

262. Karl Freudenberg, Alfons Janson, Erich Knopf und Alfred Haag¹⁾: Zur Kenntnis des Lignins (15. Mitteil.²⁾).

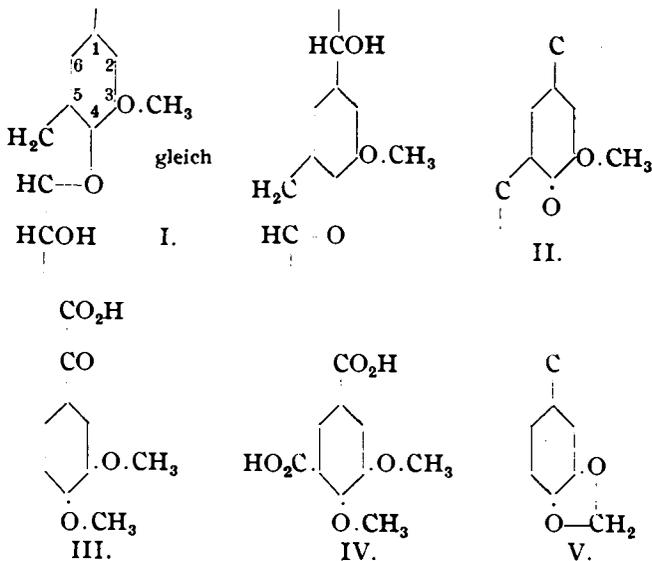
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. Mai 1936.)

1) Oxydativer Abbau des Fichten-Lignins.

Im Verlaufe unserer bisherigen Untersuchungen sind wir zu der Ansicht gelangt, daß im Fichtenholz-Lignin Bausteine verwandter Struktur wiederkehren, unter denen das Cumaran-Derivat I vorkommen dürfte³⁾. Bei der Kalischmelze zerfällt das ungemein widerstandsfähige Ligningerüst erst bei 270° vollständig in exothermer Reaktion; das einzige faßbare Spaltungsprodukt ist Protocatechusäure. Eine Brenzcatechin-dicarbonsäure (Dioxyisophthalsäure), die aus dem Baustein I entstehen sollte, würde bei dieser Behandlung zur Protocatechusäure abgebaut werden.

Um das Gerüst der Isophthalsäure zu schonen, wurde jetzt mit Kaliumhydroxyd nur bis 210° erhitzt; hierbei entstehen, offenbar unter Sprengung des Heterocyclus, alkalilösliche, phenol-artige, aber immer noch komplizierte Abbauprodukte des Lignins, die, teilweise wenigstens, noch die Anordnung II enthalten. Sie wurden methyliert und oxydiert. Jetzt wurde außer Veratrumsäure (10—14%) und Veratroyl-ameisensäure (III) (einige %) das erwartete Spaltstück, die Isohemipinsäure (IV) (2—4%) gefunden und außerdem eine höher-molekulare Säure (3%), die offenbar noch 2 Benzolkerne enthält. Die experimentellen Einzelheiten werden im 12. Abschnitt mitgeteilt.



¹⁾ Hrn. M. Meister danken wir für seine Mitarbeit.

²⁾ 14. Mitteil.: A. 518, 62 [1935]. Zwischen der 14. und dieser 15. Mitteil. sind folgende Referate nach Vorträgen erschienen: Chem.-Ztg. 59, 567 [1935]; Angew. Chem. 48, 474, 668 [1935]; 49, 323 [1936].

³⁾ Auch Chromane kommen in Betracht. Die Möglichkeiten sind in „Tannin, Cellulose, Lignin“, S. 136, erörtert.

Damit sind mehr als 20% aromatischer Spaltstücke nachgewiesen; der gleiche bis doppelte Betrag wird nachweislich bei der Oxydation zerstört. Insbesondere wird die Isohemipinsäure während des oxydativen Abbaus zum größeren Teil verbrannt, so daß die gefundenen 2—4% nur als ein Bruchteil des während des Abbaus entstandenen Gesamtbetrages an dieser Säure gelten dürfen.

Hiermit ist die wichtigste Forderung erfüllt, die an unser Konstitutionschema zu stellen war. Außerdem ist die Ausbeute an aromatischen Spaltstücken etwa verdoppelt. Wir zweifeln nicht, daß sie noch verbessert werden kann.

Die Isohemipinsäure wurde in Gestalt ihres destillierbaren Dimethylesters isoliert und mit dem aus synthetischer Säure hergestellten identifiziert (Schmp. 58°). Auch für die Isolierung der Veratrumsäure eignet sich der destillierbare Methylester (Schmp. 62°). Die Ausbeute ist gegenüber dem früheren Verfahren — Kalischmelze bei 270° und Methylierung — um einige Prozent erhöht. Vielleicht werden bei der Behandlung mit Kalilauge bei 210° bereits einzelne Bindungen an der Kondensationsstelle 5 (in I oder ähnlichen Anordnungen, zu denen auch in 2-Stellung kondensierte Systeme gehören) aufgebrochen. Bei der Behandlung des Lignins mit Alkali und nachfolgender Methylierung werden die Methylendioxy-Gruppen (cyclisches Formaldehyd-acetal) in 2 Methoxylgruppen verwandelt. Da offenbar ein Teil der Formaldehyd enthaltenden Brenzcatechin-Reste als Piperonyl-Reste (V) endständig ist, dürfte ein Teil der Mehrausbeute an Veratrumsäure diesen Gruppen entstammen.

Schon bei der energischen Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali wird der Formaldehyd teilweise durch Methoxyl ersetzt; denn in Methyl-lignin ist der Formaldehydgehalt des Lignins von ursprünglich 1.5% auf Spuren herabgesunken; entsprechend erhält man bei der Oxydation des Methyl-lignins 1—2% Veratrumsäure, während Lignin selbst keine liefert. Diese Veratrumsäure muß endständigen Veratrylgruppen des Methyl-lignins entstammen, die ihrerseits vermutlich aus endständigen Piperonyl-Resten gebildet sind.

Über das Chinolinsalz gereinigte, dialysierte und alsdann mit Diazomethan methylierte Ligninsulfonsäure liefert bei der Oxydation 1—2% Veratrumsäure und Spuren von Isohemipinsäure.

2) Die Aufbereitung des Fichtenholzes.

Die erste Stufe der Bereitung des Lignins ist die Extraktion des auf das feinste gemahlene Holzmehls mit heißem Alkohol-Benzol-Gemisch. Hierdurch werden Harze und wohl auch niedermolekulare Glieder der Ligninreihe entfernt (Ligninanteil A). Bei der jetzt folgenden Extraktion mit kalter verdünnter Natronlauge lösen sich aus dem Fichtenholz nur wenig ligninartige Stoffe; dagegen läßt sich aus der mit Milchsäure (wegen Löslichkeit des Natriumlactats in Alkohol) angesäuerten, von Spuren ausfallender Lignin-substanz (Ligninanteil B) filtrierten und im Vakuum eingeeengten Lösung mit Alkohol ein Polysaccharid A ausfällen (etwa 1% des Holzes), das hauptsächlich aus Pentosen oder Uronsäure besteht.

In den weiteren Gang der Ligninbereitung haben wir jetzt eine Extraktion mit kalter Ameisensäure eingeschaltet. Sie löst einen graubraun gefärbten Anteil, welcher sich aus der im Vakuum eingeeengten Lösung teil-

weise durch Wasser ausfällen läßt und 3–4% des Holzes ausmacht. Da sich die breiige wäßrige Suspension des gequollenen Materials weder filtrieren noch abschleudern läßt, ist es zweckmäßiger, die eingeengte Ameisensäure-Lösung mit Eisessig zu versetzen, durch den ein heller, polysaccharid-artiger Anteil B gefällt wird, während ein lignin-artiger, braun gefärbter Anteil C in Lösung bleibt. Er wird aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat durch Wasser oder Äther gefällt (2–3% des Holzes).

Durch die geschilderte Behandlung mit Alkohol-Benzol, kaltem Alkali und Ameisensäure werden dem Holze etwa 10% des Gewichtes entzogen. Der Rest (90%) wird zwecks Verarbeitung auf unlösliches Lignin 2-mal mit Schweizer-Lösung behandelt, an die hierbei bis zu 20% abgegeben werden. Von hier verzweigt sich der Weg der Aufarbeitung. Entweder wird noch 10–15 mal mit Schweizer-Lösung behandelt; der Rückstand (30–35%) wird 1 Stde. mit 1-proz. Schwefelsäure aufgekocht und wieder 1–2-mal mit Schweizer-Lösung extrahiert, die nun reines Lignin zurückläßt. Dieser Weg ist für die meisten Fälle zu umständlich. Statt dessen wird die 2-mal mit Schweizer-Lösung behandelte Masse 1 Stde. mit 1-proz. Schwefelsäure gekocht, wieder 2-mal mit Schweizer-Lösung behandelt und so fort, bis alle Cellulose entfernt ist (Probe mit Ozon in Eisessig).

3) Die Bestandteile des Fichtenholzes.

Das Polysaccharid A löst sich in Ameisensäure, warmem Formamid und, wenn es frisch gefällt ist, in Wasser. Gealterte Präparate lösen sich nur teilweise in Wasser; in Eisessig und Methylalkohol löst sich das Präparat nicht. Mit Phloroglucin-Salzsäure entsteht eine schwach rosa gefärbte Lösung; diese Färbung rührt wohl von Spuren beigemengter lignin-artiger Substanz her. Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Pentosenbestimmung nach Tollens zeigt 75% Pentose an. Mit verdünnter Salzsäure entsteht beim Kochen eine klare Lösung, die Fehlings Lösung stark reduziert. In 66-proz. Schwefelsäure löst sich das Polysaccharid klar auf. In Natronlauge löst es sich gleichfalls; mit Fehlingscher Lösung entsteht eine flockige Fällung.

Das Polysaccharid B ist wahrscheinlich identisch mit dem Präparat A; bis jetzt sind keine Unterschiede wahrgenommen worden. Beide Präparate würden, wenn man sie im Holz ließe, bei der Kochung mit 1-proz. Schwefelsäure keinen humin-artigen Anteil im Lignin zurücklassen.

Der in Alkohol-Benzol lösliche Ligninanteil A ist mit Harzen, Gerbstoffen usw. verunreinigt und wird, auch wegen seiner geringen Menge, verworfen. Der in 4-proz. kalter Natronlauge lösliche, beim Ansäuern ausfallende Ligninanteil B beträgt beim Fichtenholz weit unter 1% und wird vernachlässigt. Wichtiger ist der von Ameisensäure gelöste, in Eisessig lösliche Ligninanteil C. Er bildet 1–2% des Fichtenholzes. Er löst sich mit brauner Farbe in 66-proz. Schwefelsäure und in verdünntem Alkali. In Wasser und verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz auch beim Kochen unlöslich. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure, bei dem ein Teil alkaliunlöslich wird. In Ammoniak und in Schweizers Lösung ist der Ligninanteil C größtenteils löslich. Mit wenig starkem Alkali entsteht eine dicke Fällung von braunroter Farbe; dieses Salz löst sich bei Zugabe von Wasser oder mehr Alkali. Durch Natriumbicarbonat entsteht in der alkalischen Lösung eine Fällung. Mit Phloro-

glucin-Salzsäure entsteht eine sehr starke carminrote Färbung. Die Substanz enthält etwa 15% Methoxyl. Läßt man diesen löslichen Ligninanteil C im Holze, kocht man also nach der Extraktion mit Alkali sogleich mit 1-proz. Schwefelsäure, so bleibt ein Teil des Ligninanteils C in dem Lignin. Wenn man jedoch nach der Behandlung mit Alkali zunächst mit Schweizers Lösung extrahiert, so wird wahrscheinlich ein Teil des Ligninanteils C entfernt. Er ist in den meisten Fällen unseren bisherigen Ligninpräparaten beigemischt gewesen und dürfte einige Prozent derselben ausgemacht haben. In Zukunft werden unsere Ligninpräparate hiervon frei sein.

Wir nennen die Ligninanteile A, B und C, die in organischen Lösungsmitteln oder Alkalien löslich sind, ungeformtes Lignin. Anteil A wird vernachlässigt, Anteil B ist beim Fichtenholz (im Gegensatz zum Buchenholz) verschwindend; Anteil C ist beim Fichtenholz das zur Untersuchung zugängliche ungeformte Lignin.

Nach Entfernung der löslichen Polysaccharide und des ungeformten Lignins hinterbleiben bei der Fichte etwa 90% des Holzes. In diesen 90 Teilen sind enthalten etwa 52 Teile Cellulose, 24 Teile unlösliches (geformtes) Lignin und 14 Teile sog. Hemicellulosen. Wenn man das äußerst fein in Wasser vermahlene Holzpräparat⁴⁾ nach der geschilderten Vorbehandlung 10—12-mal mit Schweizers Lösung extrahiert, so geht das Gewicht, zum Teil auch wegen mechanischer Verluste, auf 30 Tle. zurück, denen bei weiterer Behandlung mit Schweizer-Lösung so gut wie nichts mehr entzogen wird. Das zurückbleibende Material besteht aus etwa 15 Tln. Lignin und 15 Tln. Cellulose. Es ist also schon 50-proz. in bezug auf Lignin. Der Rest der Cellulose wird durch Schweizer-Lösung leicht entfernt, wenn zwischen- durch 1 Stde. mit 1-proz. oder schwächerer Schwefelsäure gekocht wird. Das von Cellulose befreite Lignin hat nach den bisherigen Beobachtungen keine anderen Eigenschaften als das mit 50% Cellulose vergesellschaftete. Diese Feststellung läßt vermuten, daß das in der Faser eingelagerte unlösliche geformte Lignin keine entscheidende Veränderung bei der Verkochung mit verdünnter Schwefelsäure erleidet. Geformtes Lignin nennen wir diesen Anteil, weil er noch die morphologische Erscheinung des Gewebes aufweist.

4) Buchenholz und seine Bestandteile.

Wendet man das oben geschilderte Aufbereitungsverfahren auf Buchenholzmehl an, so stellt sich ein ganz anderes Verhältnis der einzelnen Anteile als beim Fichtenholz heraus. Den Alkohol-Benzol-Extrakt lassen wir auch hier außer Betracht. An verdünntes Alkali gibt das Buchenholz weit mehr ab als das Fichtenholz, nämlich etwa 25%⁵⁾; dieser Anteil fällt beim Ansäuern großenteils aus und besteht aus Polysacchariden und ungeformtem Lignin, möglicherweise auch aus Verbindungen beider. Er löst sich in Schweizers Reagens, nicht dagegen in 66-proz. Schwefelsäure. Mit Ameisensäure werden dem Buchenholz weitere 8—10% an Gewicht entzogen, und zwar handelt es sich hier um das Gemisch eines in Eisessig löslichen Anteils, der Fehlingsche Lösung nach dem Erhitzen mit Mineralsäure schwach reduziert, und eines in Eisessig unlöslichen Anteils, der nach dem Kochen mit Mineralsäure stark reduziert.

⁴⁾ Vermahlen in der Mühle nach Bloch-Rossetti.

⁵⁾ K. Storch, B. 68, 2367 [1935].

Dem Rückstand des Buchenholzes, der weniger als $\frac{2}{3}$ des Ursprünglichen wiegt, entzieht Schweizers Reagens bei oft wiederholter Anwendung auch ohne Kochung mit verdünnter Säure die meiste Cellulose. Das verbleibende Lignin enthält nur noch 30—40% Cellulose. Den letzten Anteil an Cellulose kann man allerdings mit Schweizer-Lösung nur dann entfernen, wenn man zwischendurch einmal mit 1-proz. Schwefelsäure aufkocht. Das so isolierte Lignin hat dieselben Eigenschaften wie das noch 30—40% Cellulose enthaltende. Auch beim Buchenholz ist daher unlösliches geformtes Lignin im Holze vorgebildet. Das anfallende geformte Buchen-Lignin (12% des Holzes) ist nach Ausbeute und Beschaffenheit das gleiche wie eines, das nach der Behandlung des Holzes mit Ameisensäure sofort der abwechselnden Behandlung mit Schweizer-Lösung und 1-proz. Schwefelsäure unterzogen war. Es ist heller als das gleichfalls hellbraune geformte Fichten-Lignin. Die Farbe des geformten Buchen-Lignins ist nicht viel dunkler als die Farbe gesunden kompakten Buchenholzes. Es enthält 21% Methoxyl⁶⁾ und liefert bei der Kalischmelze neben Protocatechusäure Gallussäure. Beide sind als die Methylester der Methyläther-säuren destilliert und identifiziert worden. Die Trennung ist so verlustreich, daß Angaben über das Mengenverhältnis der Säuren noch nicht gemacht werden können. Der Trimethyl-gallussäure-methylester schmilzt bei 84°.

Mit dem geformten Buchen-Lignin stimmt im wesentlichen der Anteil überein, den K. Storch beschreibt⁷⁾.

5) Polymerer Coniferylalkohol.

Das ungeformte Fichten-Lignin ist dem „polymeren“ Coniferylalkohol äußerst ähnlich. Dieser entsteht aus dem kristallinen monomeren Coniferylalkohol (4-Oxy-3-methoxy-zimtalkohol) schon mit verdünnten Säuren in der Kälte oder durch Auflösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Säure. Er ist in Wasser, auch in der Hitze, unlöslich, löst sich aber in Alkalilauge. Wir haben früher die Frage erörtert, ob der polymerisierte Coniferylalkohol durch Seitenketten-Polymerisation entsteht oder durch Kern-Kondensation wie das Dehydro-di-isoeugenol (Abschnitt 7). Es ist uns nicht gelungen, beim oxydativen Abbau des mit Alkali und Methylierungsmitteln behandelten polymeren Coniferylalkohols Isohemipinsäure oder sonst eine Dicarbonsäure zu isolieren. Dagegen tritt Veratrumssäure auf (19%). Bei der unmitttelbaren Oxydation lieferte der methylierte polymere Coniferylalkohol uns jetzt 22% Veratrumssäure. Eine Formel von der früher erörterten Art mit Seitenketten-Polymerisation muß daher für den polymerisierten Coniferylalkohol in Betracht gezogen werden⁸⁾. Wir halten es jedoch für möglich, daß in der Seitenkette polymerisierter Coniferylalkohol bei der sekundär eintretenden Abspaltung von Wasser da und dort auch Kern-Kondensation erleidet, denn er ist vinylhomolog zum *p*-Oxy-benzylalkohol (Einschiebung von Vinylen —CH=CH— zwischen Carbinol und Kern) und sollte sich daher

⁶⁾ vergl. A. v. Wacek, B. 68, 282, 2984 [1930].

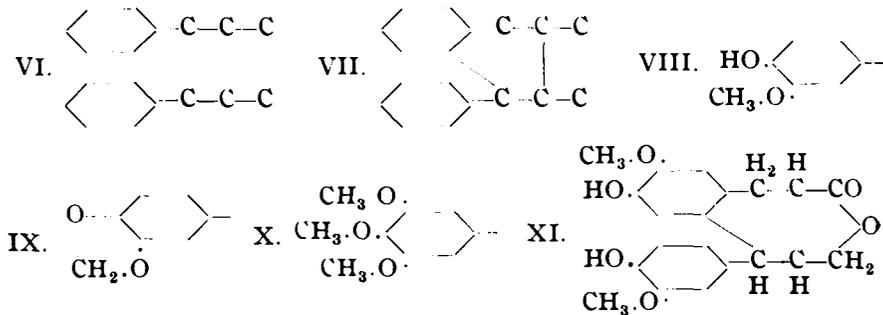
⁷⁾ B. 68, 2367 [1935]. Der Kritik von K. Storch an den Auffassungen von S. Hilpert (Cellulosechem. 16, 92 [1935]; Angew. Chem. 48, 473 [1935]) ist zuzustimmen. Vergl. unsere Äußerungen A. 518, 83 [1935] und Papierfabrikant 88, 441 [1935]. Ein von S. Hilpert erörtertes „Cellulose-anhydrid“ ist vom Standpunkt der Zuckerchemie unvorstellbar.

⁸⁾ Cellulosechem. 12, 270 [1931]; 14. Mitteil., S. 78.

wie dieser verhalten. *p*-Oxy-benzylalkohol ist aber außerordentlich kondensationsbereit.

6) Weitere Abkömmlinge des Phenyl-propans.

Der Coniferylalkohol kommt als Glucosid Coniferin sowie als Benzoat (Lubanol-benzoat) in monomerer Form in der Natur vor. Dimere Abkömmlinge des Phenyl-propans finden sich in recht großer Mannigfaltigkeit im Pflanzenreiche. Sie lassen sich sämtlich auf das Schema VI und dessen Cyclisierungsprodukt VII zurückführen.

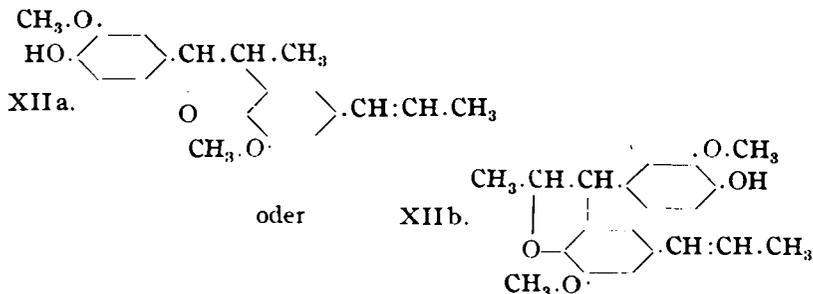


Die Benzolkerne liegen wie beim Fichten- und Buchen-Lignin in den Anordnungen VIII—X vor. Von diesen Stoffen sei nur die Formel des Sulfitlauge-Lactons oder Tsugaresinols (XI) wiedergegeben, weil dieses spurenweise im Fichtenholz vorkommt.

In diese Klasse der Dimeren gehören außerdem Matairesinol, Guajakharzsäure, Olivil, Pinoresinol, Eudesmin, Podophyllotoxin und andere Substanzen⁹⁾. Von diesen haben wir Sulfitlauge-Lacton und Olivil in Händen gehabt und uns überzeugt, daß sie bei der Verkochung mit verdünnten Mineralsäuren in alkali-lösliche, amorphe Kondensationsprodukte übergehen, die dem polymeren Coniferylalkohol sowie dem ungeformten Lignin der Fichte oder Buche täuschend ähnlich sind. Vor allem stimmen diese Stoffe darin überein, daß sie sich in Alkali lösen.

7) Dehydro-di-isoeugenol.

Diese Substanz ist für die folgende Diskussion des Lignins von besonderem Interesse. Sie entsteht aus Iso-eugenol durch Oxydation mit Ferrichlorid in



⁹⁾ vergl. R. D. Haworth u. Th. Richardson, Journ. chem. Soc. London 1935, 633, sowie H. Erdtman, A. 516, 162 [1935].

kalter alkohol. Lösung oder durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Pilzbrei¹⁰⁾, also unter mildesten Bedingungen. Die Formeln XIIa oder XIIb hat H. Erdtman angegeben¹¹⁾. Hier treten demnach Kern-Kondensation und Ringschluß zugleich ein.

8) Fragestellung.

Um von allen Spekulationen unabhängig zu sein, haben wir uns von der ersten Arbeit (1926) an bis heute das Ziel gesetzt, das Lignin in dem Zustande zu untersuchen, in dem es uns nach Entfernung aller Kohlenhydrate und sonstiger Beimengungen in die Hände kommt. Es ist uns deshalb zunächst gleichgültig, ob unser Untersuchungsmaterial in der Pflanze bereits in demselben Zustande vorgebildet ist, in dem wir es isolieren. Diese Einstellung ist heute noch der Ausgangspunkt. Nach der jetzigen Bezeichnungswiese lautet die Frage (Abschnitt 9): Wie ist die chemische Konstitution des fertig isolierten, unlöslichen, geformten Lignins? Gegenüber der Vielfältigkeit der Auffassungen möchten wir betonen, daß unsere bisherigen Arbeiten unter diesem bewußt einseitigen Gesichtspunkte gestanden haben und kommende voraussichtlich unter ihm stehen werden. Wo wir darüber hinausgegangen sind, ist dies aus unseren Angaben ersichtlich.

Zu dieser Frage sind mannigfaltige Ergebnisse experimenteller Art zusammengetragen, so daß das Bild sich abzurunden beginnt. In dem Maße, wie dies geschieht, läßt sich der zweite Fragenkreis (Abschnitt 10) angreifen: Welche Umwandlungen erleidet das geformte Lignin bei der Aufbereitung. Diese zweite Frage ist bereits verknüpft mit pflanzenchemischen und morphologischen Untersuchungen.

Die dritte Frage (Abschnitt 11) stützt sich noch mehr auf die letztgenannten Betrachtungen. Sie lautet: Welcher Zusammenhang besteht zwischen geformtem und ungeformtem Lignin und welche Stellung nehmen beide unter den in den Abschnitten 5—7 angeführten Stoffen ein.

9) Das geformte Fichten-Lignin.

Der geschilderte oxydative Abbau hat mehr als 20% aromatischer Säuren ergeben; aus polymerem Coniferylalkohol wird nicht mehr dieser Abbauprodukte gewonnen. Außerdem darf die Zahl 20 unbedenklich verdoppelt oder verdreifacht werden, da während der Oxydation große Mengen der Säuren zerstört werden. Die bisherigen Beweise für die aromatische Natur des Fichtenholz-Lignins (Verlauf der Bromierung, Nitrierung, Mercurierung; Brechungs-exponent, Absorptionsspektrum; C, H-Bilanz, Verhalten der Methoxy- und Methylendioxy-gruppen) werden außerdem gestützt durch die Feststellung der Gallussäure unter den Produkten der Kalischmelze des Buchen-Lignins. Damit ist die ältere Vermutung bestätigt, daß der höhere Methoxylgehalt dieses Lignins von methylierten Pyrogallol-Resten herrührt, und daß die im Buchenteer vorkommenden Pyrogallol-Derivate mindestens teilweise dem Anteil entstammen, den wir im geformten Lignin antreffen.

Wegen weiterer Konstitutionsfragen sei auf den Abschnitt 1 dieser Abhandlung, auf die 14. Mitteilung sowie die Schrift „Tannin, Cellulose, Lignin“ verwiesen.

¹⁰⁾ H. Cousin u. H. Hérissy, Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 247 [1909].

¹¹⁾ A. **503**, 286 [1933].

10) Umwandlung bei der Aufbereitung.

Wenn wir an unserer früheren, einigermaßen willkürlichen Aussage festhalten¹²⁾, daß das geformte Lignin im Holze aus 5—10 Phenyl-propan-Einheiten besteht, die auf physiologischem Wege zu dieser Molekülgröße (900 bis 1800 Molekulargewichts-Einheiten) kondensiert sind, so sollten diese Aggregate bereits die Unlöslichkeit des fertigen isolierten Lignins besitzen. Denn wir haben oben gezeigt, daß ohne Behandlung mit Mineralsäuren cellulose-arme Präparate des Fichten-¹³⁾ und ganz besonders des Buchen-Lignins bereitet werden können, die ebenso unlöslich sind wie isoliertes geformtes Lignin. Wir wollen trotzdem einstweilen einen Unterschied zwischen geformtem genuinen Lignin (in situ) und geformtem präparierten Lignin (nach der Isolierung) machen. Denn die geringere Reaktionsfähigkeit des letzteren (beim Sulfitaufschluß, beim Aufschluß oder Abbau mit Mineralsäure und Ameisensäure sowie Essigsäure, Alkoholen, Glykolen, Acetalen im rohen Dioxan¹⁴⁾, Thio-glykolsäure) läßt auf eine nachträgliche Kondensation bei der Isolierung schließen. Drei-dimensionaler Aufbau¹⁵⁾ und morphologische Eigenschaften müssen bereits vom geformten genuinen Lignin gefordert werden.

Die Unfähigkeit der sauber präparierten Sulfitablauge, durch Membranen zu diffundieren (auch im Stromgefälle), sagt entweder aus, daß das geformte genuine Lignin hochmolekular ist oder daß es bei dem Sulfitaufschluß weitere Kondensation erlitten hat. Wir haben bereits früher betont, daß die chemischen Eigenschaften des geformten genuinen Lignins (bei einem willkürlich angenommenen Kondensationsgrad 5—10) sich wenig ändern würden, wenn beim Übergang zum präparierten Lignin weitere Kondensationen eintreten. Das Konstitutionsproblem des Lignins wird außerordentlich wenig von der Frage berührt, ob Teilchen von 10 Einheiten durch 1 oder 2 neue Kondensationen in Teilchen von 20 oder 40 Einheiten übergehen.

Die Verhältnisse sind in dieser Hinsicht ähnlich wie bei der Cellulose. Eine Kette vom Polymerisationsgrad 200 (mit 199 Verknüpfungen) bedarf nur 2 weiterer Verknüpfungen, um den Polymerisationsgrad 800 zu erreichen; eine weitere würde bereits zu 1600 führen. Das Konstitutionsproblem wird hiervon nur sehr wenig beeinflusst, das Interesse an dieser Frage ist eher ein kolloidchemisches, biochemisches und vor allem ein technisches.

Auffallend ist, daß die nicht diffundierende Sulfitablauge bekanntlich wenig viscos ist. Dies kommt daher, daß der größte Teil des Moleküls hydrophob ist. Sie ist in dieser Hinsicht mit Graphitsäure, Huminsäure und Metallsolen zu vergleichen.

¹²⁾ s. 14. Mittel.

¹³⁾ vergl. in Übereinstimmung hiermit R. Willstätter u. M. Rodewald, *Ztschr. physiol. Chem.* **225**, 113 [1934]; H. Staudinger, E. Dreher u. A. af Ekenstam, *B.* **69**, 1099 [1936].

¹⁴⁾ Ob es sich bei der Wechselwirkung des Lignins mit diesen organischen Reagenzien unter dem Einfluß von Mineralsäure um Kern-Kondensation, Umätherung (Tannin, Cellulose, Lignin, S. 125; evtl. unter Molekülverkleinerung) oder Verätherung handelt, ist noch nicht zu entscheiden. Die Behandlung dieser Produkte ist erschwert durch die Gegenwart von Zuckeranteilen des Holzes, die gleichzeitig in Lösung gehen.

¹⁵⁾ *Cellulosechem.* **12**, 270 [1931].

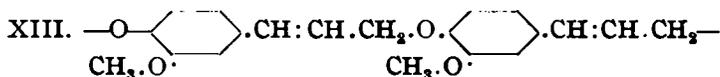
11) Der Zusammenhang zwischen den aromatischen Holzbestandteilen.

Coniferin, das Glucosid des Oxy-methoxy-zimtalkohols, das sich im Cambialsaft der Coniferen vorfindet, ist frühzeitig von P. Klason mit dem Lignin in Verbindung gebracht worden. Allerdings entspricht das Lignin einer höheren Oxydationsstufe.

Kurz nachdem das Bauprinzip der Cellulose — kontinuierliche Kettenverknüpfung — eine erste experimentelle Stütze erhalten hatte¹⁶⁾, konnte das Ligninproblem unter einem ordnenden Gesichtspunkt betrachtet werden indem die Frage nach dem Baustein, seiner Konstitution innerhalb des Gefüges und nach seiner Verknüpfung aufgeworfen werden konnte. In der Beantwortung hat man sich jedoch von der Cellulose entfernt, denn statt eines regelmäßig verknüpften Bausteines enthält das Lignin deren mehrere, wenn sie auch einander nahestehen; obendrein sind sie auf verschiedene Art und drei-dimensional verknüpft, wie etwa die Oxy-benzylalkohole im Bakelit.

Den Vorwurf H. Staudingers¹⁷⁾, daß wir für das Lignin ein ähnliches Bauprinzip fordern wie für die Cellulose, verstehen wir nicht.

Für die Verknüpfung stehen verschiedene Prinzipien zur Verfügung: Seitenketten-Polymerisation, wie sie vielleicht im künstlichen polymeren Coniferylalkohol vorherrscht (Abschnitt 5); Kern-Kondensation wie im Dehydro-di-iso Eugenol (7) oder Kombination beider Prinzipien, wie dies wohl der Fall ist bei den durch Mineralsäure verharzten Seitenketten-Dimeren des Abschnittes 6. Eine letzte Möglichkeit ist die früher erörterte Ätherbindung nach der Art eines Schemas XIII (oder eines Hydrats oder Oxydationsproduktes von XIII). Vom Schema XIII oder seinem Oxydationsprodukt



führt nur ein kleiner Schritt zum Schema I (Allyl-Wanderung und Ringschluß). Beide erfüllen eine der wichtigsten Forderungen der Ligninchemie: sie enthalten für jedes Methoxyl ein ätherartiges Sauerstoffatom. Schema I und damit die Kondensation nach Art des Dehydro-di-iso Eugenols ist jetzt durch die Auffindung der Hemipinsäure gestützt.

Daß damit das einzige Kondensationsprinzip erfaßt ist, möchten wir jedoch nicht behaupten.

Ob das ungeformte Lignin eine Vorstufe niedrigeren Molekulargewichts des geformten ist oder ob es einem anderen Kondensationsprinzip seine Entstehung verdankt, kann nur die im Gange befindliche Untersuchung ergeben.

Die Frage nach der Entstehung des Lignins zerfällt in 2 Teile. Der erste besteht in der Frage nach der Bildung monomerer phenolischer Phenylpropan-Derivate. Der zweite ist der hier behandelte Übergang dieser Grundsubstanzen in gemischt polymere Kondensationsprodukte. Der erste Fragenteil deckt sich mit dem ungelösten Problem des biochemischen Übergangs der Zucker in Phenole. Ob hierbei Glucose oder die mit Vorliebe erörterte Fructose der Ausgangspunkt ist, scheint uns unwesentlich zu sein; denn diese beiden Hexosen sind in biochemischer Hinsicht identisch. Gänzlich aus-

¹⁶⁾ B. 54, 767 [1921].

¹⁷⁾ Angew. Chem. 40, 324 [1936].

geschlossen ist, daß während der Aufbereitung Zucker in Phenyl-propan-Derivate übergehen.

12) Versuche zu Abschnitt 1.

10 g Fichten-Lignin (auf Trockengewicht bezogen) werden mit Wasser in der Kugelmühle vermahlen, filtriert und abgepreßt. Durch Abwägen wird der Wassergehalt des feuchten Kuchens festgestellt (z. B. 15 g Wasser). In einem Eisentiegel werden 100 g Kaliumhydroxyd mit so viel Wasser (z. B. 25 ccm) versetzt, daß die Gesamtmenge des Wassers 40 g beträgt. In die auf 120° erhitzte Kalilösung wird das feuchte Lignin in Portionen so rasch eingerührt wie das Schäumen es erlaubt. Die Temperatur wird dabei auf 120—130° gehalten. Jetzt wird die Temperatur unter Rühren in 15—20 Min. auf 210° gesteigert und 2—3 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Wenn die Schmelze auf 130° abgekühlt ist, wird langsam Wasser zugegeben (im ganzen 200 ccm). In die klare, braune Lösung läßt man im Laufe von 1 Stde. bei 60° etwa 200 ccm Dimethylsulfat eintropfen, bis die Lösung kongosauer ist. Dabei wird kräftig turbiniert. Die methylierte Masse scheidet sich teigig ab und wird beim Erkalten spröde. Sie wird abgesaugt, zerkleinert, mit Wasser aufgeköcht, erneut abgesaugt und getrocknet; 8—9 g.

Die wäßrigen Flüssigkeiten werden 3—4-mal ausgeäthert; mit diesen Ätherauszügen wird die feste Masse übergossen. Hierzu wird ätherische Diazomethan-Lösung (aus 25 ccm Nitrosomethyl-urethan) in Portionen zugegeben. Dabei löst sich ein Teil der Substanz; der teigige Rest wird unter der Diazomethan-Lösung durchgeknetet. Zuletzt bleibt die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren leicht verschlossen 24 Stdn. stehen. Der Äther wird abdestilliert; er soll noch etwas Diazomethan enthalten. Der Rückstand wird in etwa 100 ccm Aceton gelöst und diese Lösung in einen Rundkolben gegossen, der 1 l Wasser von 20° enthält. Auf diese Weise fällt die Substanz fein verteilt aus. Nun wird unter Durchleiten von Luft (zwecks Entfernung des Acetons) auf 95° erhitzt.

In die auf 60° abgekühlte Flüssigkeit wird fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Portionen von 3 g unter gutem Rühren eingetragen. Im Anfang wird das Oxydationsmittel rasch verbraucht. Man steigert die Temperatur langsam auf dem Wasserbade auf 95° und trägt weiteres Permanganat ein in dem Maße, wie dieses verbraucht wird. Nach dem 3. bis 4. Male beginnt die Lösung alkalisch zu reagieren (Tüpfeln auf Bromthymolblau und Lackmuspapier). Man hält sie im weiteren Verlaufe mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 90 ccm 2-n.) neutral oder ganz schwach alkalisch (p_H 7—7.6). Wenn bei 95° insgesamt etwa 50 g Permanganat zugegeben sind, dauert die Entfärbung einer neuen Portion von 3 g Permanganat 20—30 Min. Man saugt heiß ab, rührt den Braunstein mit heißem Wasser auf und saugt noch einmal ab.

Der Braunstein wird in schwefliger Säure gelöst. Bei gut gelungenem Versuch bleibt ein flockiger Rückstand von nicht mehr als 0.5 g, der erneut oxydiert werden könnte, aber der der Einfachheit halber vom angewendeten Lignin abgerechnet wird. Das Filtrat von 0.5 g wird 2-mal ausgeäthert.

Das schwach alkalische, weingelbe Filtrat von Braunstein wird mit Schwefelsäure kongosauer gemacht und ungeachtet einer leichten Trübung unter Verwendung des obigen Ätherauszugs 5-mal ausgeäthert. Der ausgeätherten Lösung entzieht Äther im Extraktionsapparat nicht krystallisierende Säuren, die nicht weiter verarbeitet wurden.

Die vereinigten 5 Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und über Natronkalk im Exsiccator von flüchtigen Fettsäuren befreit. Der teilweise krystallisierte, klebrige Rückstand wird mit heißem Benzol durchgerührt und wiederholt ausgekocht. Die Benzolauszüge werden jedesmal kalt filtriert. Sie enthalten Veratrumsäure und Veratroyl-ameisensäure, der Rückstand besteht hauptsächlich aus Isohemipinsäure. Eine höher molekulare Säure befindet sich sowohl im Benzolauszug wie im Rückstand. Der Benzolauszug wird eingedampft und der Rückstand mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Er wird mit kaltem Wasser ausgezogen, solange sich dieses deutlich färbt. Veratroyl-ameisensäure geht mit gelber Farbe in Lösung. Werden die wäßrigen Auszüge im Vakuum verdampft, so bleibt sie als langsam krystallisierender Sirup in stark verunreinigtem Zustande zurück.

Die in kaltem Wasser nicht gelöste Veratrumsäure (Löslichkeit bei 20° etwa 0.3%) wird mit so viel heißem Wasser behandelt, bis alle Krystalle gelöst sind. Die höhermolekulare Säure bleibt als helle, amorphe Masse zurück und wird heiß abfiltriert. Das Filtrat wird mit wenig Tierkohle geklärt und scheidet beim Einengen und Erkalten die Veratrumsäure ab. Ausbeute 1—1.4 g; auf 9.5 g Lignin von obiger vereinfachter Formel bezogen sind dies 10.3—14.4%. Die Säure kann als nahezu rein angesprochen werden. Der Schmelzpunkt ist richtig oder nur wenige Grad zu tief. Zur Kontrolle wurden 0.2 g mit Diazomethan methyliert und im Destillationsrohr¹⁸⁾ im Hochvakuum destilliert. Der Rückstand war minimal, das farblose Destillat erstarrte krystallinisch, wurde bei 250 Atm. ausgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 62° (Mischprobe).

Der in Benzol unlösliche Rückstand wird mit einigen Kubikzentimetern Aceton angerührt und von der ungelösten höhermolekularen Säure abzentrifugiert. Der Acetonauszug wird eingedampft, der Rückstand mit sehr wenig Acetonitril angerieben. Dabei bleibt die Hauptmenge der Isohemipinsäure ungelöst, ein weiterer Teil krystallisiert aus dem Acetonitril beim Verdunsten aus.

Die rohe Isohemipinsäure ist bereits nahezu rein. Ausbeute 0.2—0.5 g = 2—4% d. Th. Mit Diazomethan liefert sie fast quantitativ den destillierbaren Ester, der aus Petroläther umkrystallisiert wird und bei 58° schmilzt (Mischprobe mit synthetischem Ester).

3.840 mg Sbst.: 7.940 mg CO₂, 1.940 mg H₂O. — 2.770 mg Sbst.: 10.080 mg AgJ.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 56.69, H 5.55, OCH₃ 48.85.

Gef. „ 56.39, „ 5.65, „ 48.09.

Man kann die rohe Isohemipinsäure auch wie die Veratrumsäure aus heißem Wasser umkrystallisieren und von Spuren der höhermolekularen Säure trennen. Sie krystallisiert in farblosen, mikroskopischen Nadeln; Schmp. 250° unter Zersetzung.

Zum Vergleich wurde die Säure nach F. Tiemann und B. Mendelson aus Vanillinsäure hergestellt¹⁹⁾. Die Synthese der zwischendurch benötigten Aldehydsäure gelingt nur bei Verwendung sehr konzentrierter Natronlauge, und auch dann nur mit schlechter Ausbeute.

¹⁸⁾ Mikro-sublimation nach Jantzen.

¹⁹⁾ B. 9, 1278 [1876]; 10, 397 [1877].