

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 salzauren 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 3.4 % 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.¹⁾

(Eingegangen am 10. Mär. 1932.)

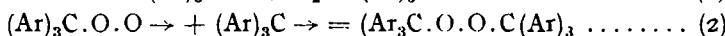
Im Verlaufe ihrer grundlegenden Entwicklungen über das Eingreifen von Radikalketten in den Reaktionsmechanismus organischer Vorgänge deuten F. Haber und R. Willstätter¹⁾ die Möglichkeit an, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf gewisse, in isolierter Form nicht nachweisbare unbeständige Radikale, 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 Triaryl-methyl-peroxyde der Formel $(Ar)_3C.O.O.C(Ar)_3$ sind recht reaktions-

⁹⁾ Sv. Pappers-Tidning 1917, 14.

¹⁾ B. 64, 2849 (1931).

träge. Ihre direkte Bildung aus $2(\text{Ar})_3\text{C}$ und O_2 würde einen unwahrscheinlichen Dreierstoß erfordern. Wahrscheinlicher ist folgender Mechanismus der Autoxydation:



Einen ersten Hinweis für die Bildung einer unbeständigen Substanz von besonders kräftiger Oxydationswirkung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Triphenylmethyl erhielt der eine von uns zusammen mit L. Ewald²⁾ gelegentlich des Studiums der Kinetik der Absorption von Sauerstoff durch Lösungen des Hexaphenyl-äthans. Es wurde damals gefunden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit stark vom Sauerstoff-Druck und der Konzentration des Äthans abhängig ist. Es ließ sich aber zunächst nicht feststellen, ob das Tempo der Sauerstoff-Aufnahme größer oder kleiner ist als die Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyl-äthans. Später wurde dann nach einem neuen Verfahren³⁾ die Zerfallskonstante des genannten Kohlenwasserstoffs bei 0° und in Chloroform als Lösungsmittel exakt gemessen. Da die Autoxydationsversuche in Toluol angestellt worden waren, schien es geboten, die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption auch noch in Chloroform zu bestimmen. Derartige Versuche sind jetzt nachgeholt worden. Es ergab sich, daß die Lösung erheblich rascher Sauerstoff aufnimmt, als das Äthan dissoziiert (bei 1 Atm. Druck etwa 2–4-mal rascher⁴⁾). Es ist dies der definitive Beweis für die früher nur vermutungsweise ausgesprochene Behauptung, daß bei der Autoxydation des Hexaphenyl-äthans ein Teil des Kohlenwasserstoffs auch direkt, ohne vorherigen Zerfall in 2 Mol. Triphenylmethyl, oxydiert wird.

Die früher unter dieser jetzt bewiesenen Voraussetzung bereits durchgeführte Diskussion der Versuchs-Ergebnisse von Ziegler und Ewald macht es sehr wahrscheinlich, daß die direkte Oxydation des Hexaphenyl-äthans auf dem Umwege über ein besonders reaktionsfähiges labiles Peroxyd, vermutlich ein Peroxyd-Radikal im Sinne von Haber und Willstätter, erfolgt, etwa nach dem Schema:



Das zurückgebildete $\text{R} \rightarrow$ kehrt in die bei 1 Atm. Sauerstoff-Druck vermutlich nur kurze Reaktionskette zurück⁵⁾.

Augenfälliger als durch diese noch stark ergänzungsbedürftigen Messungen wird die Existenzmöglichkeit labiler Radikal-peroxyde von hoher Oxydationskraft aus anderen Beobachtungen bewiesen.

Im Rahmen unserer Versuche zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit sechsfach substituierter Äthane studierten wir u. a. auch die Einwirkung von Chloranil auf das Bis-[9-phenyl-fluorenyl] (I)₂, um zu prüfen,

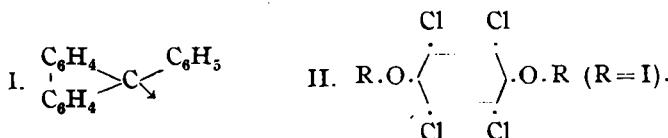
²⁾ A. 479, 277, u. zw. bes. 287 [1930].

³⁾ Ebenda, S. 292.

⁴⁾ Nach einem Versuch von K. Weber.

⁵⁾ Wir diskutieren das eben entwickelte Schema vorläufig nur als eine Möglichkeit. Es ist noch völlig ungewiß, ob die Reaktion (3) überhaupt zum Peroxyd $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ führt, oder ob in dieser Reaktionsphase ein anderes Oxydationsprodukt des Äthans entsteht. Es ist z. B. auch ein Verlauf $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \rightarrow + \text{R} \cdot \text{R} = \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{R} + \text{R} \cdot \text{O} \rightarrow, 2 \text{R} \cdot \text{O} \rightarrow = \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ denkbar.

wie weit sich das Chinon als Abfangmittel für das beim Zerfall seines Dimeren gebildete 9-Phenyl-fluorenyl eigne. Die beiden Substanzen treten, wie dies nach den Erfahrungen am Triphenylmethyl nicht anders zu erwarten war, glatt zum Tetrachlor-hydrochinon-bis-[9-phenyl-fluorenyl]-äther (II) zusammen



Wir zeigten dies, indem wir abgemessene Mengen einer chloroformischen Lösung des Bis-[phenyl-fluorenyls], deren Gehalt durch Jodtitration bestimmt war, mit Chloranil in geringem Überschuß erhitzen und nach einiger Zeit das noch vorhandene Chloranil nach Zusatz von Dimethyl-anilin im Spektral-photometer bestimmten. Die Extinktion des tief blauen, bei angemessenem Überschuß an Dimethyl-anilin praktisch undissoziierten Chinhydrons läßt sich im hellen Rot bei $\lambda = 6400 - 6450 \text{ \AA}$ bequem messen. Wenn man in einem zweiten Ansatz die Extinktion einer Lösung von bekanntem Gehalt an Chinhydron bei Abwesenheit des Radikals mißt, hat man alle Daten, um den Versuch auszuwerten. Es ergab sich, daß in der Tat genau 2 Mol. Radikal mit 1 Mol. Chloranil reagieren.

11 ccm 0.03-m. Lösung (auf das monomere Radikal bet.) hatten nach 17-stdg. Erhitzen auf 60° 0.034 g Chloranil verbraucht; ber. 0.369 g. — 21 ccm 0.0145-m. Lösung hatten nach 4-stdg. Erhitzen auf die gleiche Temperatur 0.0367 g Chloranil verbraucht; ber. 0.0369 g.

Lösungen, wie sie bei solchen Versuchen entstehen, enthalten den weiter oben genannten Tetrachlor-hydrochinon-äther (II) neben wenig Chloranil. Das Bis-[9-phenyl-fluorenyl] bzw. sein Zerfallsprodukt ist daraus völlig verschwunden. In der Kälte ist eine Rückdissociation des Hydrochinon-äthers in 9-Phenyl-fluorenyl und Chloranil, die in der Hitze leicht eintritt, nicht nachweisbar. Die Lösungen können an der Luft stehen oder mit Luft geschüttelt werden, ohne daß sich — infolge einer irreversiblen Wegoxydation etwa abgespaltenen Radikals — Chloranil zurückbildet. Man kann dies sehr leicht durch Zugabe von Dimethyl-anilin nachweisen. Die Lösungen färben sich, dem vorhandenen geringen Überschuß an Chloranil entsprechend, schwach blau, die Farbe bleibt aber auch bei exakter spektralphotometrischer Messung selbst nach mehrstündigem Schütteln der Lösungen mit Luft konstant.

Völlig anders verhalten sich nun Lösungen, in denen neben Tetrachlor-hydrochinon-bis-[9-phenyl-fluorenyl]-äther unzersetztes Bis-[9-phenyl-fluorenyl] enthalten ist. Man erhält sie durch Erhitzen der Lösung des dimeren Radikals mit Chloranil im Unterschuß unter strengem Ausschluß der Luft. Versetzt man eine solche Lösung mit frisch ausgekochtem, völlig luft-freiem Dimethyl-anilin, so bleibt sie farblos. Schüttelt man sie aber jetzt mit Luft, so wird sie mit großer Schnelligkeit tiefblau. Es muß sich also Chloranil zurückbilden. Man hat es hier ganz offensichtlich im Prinzip mit der Reaktion:



zu tun, aber unter keinen Umständen kann eine direkte Einwirkung des Sauerstoffs auf den Äther stattfinden, da ja das Vorhandensein von unverändertem Bis-[9-phenyl-fluorenyl] bzw. von dessen radikal-artigem Zerfallsprodukt für das Eintreten der Erscheinung notwendig ist. Der Reaktions-Vermittler dürfte auch hier ein labiles Primärperoxyd des 9-Phenyl-fluorenyls sein, das als wesentliches Glied einer Reaktionskette fungiert⁶⁾.

Im Anschluß an diese ersten Beobachtungen untersuchen wir seit einiger Zeit eingehend die Autoxydation freier Radikale, besonders auch zur Klärung der Frage, in welchem Umfange Radikale bzw. deren labile Peroxyde als Oxydations-Katalysatoren wirksam sein können.

125. Arnold Weißberger und Herbert Bach:
Der stereochemische Verlauf der Ringsprengung bei den α, β -Di-phenyl-äthyleniminen (Zur Stereochemie der Äthan-Derivate, 3. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Leipzig.]
 (Eingegangen am 14. März 1932.)

Wir beschrieben kürzlich²⁾ die Darstellung des *l*-, des *d*-, und des *d,l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimins und kennzeichneten das schon länger bekannte³⁾ α, β -Diphenyl-äthylenimin vom Schmp. 83° als *cis*-Verbindung. Im folgenden wird über den Verlauf der Sprengung des Iminringes bei diesen Stoffen unter Anlagerung der Bestandteile des Chlorwasserstoffes und des Wassers berichtet.

Den stereochemischen Verlauf der hydrolytischen Spaltung eines 3-gliedrigen Heterocyclus haben R. Kuhn und F. Ebel⁴⁾ an den *cis*- und *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäuren untersucht. Dabei entstehen aus der *trans*-Verbindung Traubensäure und *meso*-Weinsäure, aus der *cis*-Säure wird nur Traubensäure gebildet. Stellt man sich die Umsetzung so vor, daß die eine Ring-C-O-Bindung aufbricht, ein Wasserstoffatom an den Sauerstoff und die Hydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom tritt, dann nimmt diese bei der Spaltung der *trans*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure teils die Stelle am Kohlenstoffatom ein, an der vorher das Ring-Sauerstoffatom angriff (*cis*-Addition, „normal“), teils lagert sie sich an die gegenüberliegende Stelle an (*trans*-Addition, Waldensche Umkehrung). Bei der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure aber verläuft die Aufspaltung rein unter *trans*-Addition.

Die Aufspaltung der α, β -Diphenyl-äthylenimine unter Anlagerung der Bestandteile des Chlorwasserstoffes: Hierbei entsteht in quantitativer Ausbeute aus *cis*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d,l-iso*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, aus *d,l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d,l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl, aus *l-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *l*- α -Amino- β -chlor-dibenzyl und aus *d-trans*- α, β -Diphenyl-äthylenimin *d*- α -Amino-

⁶⁾ Die hier dargelegten Beobachtungen und ihre vermutliche Deutung sind bereits in der Ostern 1931 abgeschlossenen Dissertation des einen von uns (Orth) enthalten.

¹⁾ 1. Mitteil.: B. 64, 1095 [1931]; 2. Mitteil.: B. 65, 24 [1932]; vergl. auch Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 133 [1930], 12, 399, 408, 15, 97 [1931]. ²⁾ B. 64, 1095 [1931].

³⁾ A. Darapsky u. H. Spannagel, Journ. prakt. Chem. [2] 92, 295 [1915].

⁴⁾ B. 58, 919 [1925].