Grunde wurde ein auf mildestem Wege hergestelltes und möglichst gereinigtes Lignin, das ein Standard-Spektrum

<sup>7)</sup> K. Freudenberg u. H. Hess, A. 448, 121 [1926]; K. Freudenberg u. M. Harder, B. 60, 581 [1927]; K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. 61, 1760 [1928]; K. Freudenberg, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. 1928, Nr. 19; K. Freudenberg, W. Belz u. Chr. Niemann, B. 62, 1554 [1929]; K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, B. 62, 1814 [1929]; K. Freudenberg u. W. Dürr, B. 63, 2713 [1930].

<sup>8)</sup> B. 62, 2538 [1929], 63, 1902 [1930].      <sup>9)</sup> B. 63, 282, 2984 [1930].

lieferte, hergestellt; mit diesem Spektrum wurden die verschiedenen Lignin-Präparate verglichen.

Das zur Aufnahme benutzte Alkali-lignin ist durch Behandlung von Winterroggen-Stroh bei Zimmer-Temperatur mit 2-proz. methylalkohol. Natronlauge unter Ausschluß von Sauerstoff und kurzwelligem Licht und mit anschließender Reinigung durch Elektrolyse gewonnen worden<sup>10)</sup>. Das so erhaltene Produkt ist, wie bereits mitgeteilt<sup>11)</sup>, wasser-löslich<sup>12)</sup>.

Die Aufnahme der Spektren geschah im Prinzip nach der zuerst von Henri angegebenen Methode der Vergleichs-Spektren. Auf einer zum Steinheil-Spektrographen QB passenden Platte (Perutz Perorto Braunsiegel)  $6\frac{1}{2} \times 18$  cm werden 22 Aufnahmen abwechselnd von der Lösung und dem Lösungsmittel gemacht, die in zwei Baly-Röhren (mit Zylinderschliff, ohne Kautschuk-Verbindung), auf der optischen Bank vor dem Spalt (2.5 mm hoch, 25  $\mu$  breit) auf einem schwenkbaren Reiter befestigt, mit beliebig einstellbarer Schichtdicke enthalten sind. Da die Henrische Methode nur dann zuverlässig ist, wenn die Lichtquelle konstant bleibt, wurde als solche ein mit Wasserstoff von 0.4—0.7 mm Hg-Druck gefülltes Geißler-Rohr nach Bay und Steiner<sup>13)</sup> benutzt, das neben der am Milli-ampèremeter stets leicht kontrollierbaren Konstanz der Stromstärke und damit der ausgestrahlten Lichtmenge vor dem Cu-Cd-Funken noch den großen Vorteil bietet, im Ultraviolett ein durch keine Linie unterbrochenes und bis zu den kürzesten Wellen hin gleich starkes Kontinuum zu liefern. Zu vergleichenden Photometrierungen lassen sich nur solche kontinuierlichen Schwärzungen gut verwenden. Die Stellen gleicher Schwärzung wurden teils mit Hilfe eines Kochschen Photometers ermittelt, teils wurden die Platten auf einem neu konstruierten Meßtisch mit Spaltblende, verschiebbarem Kreuztisch mit Nonius-Ablesung und binokularer Lupe (14-fach) ausgemessen.

Aus der bekannten Formel:

$$J/J_0 = 10^{-\alpha d}, \dots\dots\dots (1)$$

worin  $J_0$  die Intensität des einfallenden,  $J$  die des hindurchgelassenen Lichtes,  $\alpha$  den Extinktionskoeffizienten der Lösung,  $d$  ihre Schichtdicke in cm bedeutet, leitet Henri durch Einführung der Schwarzschild'schen Beziehung:

$$J_0/J = (t/t_0)^p, \dots\dots\dots (2)$$

wobei  $t$  die Belichtungszeit der Lösung,  $t_0$  die des Lösungsmittels,  $p$  die Schwarzschild'sche Konstante darstellen, die Formel ab:

$$\alpha = p/d \log t/t_0, \dots\dots\dots (3)$$

An Stelle der direkten Feststellung der Schwarzschild'schen Konstante  $p$ , die mit der Plattensorte wechselt und auch anderen Einflüssen unterliegt, wurden Aufnahmen von Kaliumchromat gemacht und die dabei gefundenen Werte mit den nach anderen Methoden, insbesondere mit den licht-elektrisch gemessenen, verglichen. Der Fehler-Faktor  $f$  unserer Methode ergab sich

<sup>10)</sup> In Verfeinerung des Verfahrens von E. Beckmann u. O. Liesche, Ztschr. angew. Chem. **34**, 285 [1921]; Biochem. Ztschr. **121**, 293 [1921].

<sup>11)</sup> B. **62**, 1600 [1929].

<sup>12)</sup> Nicht zu verwechseln mit wasser-löslichen Abbauprodukten des Lignins, die H. Friese (B. **62**, 2538 [1929]) durch Acetolyse hergestellt hat, oder mit wasser-löslichen Lignin-sulfonsäuren.

<sup>13)</sup> Ztschr. Physik **45**, 337 [1927], **59**, 48 [1930].

zu 1.00<sup>14)</sup>, womit zugleich ein Maßstab für die Genauigkeit der Messungen gegeben ist.

Aus (3) berechnet sich für Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht, wenn  $\kappa/m = \epsilon$  gesetzt wird, bei der Molarität  $m$  der Lösung der molekulare Extinktionskoeffizient zu:

$$\epsilon = \frac{f}{d \cdot m} \log t/t_0 \dots\dots\dots (4)$$

Für die Lignin-Präparate wurde nicht ein willkürliches Molekulargewicht angenommen, sondern der prozentuale Extinktionskoeffizient  $E$  bestimmt, der sich aus (3) durch  $\kappa/c = E$  berechnet, wenn die Konzentration  $c$  der Lösung in g/ccm bekannt ist. Für Umrechnungen gilt also:

$$\epsilon = E c/m \text{ und } E = \epsilon m/c.$$

Beide Werte werden gleich für eine Substanz, deren Molekulargewicht 1000 beträgt.

Als Lösungsmittel für die Spektralaufnahmen dienten optisch reines Hexan, Wasser und Äthylalkohol ohne jeden Zusatz, selten Äther; diese Flüssigkeiten zeigen in dem benutzten Spektralbereich keine Absorption.

### Die Lignin-Spektren.

Es wurden die quantitativen Absorptionsspektren folgender Lignin-Präparate aufgenommen:

Tabelle 1.

Kurve Nr.	Präparat	Ursprungspflanze	$\lambda_{\max}$	$\log E_{\max}$
1	Lignin-sulfonsäure.....	Fichte	280 $m\mu$	3.81
2	„	Roggenstroh	278 „	3.58
3	„	Linde	274 „	3.61
4	Alkali-lignin.....	Kiefer	280 „	4.33
5	„	Roggenstroh	276 „	4.31
6	„	Jute	275 „	3.99
7	„	Linde	274 „	4.30
8	Methyl-alkalilignin.....	Roggenstroh	277 „	4.31
9	Primär-Äthyl-lignin <sup>15)</sup> ...	Buche	275 „	3.73
10	Glykol-lignin.....	Fichte	282 „	4.29
11	Pektin-lignin <sup>16)</sup> .....	Flachs	279 „	4.28

Beim Vergleich der verschiedenen Lignin-Spektren untereinander fallen zwei Zusammenhänge besonders ins Auge, nämlich 1. der zwischen Ursprungspflanze und Lage des langwelligen Hauptmaximums, und 2. derjenige zwischen der chemischen Natur des Präparates und der Intensität der Absorption.

Bezüglich der Lage des Maximums läßt sich folgende Reihe aufstellen: Fichte (282–280  $m\mu$ ), Kiefer (280  $m\mu$ ), Flachs (279  $m\mu$ ), Roggenstroh (278–276  $m\mu$ ), Jute (275  $m\mu$ ), Buche (275  $m\mu$ ), Linde (274  $m\mu$ ). Der Gang von den Nadelhölzern über die Getreidearten und Gespinstfasern zum Laubholz fällt auf. Die Wanderung des Maximums bei den Phenolen nach dem roten Ende des Spektrums in der Reihenfolge: 3-, 1-, 2-wertig, auf die später

<sup>14)</sup> Näheres in der Dissertation des Hrn. E. Paersch.

<sup>15)</sup> Wir verdanken das Präparat der Freundlichkeit des Hrn. Dr. A. v. Wacek; vergl. A. v. Wacek, B. 63, 2984 [1930].

<sup>16)</sup> Für die Überlassung des Präparates sind wir Hrn. Prof. Dr. F. Ehrlich zu großem Danke verpflichtet; vergl. F. Ehrlich, Cellulose-Chem. 11, 161 [1930].

hingewiesen wird, legt nahe, entsprechende Verschiedenheit der in den verschiedenen Pflanzenarten vorkommenden Lignine in dem Sinne zu suchen, daß sie sich von verschiedenen Grund-Phenolen ableiten ließen<sup>17)</sup>. Eine andere Ursache für die Rotverschiebung kann, wie weiter unten erwähnt wird, Molekülvergrößerung durch nicht spezifisch absorbierende Gruppen sein.

Ordnet man die Lignin-Spektren nicht nach der Herkunfts-Pflanze, sondern nach der chemischen Natur der Präparate (vergl. Tabelle I), so ergibt sich die auffallende Tatsache, daß die Lignin-sulfonsäuren (Tafel I)

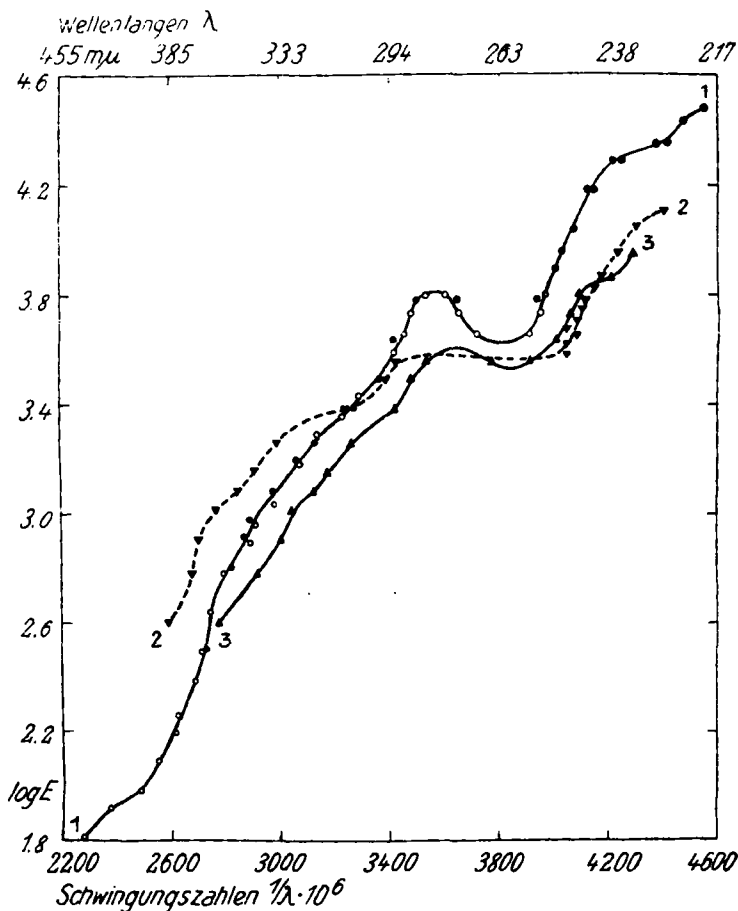


Fig. 1: Ultraviolett-Absorptionsspektren der Lignin-sulfonsäuren.

- |                                   |                |            |     |
|-----------------------------------|----------------|------------|-----|
| 1. Fichten-Lignin-sulfonsäure     | in Wasser 0.1% | ○—○, 0.01% | ●—● |
| 2. Roggenstroh-Lignin-sulfonsäure | in Wasser      | ○—○, 0.01% | ▼—▼ |
| 3. Linden-Lignin-sulfonsäure      | in Wasser      | ○—○, 0.01% | ▲—▲ |

<sup>17)</sup> Auf 3-wertige Phenole als Grundbausteine des Buchen-Lignins hat (abgesehen von gelegentlichen allgemeineren Betrachtungen P. Klasons) auf Grund von Spaltungsversuchen zuerst A. v. Wacek (l. c.) hingewiesen.

einen Extinktionskoeffizienten von  $\log E_{\max} = 3.6-3.8$  zeigen, während die Alkali-lignine (Tafel 2), das Glykol-lignin und das Pektin-lignin,

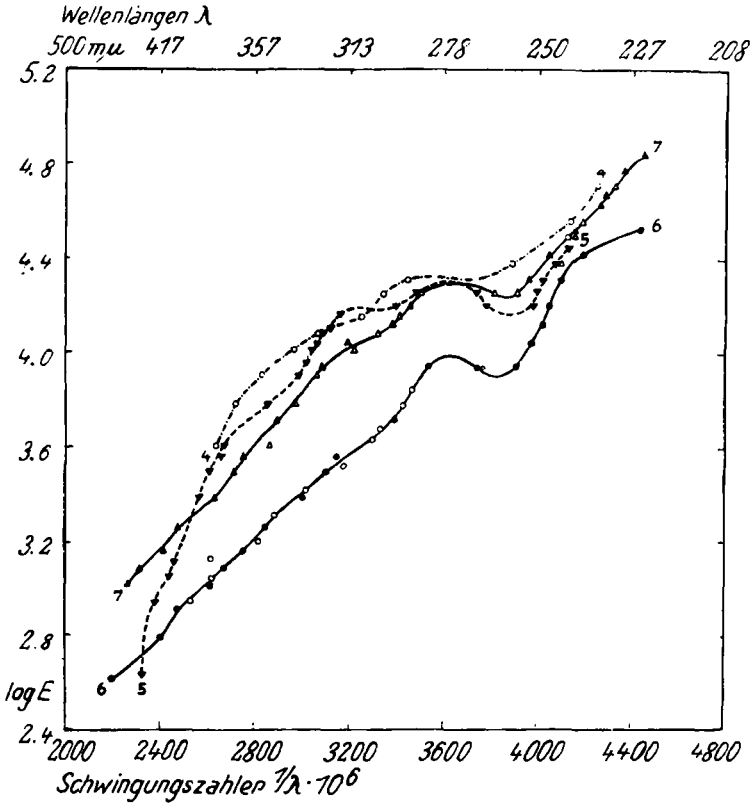


Fig. 2: Ultraviolett-Absorptionsspektren der Alkali-lignine.

4. Kiefern-Alkali-lignin	in Äthylalkohol. NaOH 0.0006%	0.001% O—O
5. Roggenstroh-Alkali-lignin	in Äthylalkohol	0.01% ▼—▼
6. Jute-Alkali-lignin	in 60-proz. Äthylalkohol	0.1% O—O
		0.01% ●—●
7. Linden-Alkali-lignin	in Äthylalkohol	0.01% ▲—▲
		0.001% △—△

die auch in ihren Löslichkeits-Verhältnissen eine Gruppe bilden, einen  $\log E_{\max} = 4.3$  aufweisen. (Jute bleibt mit etwa 4.0 etwas zurück.) Es ist vorläufig schwer, hierfür eine begründete Deutung zu finden, denn die optisch durchlässige Sulfongruppe ist kaum dafür verantwortlich zu machen. Es handelt sich möglicherweise um Unterschiede in der Anzahl der optisch wirksamen Gruppen je Molekül<sup>18)</sup>.

<sup>18)</sup> Wir sind mit einer diesbezüglichen Untersuchung einer definierten polymerhomologen Reihe beschäftigt.

Ganz allgemein fällt bei dem Vergleich der 11 Lignin-Spektren, besonders der zur gleichen Pflanze gehörigen (Tafeln 3-5), auf, daß sie, von

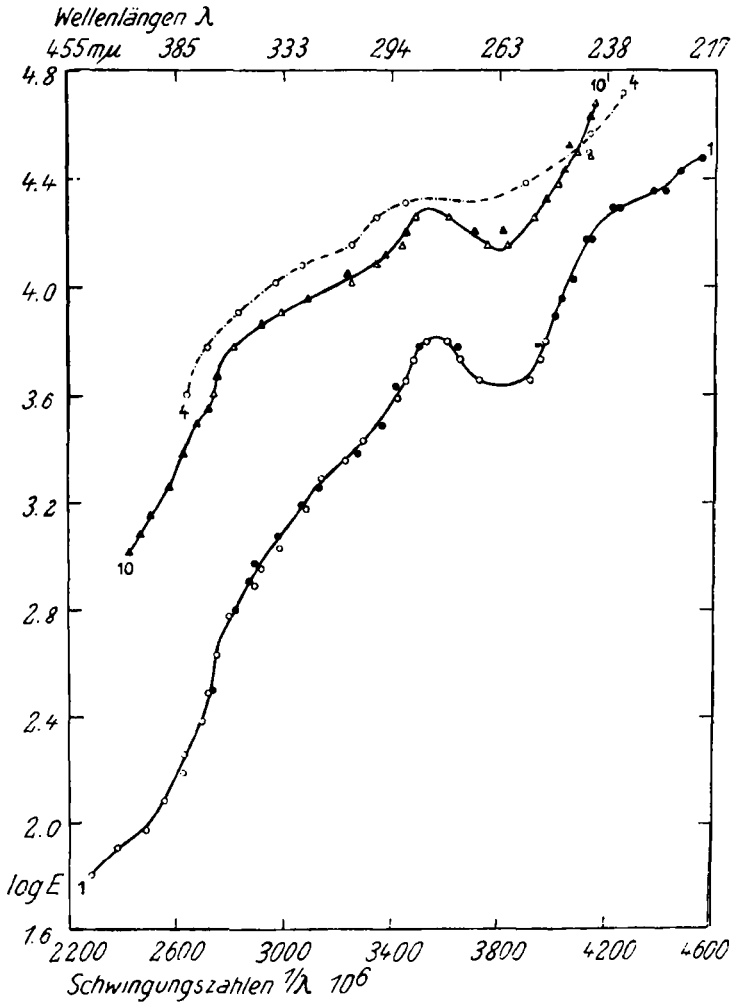


Fig. 3: Ultraviolett-Absorptionsspektren der Nadelholz-Lignine.

- |  |           |          |
|--|-----------|----------|
| 1. Fichten-Lignin-sulfonsäure in Wasser        | 0.1% O    | 0.01% ●  |
| 4. Kiefern-Alkali-lignin in äthylalkohol. NaOH | 0.0006% O | 0.001% ○ |
| 10. Fichten-Glykol-lignin in wäßrig. NaOH      | 0.004% ▲  | 0.01% ▲  |
|  | 0.0004% Δ | 0.001% Δ |

den besprochenen Verschiebungen und Intensitäts-Unterschieden abgesehen, im Kurven-Verlauf eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zeigen, so daß man tatsächlich berechtigt ist, von einem charakteristischen Lignin-Spektrum zu sprechen. Diese Tatsache erlaubt, in Verbindung mit

der Kenntnis des „Standard-Spektrums“ vom Roggenstroh-Alkali-lignin, ein Urteil über die Beschaffenheit eines Lignin-Präparates.

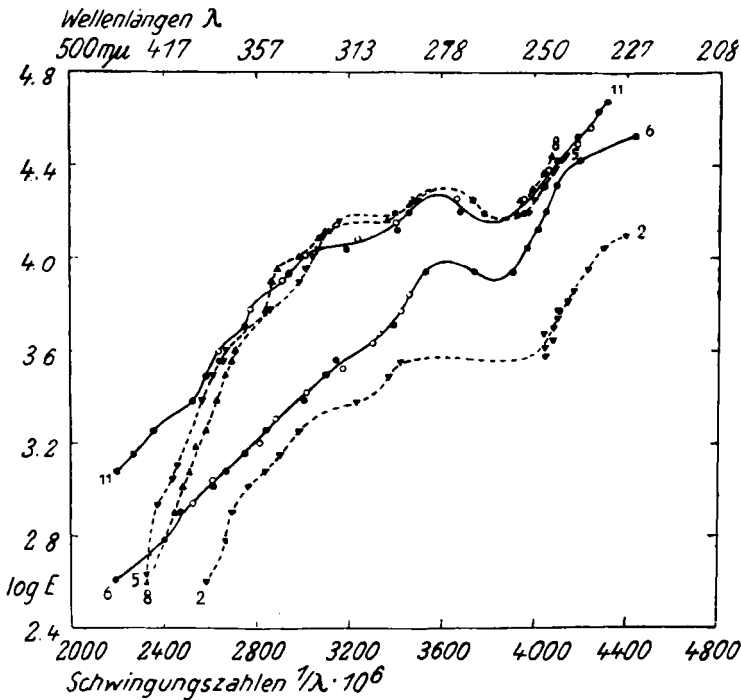


Fig. 4: Ultraviolett-Absorptionsspektren der Lignine aus Einjahres-Pflanzen.

- |   |              |
|---|--------------|
| 2. Roggenstroh-Lignin-sulfonsäure in Wasser         | 0.01% ▼---▼  |
| 5. Roggenstroh-Alkali-lignin in Äthylalkohol        | 0.01% ▼---▼  |
| 6. Jute-Alkali-lignin in 60-proz. Äthylalkohol      | 0.1% (○)——○  |
| 8. Roggenstroh-Methyl-alkali-lignin in Äthylalkohol | 0.01% ●---●  |
| 11. Flachs-Pektin-lignin in Äthylalkohol            | 0.01% ●---●  |
|   | 0.001% ○---○ |

Es sei nochmals hervorgehoben, daß im Hinblick auf die Herstellung unseres Stroh-Alkali-lignins für das Absorptionsspektrum nicht etwa Verunreinigungen oder wesensfremde Substanzen verantwortlich gemacht werden können. Der Methoxylgehalt des zur Aufnahme benutzten Roggenstroh-Alkali-lignins ist mit 18.50% sehr hoch gefunden worden, so daß Verunreinigungen durch irgendeine Substanz in einer Menge, die einer Absorption von  $\log E_{0.1\%} = 4.31$  entspräche, ausgeschlossen sind. Man ist also jedenfalls durchaus berechtigt, das gefundene Absorptionsspektrum auf das Lignin selbst zu beziehen.

Ein Vorteil der optischen Methode zur Erforschung der Lignin-Konstitution gegenüber den chemischen — jedenfalls bei dem gegenwärtigen Stande der Forschung —



läßt sich darin erblicken, daß man unkontrollierbare Reaktionen, die bei einem Abbau leicht eintreten können, ausschließen darf. Das Absorptionsspektrum des Roggenstroh-

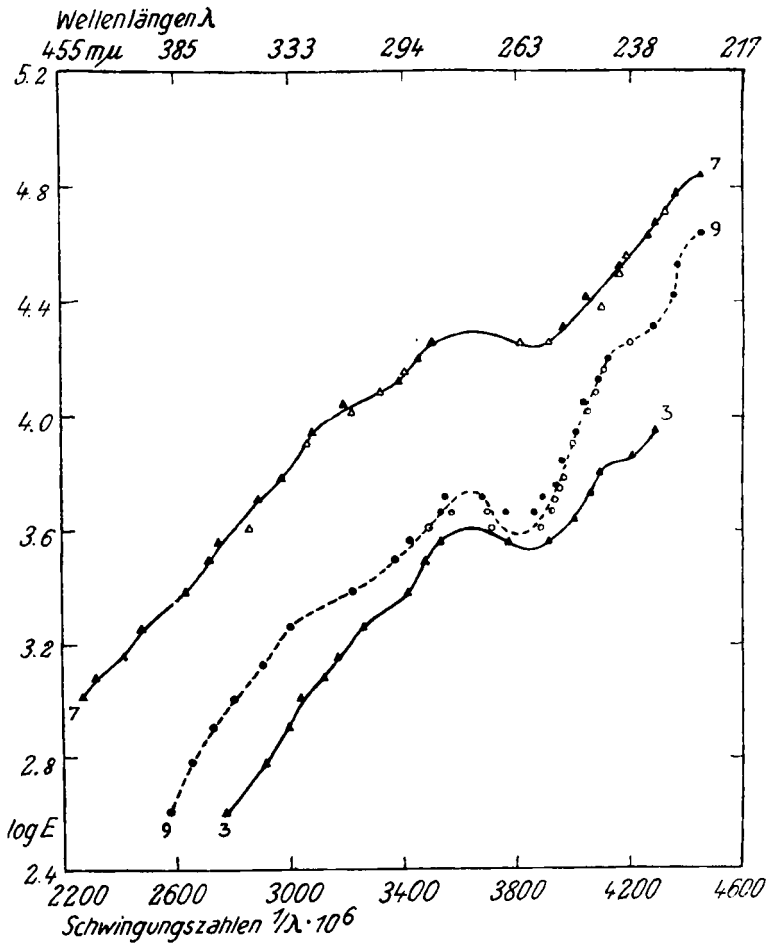


Fig. 5: Ultraviolett-Absorptionsspektren der Laubholz-Ligine.

- |   |  |
|---|--|
| 3. Linden-Lignin-sulfonsäure in Wasser  | 0.01% $\blacktriangle$ ——— $\blacktriangle$                                      |
| 7. Linden-Alkali-lignin in Äthylalkohol | 0.01% $\blacktriangle$ ——— $\blacktriangle$ , 0.001% $\triangle$ ——— $\triangle$ |
| 9. Buchen-Äthyl-lignin in Äthylalkohol  | 0.01% $\bullet$ - - - $\bullet$ , 0.001% $\circ$ - - - $\circ$                   |

Alkali-lignins kann als physikalische Charakteristik dieses sehr reinen Lignins selbst, nicht seiner Abbauprodukte angesehen werden. Daraus, daß das gleiche charakteristische Absorptionsspektrum bei den anderen Präparaten wiederkehrt, läßt sich ein direkter Schluß auf die Konstitution des Lignins, ohne Umweg über Zwischenreaktionen und Abbauprodukte, ziehen.

Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen.

Die Tabellen 2–5 auf S. 1303–1306 enthalten die Extinktionskoeffizienten einer Reihe von organischen Substanzen<sup>19)</sup>. Dem Benzol folgen seine Substitutionsprodukte nach schrittweiser Einführung neuer Substituenten, und

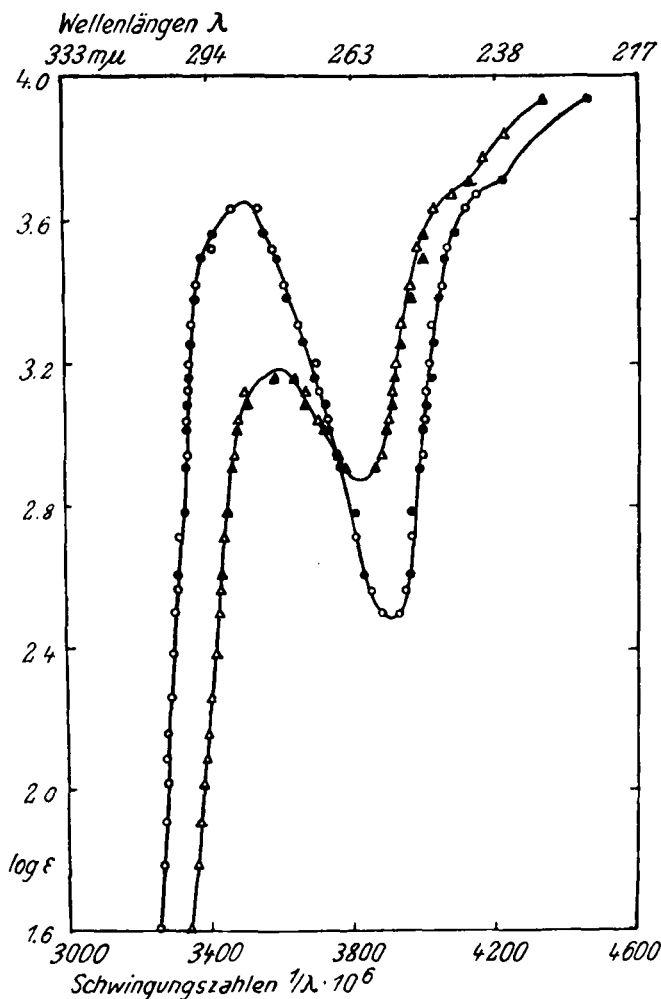


Fig. 6: Safrol in Hexan  
Myristicin in Hexan

$m/1000$  ○—○  $m/10000$  ●—●  
 $m/1000$  △—△  $m/10000$  ▲—▲

zwar einerseits von Seitenketten ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}_2\text{.CH:CH}_2$  usw. — waagerechte Reihe), andererseits einer oder mehrerer Hydroxyl- bzw. Alkoxyl-

<sup>19)</sup> Bei einigen Substanzen, deren Absorptions-Konstanten schon bekannt waren, ist das betreffende Literatur-Zitat angeführt, wenn wir keine Nachmessung vorgenommen haben. Bei anderen erfreuten wir uns der Mitwirkung der oben genannten Herren, deren Dissertationen das vollständige Versuchsmaterial enthalten.

gruppen ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  usw. — senkrechte Reihe). Durch Vereinigung beider Substitutionen, soweit die Substanzen leicht erreichbar oder für den hier erörterten Gegenstand wesentlich waren, ergibt sich ein systematischer

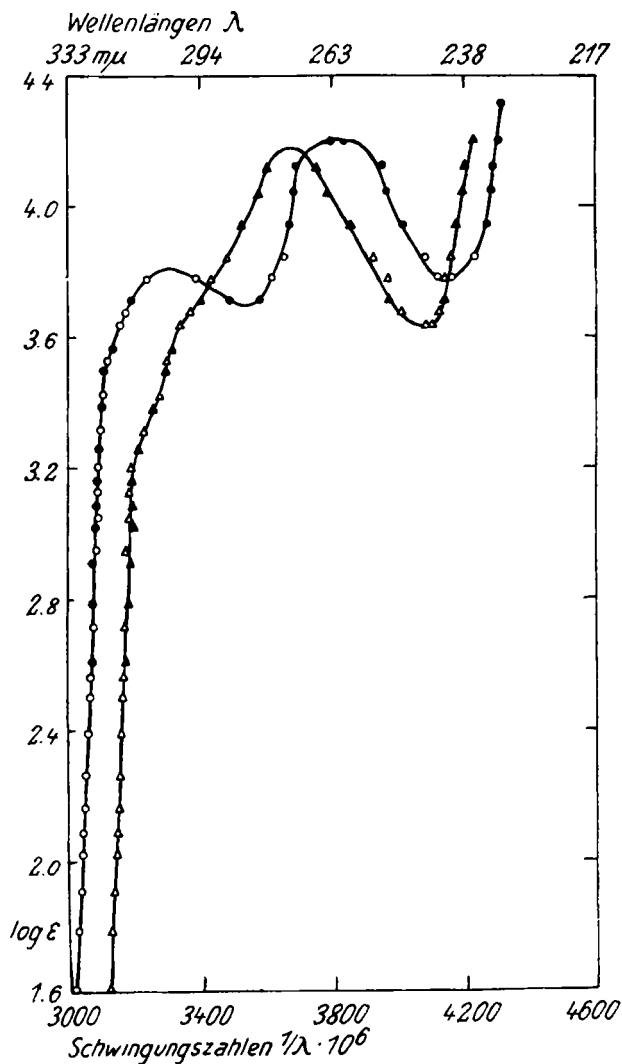


Fig. 7: Iso-safrol in Hexan

Iso-myristicin in Hexan

$m/_{1000}$  ○—○,  $m/_{10000}$  ●—●  
 $m/_{1000}$  △—△,  $m/_{10000}$  ▲—▲

Überblick des Einflusses auf das Spektrum. Für jede der angeführten Substanzen ist das Ultraviolett-Spektrum quantitativ genau ausgemessen worden, wie als Beispiele die vier Kurven der Tafeln 6 und 7 erkennen lassen. Im übrigen wird in dieser Mitteilung nur, wie bereits bemerkt, die Lage der Maxima und der Logarithmus des zugehörigen Extinktionskoeffizienten

angegeben. Auch in der Auswertung der Spektren beschränken wir uns hier nur auf das zum Verständnis des Lignin-Spektrums Notwendige. Eine allgemeinere Diskussion folgt a. a. O.

Jede Substitution des Benzolkernes führt zur Vertiefung der Absorption und zur Ausdehnung des Absorptionsgebietes nach längeren Wellen. Nur dann, wenn ein einzelner gesättigter Substituent eintritt, bleibt der Charakter des Benzol-Spektrums erhalten, und es findet nur eine Rotverschiebung statt. Toluol, Äthyl-benzol, *n*-Propyl-benzol (Ii, Tab. 3), auch Allyl-benzol (Ic, Tab. 2) und Hydro-zimtalkohol (II, Tab. 4) sind Beispiele hierfür. Die beiden letzteren lehren, daß eine Doppelbindung oder eine Hydroxylgruppe in einer Seitenkette dann optisch unwirksam sind, wenn zwischen ihnen und dem Benzolkern 2 oder mehr C-Atome liegen. Dementsprechend sind auch die Spektren von Iso-eugenol (Vd) und Coniferylalkohol (Ve) sehr ähnlich. Tritt die Doppelbindung dagegen in Konjunktion zum Ring, wie beim Propenyl-benzol (Id), oder nähert sich die Hydroxylgruppe dem Kern, wie z. B. beim  $\alpha$ -Oxyallyl-benzol (In), so wird das Spektrum völlig verändert. Statt der zwei Benzol-Banden treten, wie beim Benzaldehyd, drei Banden auf.

Der Eintritt von Hydroxyl- oder Alkoxygruppen in den Kern (wir haben uns bei den Äthern auf den Methyl- und Methylen-Rest beschränkt) bewirkt Veränderungen, die in den Reihen II–X dargestellt sind. Allgemein wird, unter ungefährer Beibehaltung des Benzol-Charakters, die Intensität der langwelligeren Benzol-Bande um etwa das 10-fache vergrößert, zugleich tritt eine Rotverschiebung auf, und zwar in der Reihenfolge Pyrogallol (IXa), Phenol (IIa), Brenzcatechin (IVa) wachsend.

Die Rotverschiebung der kurzwelligen Benzol-Bande dagegen nimmt in umgekehrter Reihenfolge zu, und in der gleichen Reihenfolge vermindert sich auch die Entfernung beider Maxima voneinander.

Dasselbe Bild wiederholt sich bei den Derivaten dieser Phenole, wofür als Beispiele die Absorptionskurven einerseits von Safrol (VIIIc) und Myristicin (Xc), andererseits von Iso-safrol (VIIId) und Iso-myristicin (Xd) in den Tafeln 6 und 7 abgebildet sind. (Diese Beobachtung könnte für die Auswertung der Lignin-Spektren von Wichtigkeit werden.) An diesen 4 Kurven sieht man auch wiederum deutlich den oben gekennzeichneten Unterschied zwischen der konjugierten und der nicht konjugierten Doppelbindung in der Seitenkette. Die weiteren Versuche über Absorptionsspektren organischer Verbindungen gehen vornehmlich in Richtung einer fortgesetzten Erforschung dieser Trioxy-benzol-Derivate.

Darüber, daß der Ferulaaldehyd (Coniferylaldehyd) (Vf) ein vom Coniferylalkohol (Ve) sehr abweichendes Spektrum zeigt, wurde schon kurz berichtet<sup>20)</sup>. Die fortgesetzte Konjugation der C:C-Doppelbindung und der C:O-Gruppe in der Seitenkette mit dem Kern bewirkt hier eine ganz beträchtliche Erhöhung des Absorptionskoeffizienten und eine gleichzeitige Verschiebung des ganzen Absorptionsgebietes nach längeren Wellen.

Von den vielen weiteren Möglichkeiten einer Auswertung des in den Tabellen 2–5 wiedergegebenen Materials seien nur einige Beispiele gebracht:

<sup>20)</sup> A. Hillmer u. E. Hellriegel, B. 62, 735 [1929].

Interessant ist die Verschiebung der Banden bei der Verätherung der Phenole. So ersieht man z. B. aus Tabelle 2, Reihe II und III, den Einfluß der eintretenden Methylgruppe. Das Hauptmaximum im langwelligen Ultraviolett liegt beim Phenol (IIa) bei 270 m $\mu$ , beim Anisol (IIIa) bei 271 m $\mu$ , ist also fast an der gleichen Stelle geblieben. Beträchtlich nach kürzeren Wellen verschoben dagegen ist dieses Maximum in der Aldehyd-Reihe (b): *p*-Oxy-benzaldehyd (IIb) 286 m $\mu$ , Anisaldehyd (IIIb) 267 m $\mu$ . Dasselbe, nur nicht so stark, tritt in der d-Reihe auf: bei Anol (II d) 292 m $\mu$ , Anethol (III d) 287 m $\mu$ . Zugleich ist hier beim Methylieren die Intensität deutlich erhöht, was in gleicher Weise beim Methylieren des Roggenstroh-Alkali-lignins (Tafel 4, Kurven 5 und 8) bemerkt wurde. Das zweite Maximum der d-Reihe verändert seinen Platz (260 m $\mu$ ) beim Veräthern nicht.

Der Einfluß der Verätherung auf die Lage der Maxima bei den zweiwertigen Phenolen ist wegen der größeren Mannigfaltigkeit der Äther noch interessanter, wenn auch naturgemäß verwickelter. Der Vergleich der Reihen IV—VIII zeigt dies im einzelnen. Es ergibt sich im allgemeinen<sup>21)</sup> folgende Regelmäßigkeit: Ausgehend von der unverätherten Brenzcatechin-Reihe IV wandert das erste Maximum nach längeren Wellen, sobald beide Hydroxylgruppen durch Methylen veräthert sind, bei den Monomethyläthern dagegen nach kurzen Wellen. Die Dimethyläther schwanken in ihrem Verhalten. Stets liegt jedoch das erste Maximum der Methylen-äther-Reihe (VIII) am weitesten nach dem Sichtbaren, das der Monomethyl-äther-Reihen (V und VI) am weitesten nach dem Schumann-Gebiet. Das zweite Maximum der Aldehyd-Reihe ist hingegen bei den Dimethyläthern am weitesten nach dem sichtbaren Ende gelegen, während es in der Propenyl-Reihe wiederum konstant bleibt.

Das Cubebin, dessen Konstitution bisher umstritten war<sup>22) 23)</sup>, müßte gemäß VIIIe (Tab. 3) analog dem Coniferylalkohol (Ve) und dem Zimt-alkohol (Ie) als Substanz mit konjugierter Doppelbindung eine Absorption vom Iso-eugenol-Typus zeigen. Dies ist nicht der Fall. Die Absorptionskurve verläuft wie die eines entsprechenden Körpers mit gesättigter Seitenkette. Damit wird die Konstitutionsfrage des Cubebins im Sinne einer dimeren Auffassung entsprechend dem Di-iso-safrol (VIIIk) oder der von E. Mameli<sup>23)</sup> vertretenen Auffassung entschieden.

Außer den Dimeren mit dem Cyclobutan-Ring<sup>24)</sup>, wie sie soeben im Cubebin und im Di-iso-safrol gekennzeichnet wurden, und zu denen sich noch das Di-iso-eugenol (Vk) gesellt, findet sich noch der Typ des Dehydro-di-iso-eugenols, das sich vom Diphenyl ableitet, und dessen bekanntester Vertreter das Dehydro-divanillin ist. Die Maxima des Dehydro-di-iso-eugenols liegen (in Äthylalkohol):

$$\begin{array}{ll} \lambda_{\max} = 292 \text{ m}\mu & \log \epsilon_{\max} = 3.61 \\ \lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu & \log \epsilon_{\max} = 4.25 \end{array}$$

<sup>21)</sup> Abweichungen in der c-Reihe sind vermutlich auf den Wechsel des Lösungsmittels zurückzuführen; siehe weiter unten.

<sup>22)</sup> z. B. E. Schmidt, B. **10**, 191 [1877]; Arch. Pharmaz. **56**, 34 [1877]; Pomeranz, Monatsh. Chem. **9**, 323 [1888]; vergl. auch neuere Lehrbücher d. organ. Chem., sowie Chem.-Kal. **1929**, II 112.

<sup>23)</sup> E. Mameli, Gazz. chim. Ital. **37**, II 483 [1907]; C. **1908**, I 385; Gazz. chim. Ital. **39**, I 477, 494 [1909]; C. **1909**, II 455, 456; Gazz. chim. Ital. **42**, II 546, 551 [1912]; C. **1913**, I 618, 619; Gazz. chim. Ital. **51**, II 353 [1921]; C. **1922**, I 1022.

<sup>24)</sup> vergl. hierzu auch E. Bergmann u. H. Weiß, A. **480**, 49 [1930].

Der Vergleich mit dem Iso-eugenol (Vd) zeigt, daß das erste Maximum unverändert geblieben ist, während das zweite, stärkere Maximum beträchtlich nach längeren Wellen verschoben wurde.

Untersucht man in Analogie zu G. Scheibe<sup>25)</sup> den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Banden, so ergibt sich z. B. beim Vanillin (Vc) und beim Piperonal (VIIIc) beim Übergang von einem Lösungsmittel kleineren zu einem solchen größeren Dipolmoments die Wanderung aller drei Banden nach längeren Wellen. Scheibe fand, daß das dem Carbonyl-Chromophor entsprechende Band nach kürzeren Wellen wandert.

Zum Schluß sei noch auf die große Ähnlichkeit der Spektren der Aldehyde und der Propenylverbindungen (Reihen b und d) hingewiesen.

#### Zur Auswertung von Absorptionsspektren bei komplizierteren Verbindungen.

Das Spektrum eines Gemisches mehrerer, nicht miteinander reagierender Substanzen ergibt sich aus der Summe der Extinktionskoeffizienten der einzelnen Bestandteile. Es läßt sich vorausberechnen und kann analytische Anwendung finden<sup>26)</sup>. In derselben Weise setzt sich das Spektrum irgendeiner Substanz nur dann rein additiv aus den Banden der einzelnen, als chemisch charakteristisch zusammenfaßbaren Atomgruppen zusammen, wenn sich diese Gruppen gegenseitig nicht beeinflussen. Je mehr solcher optisch wirksamen Atome und Atomgruppen in einem Molekül vorhanden sind, um so weniger wird dies im allgemeinen der Fall sein, und um so mehr spielt ihre gegenseitige Lage, ihre Häufung und wohl auch ihr relativer Anteil am Molekulargewicht der Substanz eine ausschlaggebende Rolle. Ähnlich wie bei der Refraktion bewirkt so auch bei der Absorption die Konjugation „ungesättigter“ Radikale eine „Exaltation“. Aus diesem Grunde ist die Zuordnung von Banden zu bestimmten Teilen des Moleküls nur bei einfachen Verbindungen und in bestimmten Fällen gestattet, bei komplizierterem Aufbau erscheint uns dagegen besondere Vorsicht nötig; hier vermag allein eine systematische Untersuchung weiterzuführen. Erschwert wird eine Zuordnung besonders auch dadurch, daß der Beobachtung ein beschränkter Spektralbereich zur Verfügung steht. Man steht z. B. öfters vor der Frage nach der Herkunft einer im kurzwelligen Ultraviolett plötzlich auftauchenden Bande. Durch die Erweiterung der technischen Hilfsmittel (Hinzunahme des Schumann-Gebietes) werden sich wahrscheinlich manche Zweifel beheben lassen.

Ein Beispiel für die Wechselwirkung oder gegenseitige Beeinflussung zweier, im Molekül vorhandener, ungesättigter Molekülteile geben die im Benzol bzw. Benzaldehyd vorhandenen Gruppen; es sei hier kurz dargelegt: Benzol zeigt nach V. Henri und P. Steiner<sup>27)</sup> im Bereich des Quarz-Ultraviolets (summarisch) zwei Banden mit den Maxima I ( $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 2.3$ ) und II ( $\lambda_{\max} = 200 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 3.9$ ). Benzaldehyd besitzt nach V. Henri<sup>28)</sup> drei Maxima: I' ( $\lambda_{\max} = 328 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 1.3$ ), II' ( $\lambda_{\max} = 281 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 3.2$ ) und III' ( $\lambda_{\max} = 244 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 4.2$ ). Es liegt vielleicht nahe, die Korrespondenz von II' und I, von III' und II anzunehmen, I aber auf die neu in das Molekül des Benzols eingetretene Carbonylgruppe zu beziehen, die beim Aceton ein Band I'' ( $\lambda_{\max} = 279 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\max} = 1.2$ ) hervor-

<sup>25)</sup> B. 58, 586 [1925].

<sup>26)</sup> vergl. die Dissertation des Hrn. E. Paersch.

<sup>27)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 175, 421 [1923].

<sup>28)</sup> V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919, S. 145.

ruft. Diese von mehreren Seiten geäußerte Meinung wird auch näher begründet, z. B. von Scheibe durch die bereits erwähnte gegensinnige Verschiebung einzelner Banden in Lösungsmitteln von verschieden großem Dipolmoment.

Diese Regel, von Scheibe aus dem Verhalten von Aceton, Mesityloxyd und Phoron für die Carbonylgruppe hergeleitet, trifft aber, wie oben gezeigt wurde, beim Vanillin und beim Piperonal nicht zu.

Auch in anderer Weise ist versucht worden, die Banden bestimmten Gruppen zuzuordnen, nämlich durch Betrachtung der Ultrarot-Banden der betreffenden Substanz. Henri hat gefunden, daß die Frequenzen der Ultraviolet-Banden ganzzahlige Vielfache der Frequenzen von Ultrarot-Banden seien, die sich ihrerseits leicht als zugehörig zu einer bestimmten unsymmetrischen Schwingung im Molekül berechnen ließen. Abgesehen von dem bedenkliehen Wechsel der ganzzahligen Faktoren, deren Wahl einer gewissen Willkür nicht entbehrt, ist im Rahmen der gegenwärtigen Auffassung über die Entstehung der Ultraviolet-Absorptionsspektren ein regelmäßiger und so einfach berechenbarer Zusammenhang zwischen Ultrarot- und Ultraviolet-Banden nicht wahrscheinlich.

Die Ausmessung und der Vergleich von Absorptionsspektren einer beträchtlichen Anzahl aromatischer Verbindungen hat uns bezüglich der Zuordnung vorsichtig gemacht. Wir begnügen uns mit einer mehr relativen Beurteilung der Veränderung der Spektren durch Einführung von Substituenten in ein Molekül. Die Spektren nur wenig veränderter Substanzen können recht verschiedenartig aussehen, so daß ihre einzelnen Banden nicht ohne weiteres auf eine bestimmte Atomgruppierung bezogen werden können.

Trotzdem sind natürlich auch wir der Meinung, daß sich gewisse Regeln ableiten lassen, sonst wäre ja auch die hier benutzte Methode für den angewandten Zweck der Konstitutions-Ermittlung nicht zu gebrauchen. Die Tabellen selbst, sowie die oben bereits gegebene kurze Diskussion lassen zweifellos erkennen, daß ein durch seine absolute oder relative Lage gekennzeichnetes Band bei Verbindungen vergleichbarer Konstitution häufig an derselben Stelle auftaucht, oder daß es trotz Veränderung seiner Lage im Rahmen des Gesamtspektrums deutlich wiederzuerkennen ist, sofern man den Vergleich an Objekten vornimmt, die in der Konstitution nicht allzuweit verschieden sind. Wenn so im folgenden Schlüsse auf die Konstitution des Lignins gezogen werden, so sind sie eben durch die große Zahl der in den Tabellen zusammengefaßten Versuchs-Substanzen eingehend begründet. Im allgemeinen bringen wir aber die Bänder nicht in ein festgelegtes Zuordnungs-Verhältnis zu einem Teil des Moleküles.

#### Chemische Folgerungen aus dem Lignin-Spektrum.

Aus den oben angeführten Gründen darf man die schon erwähnte starke Bande bei  $\lambda = 276 \text{ m}\mu$  im Lignin zuverlässig als charakteristisch für ein Benzol-Derivat ansprechen. Es erscheint so gut wie ausgeschlossen, daß eine Bande von solcher Intensität anderen Ursprungs sein sollte, man müßte denn annehmen, daß eine Reihe von Doppelbindungen, Carbonyl- oder ähnlichen optisch wirksamen Gruppen in konjugierter Stellung im Lignin vorhanden wäre. Gegen eine solche Annahme zeugen alle bisher auf chemischem Wege gefundenen Tatsachen. Für die Auffassung als Bande eines Benzol-Abkömmlings dagegen spricht ihre genaue Lage, sowie das Vorhandensein einer zweiten, noch stärkeren Bande im kurzwelligen Ultraviolet, die sich besonders bei der Lignin-sulfonsäure bei  $\lambda = 233 \text{ m}\mu$  noch gut ausmessen läßt<sup>29)</sup>.

<sup>29)</sup> Die Messungen von E. Hägglund u. F. W. Klingstedt (l. c.) stehen mit unseren durchaus in Übereinstimmung.

Nach dem spektralen Bild und in Übereinstimmung mit den auf chemischem Wege erhaltenen Ergebnissen wird man im Lignin eine Substanz vermuten, deren Grundkörper sich aus 2- oder 3-wertigen Phenolen, die teilweise methyliert sind, zusammensetzt. Ein Vergleich der Lignin-Spektren mit denen bekannter aromatischer Substanzen nach den Tabellen 2—5 zeigt, daß nach Lage des Maximums für einen solchen die Reihen c, i, k, r und s allein in Frage kommen, d. h. alle Substanzen, die eine gesättigte Seitenkette, jedenfalls eine solche ohne konjugierte ungesättigte Bindungen, enthalten. Hieraus, ebenso wie aus der schon erwähnten Verschiebung der Maxima, ergeben sich Anhaltspunkte für die Konstitution des Lignins, die durch weitere vergleichende optische Untersuchungen gestützt werden könnten. Jedenfalls läßt sich schon heute sagen, daß Doppelbindungen in Konjugation mit dem Benzolkern oder ebensolche Keton- oder Aldehydgruppen in freier Form im Lignin nicht vorhanden sind. Nicht ausgeschlossen dagegen sind Glykole, Oxyde oder äther-artige Verknüpfungen.


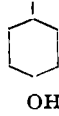
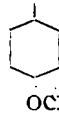
## Tabellen.

## Lage der Hauptmaxima der Ultraviolett-Absorption aromatischer Verbindungen.

Das Lösungsmittel ist in Klammern angegeben. Die Lage jedes Maximums ist gekennzeichnet durch die Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  in  $m\mu$  (erste Zahl jeder Zeile) und durch den Logarithmus des zugehörigen Extinktionskoeffizienten,  $\log \epsilon_{\max}$  (zweite Zahl, kursiv gedruckt).

Infolge teilweiser Verdeckung der Bande nur schwer ablesbare Zahlenwerte sind in Klammern gesetzt.

Tabelle 2.

Substitution in der Seiten- kette im Benzolkern	H 	CHO 	CH <sub>2</sub> .CH:CH <sub>2</sub> 	CH:CH.CH <sub>3</sub> 
	a	b	c	d
I 	Benzol <sup>30)</sup> (in Hexan) 255—2.35 198—3.92	Benzaldehyd <sup>31)</sup> (in Äthylalkohol) 328—1.30 281—3.21 244—4.21	Allyl-benzol (in Hexan) 261—2.35	Propenyl-benzol (in Hexan) 286—2.65 260—3.32
II  OH	Phenol <sup>32)</sup> (in Hexan) 270—3.30 215—3.92 204—4.02	p-Oxy-benz- aldehyd (in Hexan) 318—2.91 286—4.26 (267—3.92)	Chavicol	Anol (in Äthylalkohol) 292—3.36 260—4.32
III  OCH <sub>3</sub>	Anisol <sup>33)</sup> (in Hexan) 271—3.33	Anisaldehyd (in Hexan) 267—4.19	Esdragol (in Äthylalkohol) 272—3.27	Anethol (in Äthylalkohol) 287—3.52 260—4.26

<sup>30)</sup> V. Henri u. P. Steiner, Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 421 [1923].

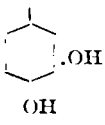
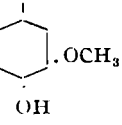
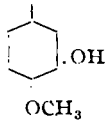
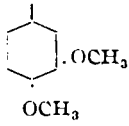
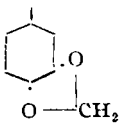
<sup>31)</sup> V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919, S. 145.

<sup>32)</sup> F. W. Klingstedt, Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 812 [1922].

<sup>33)</sup> G. Scheibe, B. **59**, 2617 [1926].



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Substitution in der Seiten- kette im Benzolkern	H 	CHO 	CH <sub>2</sub> .CH:CH <sub>2</sub> 	CH:CH.CH <sub>3</sub> 
	a	b	c	d
IV 	Brenz- catechin <sup>34)</sup> (in Hexan) 277—3.43 215—3.55	Protocatechu- aldehyd (in Äthylalkohol) 316—3.92 287—4.02 232—4.11	1,3,4-Allyl- brenzcatechin (in Äthylalkohol) 284—3.52 (228—3.72)	1,3,4-Propenyl- brenzcatechin
V 	Guajacol (in Hexan) 276—3.43	Vanillin (in Hexan) 300—3.89 267—4.14 223—4.14 <sup>35)</sup> (in Äthylalkohol) 308—4.10 281—4.12 229—4.27 (in Wasser) 331—3.17 291—3.84	Eugenol (in Hexan) 282—3.65 229—3.87 <sup>36)</sup> (in Äthylalkohol) 282—3.46	Iso-eugenol (in Hexan) 292—3.67 262—4.23 (in Äthylalkohol) 292—3.67 262—4.23
VI 	Guajacol (infolge der fehlenden Seiten- kette identisch mit Va)	Iso-vanillin	Chavibetol (in Äthylalkohol) 281—3.58	Iso-chavibetol (in Äthylalkohol) 296—3.74 260—4.27
VII 	Veratrol <sup>35)</sup> (in Hexan) 278—3.39 225—3.80	Veratrum- aldehyd (in Hexan) 304—3.94 272—4.22 (232—4.35)	Eugenol- methyläther (in Hexan) 281—3.45 (in Äthylalkohol) 280—3.56	Iso-eugenol- methyläther (in Hexan) 293—3.72 262—4.19 (in Äthylalkohol) (295—3.25) 261—3.93
VIII 	Brenzcatechin- methylenäther (in Hexan) 284—3.52 (222—3.69)	Piperonal (in Hexan) 308—3.98 268—4.06 (in Äthylalkohol) 313—3.98 274—3.83 (in Wasser) 316—3.99 278—3.88	Safrol (in Hexan) 285—3.65	Iso-safrol (in Hexan) 302—3.81 261—4.21 (in Äthylalkohol) 301—3.69 261—4.10

<sup>34)</sup> F. W. Klingstedt, Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 364 [1923].<sup>35)</sup> P. Steiner, Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 744 [1923].<sup>36)</sup> J. Savard, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1072 [1928].

Tabelle 2 (Fortsetzung).

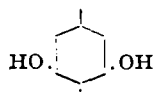
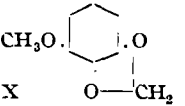

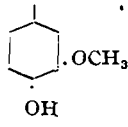
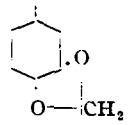

Substitution in der Seiten- kette in Benzolkern	H	CHO	CH <sub>2</sub> .CH:CH <sub>2</sub>	CH:CH.CH <sub>3</sub>
	a	b	c	d
 IX OH	Pyrogallol (in Äthylalkohol) 265—2.92	Gallusaldehyd		
 X		Myristicin- aldehyd (in Hexan) 293—3.98	Myristicin (in Hexan) 278—3.19	Iso-myristicin (in Hexan) (291—3.71) 272—4.18

Tabelle 3

Substitution in der Seiten- kette in Benzolkern	CH:CH.CH <sub>2</sub> .OH	CH:CH.CHO	CH:CH.CO.CH <sub>3</sub>
	e	f	g
I 	Zimtalkohol (in Hexan) 285—3.05 249—4.23	Zimtaldehyd (in Hexan) (339—1.75) (300—2.87) 278—4.35 (225—4.15)	
V 	Coniferylalkohol (Glucosid Coniferin) (in Äthylalkohol) 293—3.63 261—4.24	Ferulaaldehyd (Coniferylaldehyd) (in Äthylalkohol) (415—3.95) 340—5.34 (313—5.17)	Ferulasäure-methyl- keton (in Äthylalkohol) (410—3.62) 340—5.33 (311—5.16)
VIII 	Cubebin (dimer) (in Äthylalkohol) 287—3.61 235—3.62	Piperonyl-acrolein (in Äthylalkohol) 338—5.20 (298—5.04)	Piperonyl-acrylsäure- methylketon (in Äthylalkohol) (380—4.36) 336—5.19 (299—4.97)
Substitution in der Seiten- kette in Benzolkern	CH:CH.COOH	CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	CH—CH.CH <sub>3</sub>   CH—CH.CH <sub>3</sub>
	h	i	k
I 	Zimtsäure <sup>37)</sup> (in Äthylalkohol) 271—4.35	n-Propyl-benzol (in Hexan) 261—2.33	

37) V. Henri, Études de Photochimie, Paris 1919, S. 139.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

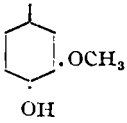
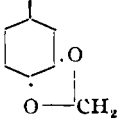
Substitution in der Seiten- kette im Benzolkern	CH:CH.CO <sub>2</sub> H 	CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> 	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}-\text{CH}. \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}. \text{CH}_3 \\   \end{array}$
	h	i	k
V 	Ferulasäure (in Äthylalkohol) 320—5.16 (285—5.07)		Di-iso-eugenol (in Äthylalkohol) 285—3.97 (235—4.10)
VIII 	Piperonyl-acrylsäure (in Äthylalkohol) 322—5.18 (281—4.94)	Dihydro-safrol (in Hexan) 286—3.58	Di-iso-safrol (in Äthylalkohol) 292—4.13

Tabelle 4.


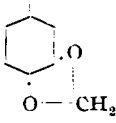
Substitution in der Seiten- kette im Benzolkern	CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .OH 	CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CHO 	CH(OH).CH:CH <sub>2</sub> 	CH(OH).CH <sub>2</sub> .OH 
	l	m	n	o
I 	Hydro-zimt- alkohol (in Hexan) 261—2.34	Hydro-zimt- aldehyd (in Hexan) 302—1.65 (269—2.59) 252—2.56	α-Oxyallyl- benzol (in Hexan) 247—3.12	Phenyl-glykol (in Äther) 258—2.34

Tabelle 5.

Substitution in der Seiten- kette im Benzolkern	CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> 	CH <sub>2</sub> .CO.CH <sub>3</sub> 	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}-\text{CH}. \text{CH}_3 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}. \text{CH}_3 \end{array}$
	p	q	r	s	t
VIII 	α-Keto- dihydro-safrol (in Hexan) 300—3.79 268—3.86 (in Äthyl- alkohol) 305—3.98 272—3.92	β-Keto- dihydro-safrol (in Äthyl- alkohol) 284—3.74	Iso-safrol- oxyd (in Hexan) 285—3.58 (in Äthyl- alkohol) 286—3.55 (237—3.64)	Safrol-oxyd (in Äthyl- alkohol) (308—1.75) 287—3.69	α-Methoxy- iso-safrol (in Äthyl- alkohol) 293—3.82 254—3.92

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Hilfe und Unterstützung allein die vorstehende Untersuchung ermöglicht worden ist, sprechen wir den aufrichtigsten Dank aus!