

wird, ist das einzige Produkt Purpurin, das durch Vergleich mit einer Probe von reinem Purpurin, sowie durch Herstellung seines Acetylderivates identifiziert wird. Bei 145–150° jedoch wird eine Säure erhalten, die mit Natriumbicarbonat extrahiert und dann abfiltriert wird. Das Filtrat wird angesäuert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus verd. Essigsäure umgelöst. Er schmilzt bei 220–222°, ist jedoch nicht chlorfrei.

0.5 g der Substanz wird in 50 ccm Wasser, das 2 ccm Ammoniak enthält, gelöst; dann wird Natriumhydrosulfit zugesetzt, bis sich die Farbe von rot in braungelb umwandelt. Die Temperatur wird auf 15° erhalten, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, erwärmt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, mit einer Lösung von Baryt behandelt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus seinem unlöslichen Bariumsulfat wird das Munjistin regeneriert und der Prozeß wiederholt, bis die obenstehende Flüssigkeit bei Zusatz von Baryt ganz farblos bleibt. Die Bariumverbindung wird durch Salzsäure zersetzt, ausgewaschen, getrocknet und schließlich aus verd. Essigsäure umgelöst. Das Produkt ist chlorfrei und schmilzt bei 229 bis 230°. Ein Gemisch mit natürlichem Munjistin aus *Rubia Munjista* schmolz bei 227–228°.

123. Peter Klason: Beitrag zur Kenntnis des Lignins der Nadelhölzer (XVI. Mitteil.¹⁾).

(Eingegangen am 5. Februar 1932.)

1. α -Lignosulfonsäure.

Es hat sich gezeigt, daß der Methoxylgehalt der α -Lignosulfonsäure (*trimer*.-Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure) mehr oder weniger unterhalb der für Coniferylaldehyd berechneten Menge liegt. Die α -Säure wurde durch Kochsalz aus der Lauge gefällt und dann durch Dialyse gereinigt. Die Lösung lieferte beim Fällern mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid ein Salz mit 10.5% CH_3O (ber. 12.6%); sie wurde nun methyliert und, nachdem die Verunreinigungen durch Dialyse entfernt waren, wieder mit Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Der Methoxylgehalt war jetzt 18.1%, ber. 16.7%. Die Säure war somit vollständig methyliert; außerdem war auch eine Phenol-Hydroxylgruppe methyliert worden.

Bei der Aldol-Reaktion geht der Acetaldehyd in β -Oxy-butyrinaldehyd über, welcher seinerseits durch Verlust von „Aldol-Wasser“²⁾ in Crotonaldehyd verwandelt wird. Ebenso verhält es sich hier. Es hat sich gezeigt, daß die doppelten Bindungen der Säure methyliert werden können, wie wenn das „Aldol-Wasser“ vorhanden wäre. Allerdings gelingt dies nur recht schwierig durch eine intensive Methylierung. Die Sache verhält sich offenbar so, daß die doppelte Bindung von selbst ein wenig „Aldol-Wasser“ aufnimmt, das dann methyliert werden kann, und so geht es fort, bis fast das Ganze methyliert worden ist.

Bei intensiver Methylierung der Säure $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, H_2SO_4 fand Heuser 25% CH_3O , ich³⁾ 23.6%; ber. 26.8%. Dasselbe findet hier statt. Schon nach einer einfachen Methylierung ist der Methoxylgehalt 18.1%, statt ber. 16.7%, und durch wiederholte Methylierungen konnten 23.8% erreicht werden.

¹⁾ XV. Mitteil.: B. 64, 2733 [1931].

²⁾ s. B. 64, 2734 [1931].

³⁾ B. 63, 795 [1930].

Offenbar enthält demnach die α -Säure kein Methylendioxyl; daraus folgt aber nicht, daß diese Gruppe auch im Lignin selbst nicht vorhanden sein kann, wie Freudenberg annimmt; denn es wäre ja möglich, daß sie bei der Sulfite-Kochung als Formaldehyd abgespalten wird. Die Ablauge enthält in der Tat Formaldehyd.

Falls die α -Lignosulfonsäure einen Aldehydkomplex enthält, darf man erwarten, daß sie durch H_2O_2 zur entsprechenden Carbonsäure oxydiert werden kann, wie ich es auch früher⁴⁾ bei der Di-coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure gefunden habe.

Ich habe nun dasselbe Experiment mit der trimeren Säure wiederholt. Man setzt hierbei zweckmäßig ein paar Tropfen Eisenchlorid-Lösung zu, weil sonst die Oxydation zu langsam geht. Nach 2–3 Tagen war die Reaktion zum Stillstand gekommen. Der Überschuß an H_2O_2 wurde mit Platinmohr weggenommen. Die Naphthylamin-Fällung wurde analysiert.

$2C_{10}H_{10}O_3, C_9H_8O_3 \cdot O \cdot H_2SO_3, C_{10}H_9N$.

Ber. C 61.5, S 4.2, N 1.8, CH_3O 8.2. Gef. C 61.7, S 4.2, N 1.8, CH_3O 8.1.

Der Aldehyd-Komplex war demnach zu einer Carbonsäure oxydiert, und in dem einen der Coniferyl-Komplexe, aus welchem das Methoxyl schon beim Sulfite-Kochen teilweise abgespalten war, war jetzt auch der Rest hydrolysiert worden. Hieraus geht also deutlich hervor, daß in dem einen der Komplexe Methoxyl nicht so fest gebunden ist wie in den beiden anderen.

Wird die oxydierte Lösung mit Ätzkali neutralisiert und danach mit Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt, so erhält man einen Niederschlag, in welchem auch die Carboxylgruppe mit Naphthylamin neutralisiert worden ist. Vor der Analyse muß die Substanz sorgfältig mit Äther extrahiert werden.

$2C_{10}H_{10}O_3, C_9H_8O_3 \cdot O \cdot H_2SO_3, 2C_{10}H_9N$. Ber. S 3.5, N 3.1. Gef. S 3.7, N 3.1.

2. β -Lignosulfonsäure.

Die β -Lignosulfonsäure wurde wie früher angegeben⁵⁾ dargestellt. Ihre Formel ist $(C_9H_9O_4)_2, C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3$ ⁶⁾. Die Säure ist besonders charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in eine polymere, stark dunkelgefärbte Säure, die Mela-lignosulfonsäure⁷⁾, übergeht. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich, daß in derselben 2 Phenol-Hydroxyle in *o*-Stellung stehen. Sie gibt keine Lignin-Reaktionen und wird durch Naphthylamin-Hydrochlorid nicht gefällt. Wenn die Lösung der Säure mit SO_2 gesättigt und danach einige Stunden bis auf 130° erhitzt wird, so tritt Spaltung ein. Mit dem Naphthylamin-Salz entstehen dann gemischte Fällungen: $2C_9H_9O_4, H_2SO_3, C_{10}H_9N \cdot H_2O$ und $C_{10}H_{10}O_3, H_2SO_3, C_{10}H_9N \cdot H_2O$.

Ber. C 60.3, S 6.8, N 2.4, CH_3O 3.3. Gef. C 60.0, S 6.5, N 2.3, CH_3O 3.4.

Mit dem Lignin im Baumsaft verhält es sich ebenso.

Die β -Säure kann wie die α -Säure leicht methyliert werden. Sie verliert dadurch das Vermögen, sich zu polymerisieren. Ihre hellgelbe Farbe wird in der Wärme nicht verändert. Die methylierte Säure verhält sich auch indifferent gegen H_2O_2 und wird von dem Naphthylamin-Salz nicht gefällt. Durch Erhitzen mit SO_2 wird sie nicht gespalten. Die methylierte

⁴⁾ B. 55, 453 [1922].

⁵⁾ B. 61, 614 [1928].

⁶⁾ B. 64, 2734 [1931].

⁷⁾ B. 64, 2735 [1931].

β -Säure ist also eine sehr beständige Verbindung. Ihre Salze sind so leicht löslich, daß ein analysierbares Salz bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Die Mela-Säure wurde ebenfalls methyliert. Nachdem das Produkt durch Dialyse gereinigt war, konnte mit β -Naphthylamin ein Salz erhalten werden, welches, bei 100° getrocknet, 60.4% C und 11.4% CH_3O enthält; ber. für die Formel $2 \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4, \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ 61.7% C, 12% CH_3O .

Das „Aldol-Wasser“ ist also methyliert worden, aber nicht die beiden Phenol-Hydroxylgruppen, welche die Bildung der Mela-lignosulfonsäure veranlassen.

Bemerkenswert ist, daß in dem β -Lignin das „Aldol-Wasser“ der Gruppe $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ viel stärker gebunden ist als in dem α -Lignin, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, so daß es weder bei der Sulfit-Kochung, noch bei der Lignin-Darstellung durch starke Mineralsäuren entfernt wird.

3. Das freie alkohol-lösliche Reserve-Lignin.

Es findet sich hauptsächlich in der dunklen Schicht zwischen den Jahresringen. Nachdem mit Äther Harz und Fett aus dem feinzerteilten Holz ausgezogen waren, wurde das alkohol-lösliche Lignin mittelst Methylalkohols, welcher über Kaliumhydrat destilliert war, bei höchstens der Siedetemperatur des Methylalkohols gelöst. Hierdurch wurde vermieden, daß auch selbst die geringste Spur eines Kohlenhydrats gelöst wurde⁸⁾. Durch wiederholte Behandlung mit Äther und Chloroform wurde das Lignin dann weiter gereinigt. Man erhielt so insgesamt 1–2% vom Gewicht des Holzes. Es macht somit keine Schwierigkeiten, durch Arbeiten in größerem Maßstabe bedeutende Mengen dieses Lignins darzustellen. Das Produkt ist leicht löslich in Methylalkohol mit schön gelber Farbe und neutraler Reaktion. Es hatte die Zusammensetzung C 60.2, H 5.8, CH_3O 12.5, Acetoxyl (als Essigsäure berechnet) 6.8 (davon 1% Ameisensäure). Methyliert, gab das Lignin 21.6% CH_3O , ber. 24%.

Ich habe früher die Zusammensetzung des Gesamt-Lignins im Holz (das „genuine Lignin“ nach der Terminologie von Fuchs) und dessen Eigenschaften in folgenden Formeln wiedergegeben:

α -Lignin $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4)_6$	1176
β -Lignin $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$	644
	<hr/> 1820

Hierfür wird berechnet C 60.4, H 5.9, CH_3O 12.0, Acetoxyl (als Essigsäure) 6.5.

Die quantitative Zusammensetzung des „alkohol-löslichen Lignins“ ist also genau dieselbe wie die des „Gesamt-Lignins“. Dies muß wohl als ein Zeichen dafür gelten, daß wir uns auf festem Boden befinden.

Das alkohol-lösliche Lignin gibt die Lignin-Reaktionen mit großer Schärfe. Das Verhalten seiner Lösung gegen Naphthylamin-Hydrochlorid und schweflige Säure ist dasselbe wie das des Lignins im Holz. Das gelbe Naphthylamin-Salz hat die normale Zusammensetzung $3 \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}-\text{H}_2\text{O}$.

⁸⁾ Schon 1911 stellten Fagerlind und ich dieses Lignin dar (Schriften d. Vereins d. Cellulose- u. Papier-Chemiker, Heft 2).

Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieses Lignins gegen Phloroglucin, weil dies das gewöhnlichste Reagens auf Lignin in verholzten Geweben ist. Falls eine Lösung von Lignin in Methylalkohol mit einer salzsaurer Lösung von Phloroglucin versetzt wird, färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Nimmt man jedoch eine äußerst verdünnte Lösung und tropft diese auf Filtrierpapier, so entsteht eine hübsche rotviolette Farbe. Es scheint, als ob die Gegenwart von Cellulose erforderlich ist, damit man den richtigen Farbenton erreicht. Man könnte eine solche Lösung geradezu als Reagens auf Cellulose benutzen. Leider muß die Cellulose selbst dabei nicht lignin-haltig sein. Die Verbindung von Lignin und Phloroglucin ist alkohol-löslich und konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Im Cellulose-Papier wird die Verbindung aber ganz unlöslich.

Das Verhältnis des Lignins im Holz zu den Kohlenhydraten ist oftmals erörtert worden. Ich habe seinerzeit die Bestimmung von Glucose in der Sulfit-Ablauge durch Überführung in das Kaliumsalz der Zuckersäure ausgeführt⁹⁾; leider wurde dabei der Zucker-Gehalt doppelt so hoch (zu 7.9%) angegeben wie den analytischen Zahlen entsprach: Der Gehalt war nur 3.9% vom Gewicht des Holzes. Diese Zahl ist nur als ungefähr richtig zu bezeichnen. Man findet nun, daß Lignin mit dem Mol.-Gew. 1820 und Glucose mit dem Mol.-Gew. 180 sich im Holz wie 30 (Gehalt an Lignin im Holz) zu 3 (Glucose) verhalten. Dies kann ein Anzeichen für die Möglichkeit sein, daß das Lignin im Holz einfach als ein Glucosid anzusprechen ist; wäre dies wirklich der Fall, so müßte man das Lignin als an Cellulose adsorbiert auffassen, wie dies Wislicenus annimmt. Es wirkt als ein Puffer gegen die Steifheit der krystallisierten Cellulose.

Das Reserve-Lignin enthält aber keinen Zucker. Es setzt sich als eine selbständige Bildung zwischen den Jahresringen überall da an, wo ein großer Druck vorhanden ist. Die Hemi-cellulose ist nicht mit Lignin verbunden.

124. K. Ziegler und Ph. Orth: Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs, XI. Mitteil.: Über labile Radikal-peroxyde.

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

(Eingegangen am 10. Mär. 1932.)

Im Verlaufe ihrer grundlegenden Entwicklungen über das Eingreifen von Radikalketten in den Reaktionsmechanismus organischer Vorgänge deuten F. Haber und R. Willstätter¹⁾ die Möglichkeit an, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf gewisse, in isolierter Form nicht nachweisbare unbeständige Radikale, Peroxyd-Radikale der Formel $R.O.O \rightarrow$ (in einem speziellen Fall z. B. $CH_3.C(O).O.O \rightarrow$) als Primärprodukte im Sinne der Englerschen Theorie entstehen. In diesem Zusammenhang bietet vielleicht die Mitteilung einiger Beobachtungen Interesse, die wir beim Studium der Einwirkung von Sauerstoff auf vergleichsweise beständige Radikale der Triaryl-methyl-Gruppe sammeln konnten. Sie beweisen die Existenz bisher übersehener, labiler primärer Radikal-peroxyde.

Die lange bekannten und im krystallisierten Zustande isolierten Triarylmethyl-peroxyde der Formel $(Ar)_3C.O.O.C(Ar)_3$ sind recht reaktions-

⁹⁾ Sv. Pappers-Tidning 1917, 14.

¹⁾ B. 64, 2849 [1931].