

Bei 15 mm, 20° bis 95° wurden 18.1 %, darunter viel HCl, abgegeben. Die getrocknete Probe reagierte nicht mehr kongo-sauer; wieder luft-trocken gemacht, enthielt sie 5.2 % Wasser, wurde bei 95° harzig und schäumte bei 130° auf.

$C_{21}H_{23}ON_2Cl, HCl$ (391). Ber. C 64.45, H 6.14, Cl 18.16.
Gef. „ 64.21, 64.13*, „ 6.4, 6.3*, „ 18.28, 18.18*.

* Gleiches Präparat.

$[\alpha]_D^{20} = +59^{\circ}/d$ (0.95 % u. 1.9 %).

Hydrierung zu Tetrahydro-allostrychnylchlorid.

0.39 g kongo-neutrales Salz ($1/1000$ Mol.) in 20 ccm Wasser nahmen mit 40 mg Platinoxid 2 H-Äquiv. auf. Die filtrierte, nicht mineralsauer gewordene Lösung dunstete man im Exsiccator ein. Da weder das Hydrochlorid, noch das Perchlorat krystallisierte, isolierte man mit Äther und *n*-KHCO₃ bei 0° die freie Base und fällte das Pikrat: > 0.3 g. Man löste es aus 10 R.-Tln. Aceton unter Einengen zu Büscheln spitziger Tafeln und Blättchen um. Schmp. 233—236° (unt. Zers.). Das Salz ist in den Alkoholen ziemlich schwer löslich.

Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

$C_{21}H_{25}ON_2Cl, C_6H_3O_7N_3$ (585.5). Ber. C 55.34, H 4.78. Gef. C 55.27, H 4.99.

49. Karl Freudenberg und Ferdinand Sohns: Zur Kenntnis des Lignins¹⁾.

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

(Eingegangen am 6. Januar 1933.)

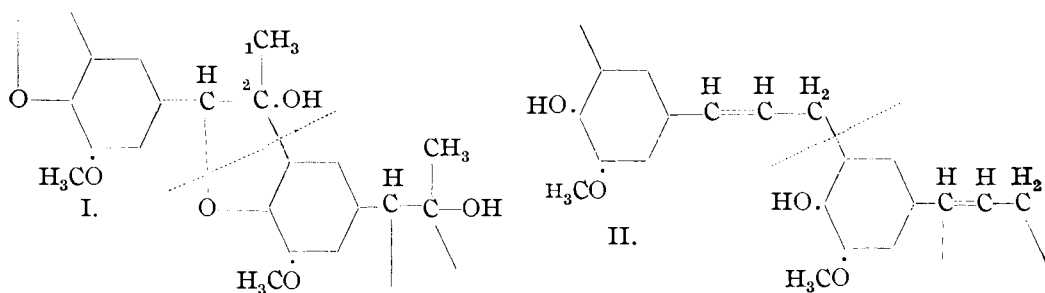
Im folgenden werden einige neue Beobachtungen am Lignin mitgeteilt. Wir geben sie wieder im Rahmen der Vorstellungen, die wir bereits früher entwickelt haben²⁾. Unter Lignin wird, wenn nichts anderes bemerkt ist, Fichtenholz-Lignin verstanden, das durch wechselnde Behandlung des Holzes mit verd. Säure und Kupferoxyd-Ammoniak hergestellt wurde.

1. Oxydation: Wird Lignin in Wasser suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit ozon-haltigem Sauerstoff behandelt, so verschwindet das Material im Verlaufe von 24 Stdn. Die farblose Lösung enthält Oxalsäure und Essigsäure (von dieser 1.4 % des angewendeten Lignins). Unterbricht man die Zerstörung des Lignins vorher, z. B. wenn die Hälfte verschwunden ist, so zeigt der verbleibende Rest bezüglich des Methoxyls und abspaltbaren Formaldehyds (s. unt.) keine wesentlichen Unterschiede vom Ausgangsmaterial. Statt ursprünglich 9.6 % Hydroxyl sind noch 7.6 % vorhanden. Offenbar wird ein Lignin-Teilchen, sobald es angegriffen wird, sehr rasch von der verletzten Stelle aus zerstört, indem durch Verbrennung eines Ringsystems in nächsten angreifbare Stellen (Phenol-Gruppen) freigelegt werden, die sofort weiter reagieren. Unser Konstitutions-Schema des Lignins²⁾, z. B. Formel I, verlangt geradezu ein solches Verhalten.

¹⁾ 21. Mittel. über Lignin und Cellulose; 20. Mittel.: B. 66, 19 und 27 [1933]. Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Hr. Dr. Th. Frank hat die Adsorptionsversuche ausgeführt.

²⁾ In dem soeben erschienenen Abschnitt „Konstitution und Morphologie des Lignins“ in G. Kleins Handbuch der Pflanzen-Analyse, Wien 1932. Vergl. Cellulose-Chem. 12, 270, Anm. 26 [1931]; Papierfabrikant 30, Heft 13 [1932] oder Journ. chem. Educat. 9, 1171 [1932], sowie Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1928, 19. Abhandlung.

Die Menge der Essigsäure, die bei der nassen Verbrennung mit Chromtrioxyd entsteht, ist größer. Nach dem Verfahren von R. Kuhn und F. d'Orsa³⁾ werden 6% Essigsäure gefunden, das bedeutet $\frac{1}{5}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{I}}{\text{C}}$ — auf eine Methoxygruppe des Lignins. Da diese Oxydations-Reaktion sehr selten quantitativ verläuft, ist der wirkliche Gehalt an $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ höchst wahrscheinlich erheblich größer und könnte sogar einer Methoxygruppe äquivalent sein. Damit würden in der Reihe der diskutierten Formeln²⁾ für das wichtigste Bau-Element die Formel I oder eine ähnliche an eine bevorzugte Stelle rücken. Möglicherweise kommen diese Ringgebilde neben solchen vor, bei denen Atom I mit in einen Benzofuran- oder Benzopyran-Ring einbezogen ist.



„Polymerisierter“ Coniferylalkohol, dem wir aus unten zu besprechenden Gründen die Formel eines polymer-homologen Kondensationsproduktes, etwa der Art II zuschreiben⁴⁾, liefert mit Chromsäure, wie zu erwarten, keine Spur von Essigsäure. Neben der Löslichkeit im Alkali ist dies ein augenfälliges Unterscheidungs-Merkmal zwischen polymerem Coniferylalkohol und Lignin.

Die Essigsäure wurde in einem Sandbad aus dem Oxydationsgefäß überdestilliert. Dabei geht in die Vorlage etwas Chromsäure über, die mitsamt der Essigsäure titriert wurde. Die Chromsäure wurde mit Jod und Thiosulfat bestimmt und in Abzug gebracht. Die eingeeengte Salzlösung wurde mit Äther in einem Apparat extrahiert, dessen Siedefäß *n*-Natronlauge enthielt. Die Mischung von Natronlauge und Acetat wurde eingedampft und der Acetyl-Bestimmung mit Toluol-sulfonsäure und Alkohol⁵⁾ unterworfen. Das Ergebnis stimmte mit der oben beschriebenen Titration überein.

2. Reduktion: Einer der wesentlichen Gründe, weshalb wir uns von der Annahme abwenden, daß die Bausteine des Lignins nur äther-artig verknüpft sind, besteht darin, daß Jodwasserstoff auch bei 150° keine niedermolekularen Bruchstücke zu bilden vermag. Auf die Vorgänge bei der Reduktion wollen wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

3. Die Kondensation von Carbinolen mit Benzol-Derivaten: J. Grüss⁶⁾ hat beobachtet, daß der Lignin-Anteil des Holzes durch heißen angesäuerten Alkohol gelöst wird. Diese Reaktion ist von Rassow,

³⁾ Ztschr. angew. Chem. **44**, 847 [1931]. Wir haben uns überzeugt, daß unser Lignin bei der Acetyl-Bestimmung (Anmerk. 5) kein Acetyl abgab.

⁴⁾ Es muß auch ein polymeres Oxy-methoxy-inden in Betracht gezogen werden. ⁵⁾ A. **433**, 230 [1923]; Ztschr. angew. allgem. Chem. **38**, 280 [1925].

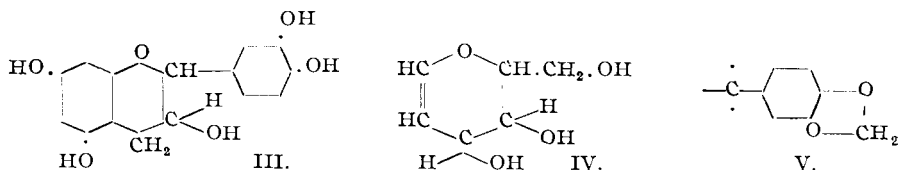
⁶⁾ Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**, 361 [1921].

Hägglund, Hibbert, Fuchs auf verschiedene ein- und mehrwertige Alkohole ausgedehnt worden. Auch (acetal-haltiges?)⁷⁾ Dioxan hat Verwendung gefunden, und wir können dieser Reihe den Benzylalkohol als ein sehr geeignetes Reagens anfügen. Daß es sich um eine Kondensation handelt (vielleicht auch teilweise Umätherung), geht aus der Gewichtszunahme des Lignins während der Auflösung hervor⁸⁾.

Gerade am Benzylalkohol konnte vor 60 Jahren (V. Meyer u. C. Wurster)⁹⁾ eine Reaktion entdeckt werden, deren biochemische Bedeutung bisher nicht genügend erkannt war. Dieser Alkohol kondensiert sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure bei niedriger Temperatur mit Benzol zu Diphenyl-methan, Dibenzyl-benzol und höheren Kohlenwasserstoffen. Später ist diese Reaktion auf andere, insbesondere aliphatische, Alkohole ausgedehnt worden, so von A. Brochet¹⁰⁾, der I.-G. Farbenindustrie¹¹⁾, sowie von H. Meyer und K. Bernhauer¹²⁾. Substituiertes Benzol erweist sich, wie zu erwarten, als reaktionsfähiger. Vor allem sind Phenole und Phenol-Derivate geeignet.

Der Versuch von V. Meyer und C. Wurster war angeregt durch eine Beobachtung von A. Baeyer¹³⁾, der aus Methylal, Benzol und Schwefelsäure Diphenyl-methan und dieselben höheren Kohlenwasserstoffe gewonnen hatte. Es versteht sich von selbst, daß sich hierbei zunächst Benzylalkohol oder eines seiner Derivate bildet, die sich weiter mit Benzol oder dem Benzolkern des Benzylalkohols kondensieren. Salicylalkohol oder *p*-Oxy-benzylalkohol, die beide aus Phenol und Formaldehyd zugänglich sind¹⁴⁾, bilden außerordentlich leicht harzige Kondensationsprodukte¹⁵⁾ von derselben Art, wie sie unmittelbar aus Phenol und Formaldehyd entstehen¹⁶⁾. Diese Produkte gehören dem Bakelit-Typus an, in dem Phenol-Reste durch Methylen-Brücken wirt zu hochmolekularen Gebilden kondensiert sind. Ohne Zweifel verläuft die Kondensation des Coniferylalkohols entsprechend. In Schema II ist die Stellung, in der das primäre Carbinol mit dem Kern kondensiert ist, willkürlich angenommen.

In der Chemie der Gerbstoffe bildet diese Reaktion die Erklärung für die bisher unverständliche Kondensation einfacher Gerbstoffe, etwa des Catechins (III), zu höher molekularen, amorphen Gerbstoffen bis hinauf zu den schwerlöslichen Gerbstoff-Roten oder Phlobaphenen. In diesem Falle dürfte das sekundäre Hydroxyl vorwiegend



mit dem Phloroglucin-Kern des nächsten Moleküls kondensiert werden; das Kondensationsprodukt besitzt seinerseits dieselben Gruppen zur Weiterführung der Reaktion. Man

⁷⁾ Befreiung vom Acetal: E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 75 [1931]; Prüfung mit fuchsin-schwefliger Säure: B. **66**, 28 [1933].

⁸⁾ Cellulose-Chem. **12**, 263 [1931].

⁹⁾ B. **6**, 963 [1873].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **9**, 687 [1893]; Compt. rend. Acad. Sciences **117**, 235 [1893].

¹¹⁾ Fr. Günther, Dtsch. Reichs-Pat. 336558, 350809 [1921].

¹²⁾ Monatsh. Chem. **54**, 721 [1929].

¹³⁾ B. **6**, 221 [1873].

¹⁴⁾ O. Manasse, B. **27**, 2411 [1894].

¹⁵⁾ Piria, Ann. Chim. Phys. [3] **14**, 268 [1845]; De Laire, C. **1907**, II 2002; Molekülgröße: Cellulose-Chem. **12**, 274 [1931].

¹⁶⁾ A. Baeyer, B. **5**, 1094 [1872].

kann die reaktionsfähige Stelle eines Phenols in den aktivierten Doppelbindungen erblicken; in besonderen Fällen genügt auch eine einzelne reaktionsfähige Doppelbindung, so im Glucal (IV), dessen Neigung zur Verharzung M. Bergmann und G. Pojarlieff¹⁷⁾ bereits früher mit der Rotbildung verglichen haben. Zur Bildung phlobaphen-artiger Substanzen sind, wie zu erwarten, auch carbonyl-haltige Substanzen befähigt (z. B. Maclurin, ein Pentaoxy-benzophenon) oder Poly-phenole selbst. Die Kondensation des Phloroglucins zum Pentaoxy-biphenyl kann als ein einfaches Beispiel solcher Reaktionen angesehen werden. Vielleicht reagiert hier die Ketoform des einen Phloroglucin-Moleküls mit der Enolform des anderen.

In der Lignin-Chemie begegnen wir diesen Reaktionen in mannigfaltiger Form. Zunächst besteht der Aufbau des Kohlenstoff-Gerüsts des Lignins in der Kondensation der Seitenkette des einen Phenyl-propan-Restes mit dem Kern des nächsten¹⁸⁾. Sodann kann die Vergrößerung der Teilchen während der postmortalen Lagerung im Holze oder der chemischen Eingriffe bei der Isolierung des Lignins in Kondensationen des Carbinols des Lignins mit den Kernen beruhen. Ferner sind die oben geschilderten, fälschlich „Lignin-acetale“ genannten Kondensationsprodukte mit Alkoholen unter diese Reaktion einzureihen und schließlich noch die Kondensationsprodukte von Phenolen mit Lignin, die sog. „Phenol-Lignine“.

Zum Zwecke der Übersicht kann man sämtliche Reaktionen in zwei Klassen einteilen: 1) Ein Alkohol oder eine Carbonylverbindung (in Sonderfällen auch ein Phenol) reagiert mit einem Benzol-Derivat (z. B. Isopropylalkohol mit Kresol-sulfonsäure¹¹⁾, Glykol-monochlorhydrin mit Lignin). Die Reaktions-Teilnehmer sind vorher getrennt; nach ihrer Vereinigung bleibt die Reaktion stehen. 2) Alkoholische und benzolische Komponenten sind im gleichen Molekül vereint (Salicylalkohol, Catechin, Glucal); das entstehende Kondensationsprodukt besitzt dieselben Funktionen und reagiert bis zum hochpolymeren Zustand weiter.

Wir bezweifeln nach alledem nicht, daß die Auflösung des Lignins in angesäuerten Alkoholen auf einer solchen Kondensation beruht¹⁹⁾, vermuten aber, daß außerdem Äther-Bildung und Umätherung eintreten kann²⁰⁾. Die „Lignin-acetale“ und alle durch Glykole²¹⁾, Phenole²²⁾ und andere organische Lösungsmittel gewonnenen Lignin-Präparate sind von höchst unübersichtlicher Zusammensetzung. Vor allem gilt dies für solche Präparate, die in Gegenwart anderer Holzbestandteile in Lösung gebracht sind und unter Namen wie „Primärlignin“ usw. in der Literatur eine Rolle spielen. Wir unterlassen daher die Wiedergabe unserer Versuche mit diesen Materialien.

4. Lignin-sulfonsäure: Das von uns untersuchte Präparat wurde folgendermaßen hergestellt: Ein ausgesuchter Fichtenstamm von 20 cm Dicke wurde in Scheiben von 2 cm Dicke zersägt und in kleine Schnitzel zerlegt, aus denen alle Stücke mit Borke, größeren Harz-Einschlüssen usw. entfernt wurden. Dieses Material wurde unter Verzicht auf eine vollständige Extraktion mit 6 Tln. Calciumbisulfid-Lösung (4 g SO₂, 1 g CaO auf 100 g

¹⁷⁾ Collegium 1931, 244.

¹⁸⁾ Die verschiedenen Möglichkeiten sind l. c. 2) auf S. 145 angeführt.

¹⁹⁾ Cellulose-Chem. 12, 273 [1931].

²⁰⁾ vergl. E. Hägglund u. T. Rosenquist, Biochem. Ztschr. 179, 376 [1926].

²¹⁾ Glykol täuscht Methoxyl im Zeisel-Apparat vor.

²²⁾ W. Küster u. F. Schoder, Ztschr. physiol. Chem. 170, 44 [1927]. Der Form-aldehyd des Lignins reagiert unter anderem mit β -Naphthol.

Wasser) während 1 Stde. auf 100° gehalten und 4–5 Stdn. bei 120–125° gekocht. Aus der Kochlauge wurde das Schwefeldioxyd mit Luft vertrieben und das Calcium durch Soda ausgefällt. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure bis zum Umschlag von braun auf gelb angesäuert und mit so viel einer wäßrigen essigsäuren Lösung von Chinolin (50 ccm $n/2$ -Chinolin auf 100 ccm Ablauge) versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Chinolin wurde gewählt, weil es als tertiäres Amin mit etwa vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen keine Bindung eingeht. Der bräunlichgelbe Niederschlag wurde noch naß dekantiert und mit Alkali (25-n. auf 100 ccm Ablauge) zerlegt. Das Chinolin wurde im Vakuum mit Wasserdampf abgeblasen, und die im Vakuum eingeengte Lösung erst alkalisch, dann sauer mit Äther im Apparat extrahiert. Mit dem Äther gehen emulgierte Anteile über, die entfernt werden. Alsdann wird die ausgeätherte Lösung der Elektrodialyse unterworfen, bis das SO_4 -Ion verschwunden ist. Beim Eindampfen im Vakuum bleibt ein graubraunes Pulver zurück, das frei von Stickstoff ist und kaum Asche enthält. Die Ausbeute beträgt 8–10% des Holzes. In wäßriger Lösung fällt die Säure mit salzsaurem Naphthylamin vollständig aus. Der Niederschlag ist rotstichig gelb. Das Filtrat ist wasserhell und gibt mit Chinolin keine Fällung. Der Gehalt an Schwefel beträgt rund 4%. Die elektrometrische, sowie die gewöhnliche Titration mit und ohne Indicator ergibt, daß aller Schwefel als $-\text{SO}_3\text{H}$ (10% SO_3H) vorliegt. Die übrige Zusammensetzung der Lignin-sulfonsäure weist darauf hin, daß, abgesehen vom Eintritt von rund 10% $\text{H}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, keine Veränderung im Lignin vor sich gegangen ist (C, H; OCH_3 ; OCH_2 ; OH; $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}$); insbesondere zeigen die Methylierung (mit Dimethylsulfat in der Kälte) und die Acetylierung (mit Pyridin und Acetanhydrid, Bestimmung nach Verley und Bölsing), daß der Gehalt an Hydroxyl derselbe ist wie im Lignin, wenn man die Sulfogruppe abrechnet. Das Acetylprodukt der Lignin-sulfonsäure ist in Wasser unlöslich und enthält 20% $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Die methylierte Lignin-sulfonsäure (27.7 OCH_3) wurde durch Elektrodialyse gereinigt; sie ist in elektrolyt-freiem Wasser kolloid löslich, wird aber durch Säuren und Salze gefällt. Auch Diäthyläther erzeugt eine flockige Fällung, offenbar blockiert er durch Solvation die hydrophilen Methoxylgruppen oder er bildet ein Oxoniumsalz.

Mit *p*-Chlor-benzol-sulfochlorid (1 g Lignin-sulfonsäure in Alkali, 5 g Chlorid in Benzol)²³⁾ entsteht eine auch in Alkali unlösliche Verbindung, die nach abwechselndem Auswaschen mit Benzol, Säure und Wasser 7% Chlor enthält. Legt man ein Lignin mit einem Hydroxylgehalt von 9.5% zugrunde, so entspricht dieser Chlorgehalt 74% der zu erwartenden Menge. Aus *m*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid und Lignin-sulfonsäure wurde ein entsprechendes Produkt mit 3.4% Stickstoff (90%) erhalten. Auch mit Toluol-sulfochlorid läßt sich der größte Teil des Hydroxyls der Lignin-sulfonsäure umsetzen. Quantitative Reaktion, wie im Falle der Acetylierung, ist hier nicht zu erwarten.

Nach der oben geschilderten Arbeitsweise wird eine Lignin-sulfonsäure gewonnen, die etwa ein $-\text{SO}_3\text{H}$ auf 4 der ursprünglich im Lignin vorhandenen Methoxyle enthält. Durch Nachbehandlung mit Bisulfit läßt sich mehr $-\text{SO}_3\text{H}$ einführen. Der Menge der eingeführten Sulfogruppe kommt keine

²³⁾ A. 448, 121 [1926].

stöchiometrische Bedeutung zu. Da die Teilchen zweifellos verschieden groß sind und verschiedene Mengen $-\text{SO}_3\text{H}$ enthalten, ist es müßig, Betrachtungen darüber anzustellen, wieviel-basisch die Säure ist.

Die gewöhnliche Annahme ist, daß die Sulfogruppen in das Lignin an einer Doppelbindung eintreten. Aber so viele Doppelbindungen lassen sich im Lignin nicht nachweisen; entstanden Doppelbindungen durch Abspaltung von Wasser, so müßte in der Lignin-sulfonsäure $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Hydroxyls fehlen. Für einen so großen Fehlbetrag hat sich jedoch kein Anzeichen gefunden. Daher sollte eine Sulfiterung der Kerne mehr als bisher in Betracht gezogen werden. Daß es nicht gelingt, in jeden Benzolkern eine Sulfogruppe einzuführen, spricht nicht gegen diese Auffassung; die Xanthogenat-Bildung läßt sich bei der Cellulose auch nicht an jedem Glucose-Rest erzwingen und macht bei einem statistischen Werte halt, so daß der Anschein erweckt wird, als reagiere ungefähr jede zweite Glucose. Bei der Sulfiterung der Gerbstoffe, die sehr wahrscheinlich eine Kernreaktion ist²⁴⁾, wird man auch keine stöchiometrische Beziehung erwarten dürfen.

5. Die formaldehyd-absplattende Gruppe: Daß diese Gruppe nicht von einer Beimengung herrührt, geht aus der oben angeführten Tatsache hervor, daß in der Lignin-sulfonsäure diese Gruppe noch erhalten ist, und daß in Fichten-Lignin, das nach Ozonisierung auf die Hälfte herabgemindert ist, noch ganz oder nahezu (0.8 %) derselbe Betrag an Formaldehyd nachweisbar ist wie im Ausgangsmaterial (1–1.2 %). Buchen-Lignin (aus der amerikanischen *Fagus grandifolia*), das mehr Methoxyl (21 %) enthält²⁵⁾ als Fichten-Lignin (16.5 %), liefert bei der Destillation nach Tollens nur etwa 0.2 % Formaldehyd²⁶⁾, während Lignin aus Mais-Spindeln (wir verdanken die Probe Hrn. R. M. Hixon in Ames, Iowa) gleichfalls, aber in noch geringerer Menge Formaldehyd abgibt. Die Gruppe V ist also typisch für diese 3 Lignin-Arten. Von Belang ist sie aber nur im Fichten-Lignin.

Das im Scholler-Tornesch-Prozeß anfallende Lignin, das eine vielstündige Behandlung mit 0.4-proz. Schwefelsäure bei 170° durchgemacht hat, enthält keine Dioxymethylengruppen mehr; dagegen ist das Methoxyl fast ganz erhalten. Auch mit verd. Alkali läßt sich aus Fichten-Lignin der Formaldehyd absplalten. Proben wurden in silbernen Gefäßen unter Luft-Abschluß eingeschlossen und 350 Stdn. in *n*-Natronlauge auf 100° erhitzt. Zu Beginn der Reaktion besitzt die in Gegenwart des Lignins titrierte Lauge (Lackmus) ihre volle Stärke; auch wenn das Lignin abgesaugt und mit Wasser vollständig ausgewaschen wird, erhält man im Filtrat fast alles Alkali zurück, da das Lignin praktisch frei von Phenol-Hydroxyl ist²⁷⁾. Unter den geschilderten

²⁴⁾ M. Bergmann u. G. Pojarlieff, *Collegium* **1931**, 239.

²⁵⁾ vergl. A. v. Wacek, *B.* **63**, 282, 2984 [1930].

²⁶⁾ Bei der Bestimmung des Formaldehyds darf zur Extraktion der Beimengungen nur solcher Äther verwendet werden, der nach Stehen mit konz. Salzsäure (24 Stdn., 20°) keine Reaktion mit fuchsin-schweifiger Säure gibt. Stehen über Natrium genügt nicht zur Entfernung von Acetalen. Sind solche vorhanden, so erhält man das Kondensationsprodukt von Dimecon mit Acetaldehyd neben dem des Formaldehyds. Das letztere reinigen wir jetzt stets durch Sublimation im Vakuum unter Verwendung des Preglschen Trockenblocks.

²⁷⁾ Dieser Beobachtung widerspricht nicht, daß, solange Alkali und Lignin in Berührung sind, ein Teil des Alkalis vom Lignin adsorbiert wird (L. Kalb, E. Nevely u. O. Tourseil, *Cellulose-Chem.* **12**, 1 [1931]); dieser Vorgang erinnert an die Cellulose und dürfte dem Carbinol des Lignins zuzuschreiben sein.

Bedingungen, und zwar in dem Maße, wie der durch Säure abspaltbare Formaldehyd abnimmt, bindet das nur wenig dunkler werdende Lignin Alkali, bis 1 g Lignin etwa 1 Millimol aufgenommen hat, das bei der Titration in Gegenwart des Lignins oder in dem Filtrat + Waschwasser fehlt. Organische Substanz geht dabei nur in Spuren in Lösung. Aus dem Alkaliverbrauch nach der Reaktion läßt sich berechnen, daß ungefähr 1.5–2% gebundener Formaldehyd im Lignin vorhanden sein müßten. Tatsächlich werden bei der direkten Bestimmung bis zu 1.2% gefunden²⁸⁾, und es ist daraus schon früher der wirkliche Betrag etwas höher, bis zu 2%, geschätzt worden²⁹⁾. Das im nachhaltig mit Natronlauge behandelten Lignin gebundene Na-Ion läßt sich bestimmen, indem man das Präparat mit verd. Mineralsäure übersäuert und die Säure zurücktitriert. Ein solches Lignin-Präparat enthält einen für 1.7% bis 2.3% Phenol-Hydroxyl (entspr. 1.5–2% abgespaltenem Formaldehyd) zu erwartenden Betrag von 1–1.5% Natrium. Mit Wasser läßt sich dieses gebundene Natrium-Ion nicht auswaschen; an kohlendioxidhaltiges Wasser wird es dagegen abgegeben. Daraus zeigt sich deutlich, daß dieses Lignin jetzt Phenol-Hydroxyl (mindestens 1.7%) enthält, und daß vorher kein nennenswerter Betrag an Phenol-Hydroxyl vorhanden war. Der Piperonylrest (V) (im Fichten-Lignin etwa 6%) ist damit erneut bestätigt³⁰⁾. Piperonylsäure, die einige Zeit ebenso mit Alkali behandelt ist, zeigt die Farbreaktion der Protocatechusäure. Also wird unter diesen Bedingungen tatsächlich die Methylendioxygruppe aufgespalten.

6. Diazo-methan: In einer früheren Abhandlung³¹⁾ war mitgeteilt worden, daß durch Diazo-methan in das Lignin zu den vorhandenen 16% Methoxyl weitere 5% eintreten können. Dieser Betrag ist um etwa 2% zu hoch angegeben. Wenn man Lignin wiederholt unter Erneuerung des ätherischen Diazo-methans methyliert und das abfiltrierte Produkt in offenem Gefäß 15 Min. in Wasser kocht, so enthält es 19% Methoxyl. Dieser Betrag läßt sich durch Wiederholung der Operationen nicht erhöhen. Daß aliplatisches Hydroxyl mit Diazo-methan teilweise, aber nicht vollständig methyliert werden kann, weiß man aus der Zucker-Chemie³²⁾. Stärke nimmt maximal etwa ein Methyl pro Glucose auf.

7. Adsorptionsvermögen: Die Hartnäckigkeit, mit der Lignin letzte Spuren von Äther³³⁾, Alkohol³⁴⁾, Wasser³⁵⁾ und Gasen festhält, hat uns früher veranlaßt³⁶⁾, auf das große Adsorptionsvermögen des Lignins hinzuweisen. Damit soll nicht gesagt sein, daß Lignin ein universales Adsorptionsmittel etwa nach Art der Adsorptions-Kohle oder des Silica-Gels ist. Denn das quantitative Adsorptionsvermögen z. B. gegenüber Alkohol oder Benzol, sei es in Dampfform oder in wäßriger Lösung, beträgt bei 20° nur 1–2%

²⁸⁾ Cellulose-Chem. **12**, 271 [1931]; der früher einmal angegebene Wert von 1.4% (B. **62**, 1816 [1929]) dürfte ein wenig zu hoch sein.

²⁹⁾ B. **60**, 582 [1927], **61**, 1761 [1928]. Später wurden auf Grund der hier beschriebenen Ergebnisse 1.5% als der wahrscheinlichste Wert angenommen (Cellulose-Chem. **12**, 271 [1931]).

³⁰⁾ Dagegen: M. Phillips u. M. J. Goss, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3374 [1932].

³¹⁾ A. **448**, 133 [1926].

³²⁾ z. B. Herzig u. Schönbach, Monatsh. Chem. **33**, 673 [1912].

³³⁾ B. **62**, 1555 [1929].

³⁴⁾ B. **60**, 584 [1927]; l. c. 2).

³⁵⁾ B. **63**, 2717 [1930]; Cellulose-Chem. **12**, 272, 275 [1931].

³⁶⁾ B. **63**, 2717 [1930].

des Lignin-Gewichtes; gute Kohle nimmt dagegen bis zu 40 % auf). Dagegen bezieht sich jene Bemerkung auf das besondere Vermögen des Lignins, letzte Anteile des Lösungsmittels festzuhalten. Lignin-Präparate, die nur mit Wasser in Berührung waren, wurden bei 130° bei weniger als 1 mm Druck getrocknet. Bei Vorlage von flüssigem Stickstoff und Anwendung eines sehr guten Vakuums geben sie bei der gleichen Temperatur noch 1–2 % Wasser ab³⁷⁾, um dann konstant zu werden. Offenbar befinden sich in dem wirren 3-dimensionalen Gefüge des Lignins einzelne Stellen dichter Packung, in denen fremde Moleküle, wenn sie einmal hineingeraten sind, äußerst fest gehalten werden.

Die in einer früheren Arbeit eingehend behandelte Aufnahme von Stickstoffdioxid durch Methyl-lignin³⁸⁾ besteht allenfalls im ersten Augenblick in einer wirklichen Adsorption (von NO₂ und N₂O₄), der sehr rasch die damals beschriebene, das Gesamtbild beherrschende Reaktion mit dem Methyl-lignin nachfolgt.

8. Optische Aktivität kann am Lignin bisher nicht nachgewiesen werden. Nachdem Lignin-sulfonsäure keine Anzeichen dafür zeigte, haben wir schonender bereitetes Material untersucht, das weniger der Gefahr der Racemisierung ausgesetzt war, insbesondere die alkalische Lösung von Nitro-lignin. Alle Lösungen sind dunkel, so daß genaue Messungen unmöglich sind. Wir können nur angeben, daß die spezif. Drehung, falls sie überhaupt vorhanden ist, kleiner als 5° sein muß. Vielleicht ist die Aktivität, ähnlich wie beim Catechin alter Holzproben³⁹⁾, während der jahrelangen Lagerung im Stamm durch Racemisierung verschwunden.

50. L. Zechmeister, H. Mark und G. Tóth: Cellotriose und ihre Bedeutung für das Strukturbild der Cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn u. aus d. I. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1932.)

Das drittletzte Abbauprodukt der Cellulose, die gut krystallisierte Cellotriose, wurde von R. Willstätter¹⁾ und dem einen von uns im partiellen Hydrolysat der Baumwolle aufgefunden. Später konnte der Zucker eingehend beschrieben und durch Derivate gekennzeichnet werden²⁾. Verseift man die aus der Triose erhaltliche, beliebig fraktionierte Peracetyl-Verbindung, so zeigt das regenerierte Trisaccharid genau dieselben Eigenschaften und Kennzahlen wie vor der Veresterung. Es ist dies das typische Verhalten einer einheitlichen, normal zusammengesetzten Zuckerart. Zwanglos reiht sich daher die Cellotriose einerseits der altbekannten Cellobiose, andererseits der aus Cellulose erhaltenen Tetra- und Hexaose²⁾ an, so daß alle diese Zwischenstufen des Abbaues ein gutes, und zwar organisch-präparatives Argument, zugunsten der homogenen Hauptvalenz-Kettenstruktur des Polysaccharids liefern.

³⁷⁾ Cellulose-Chem. **12**, 272 [1931].

³⁸⁾ B. **63**, 2713 [1930]. Auf S. 2715 und 2716 jener Arbeit ist mehrfach von Lignin die Rede. Es soll, wie aus dem übrigen Text hervorgeht, jedesmal „Methyl-lignin“ heißen.

³⁹⁾ A. **483**, 142 [1930].

¹⁾ B. **62**, 722 [1929].

²⁾ B. **64**, 854 [1931].