

120. Alan Bell, A. B. Cramer, George F. Wright und Harold Hibbert: Studien über Lignin und verwandte Substanzen, XXXI. Mitteil.: Die aromatischen und nichtaromatischen Teile des Lignins.

[Aus d. Institut für Zellstoff- u. Papierforschung, McGill-Universität, Montreal, Canada.]
(Eingegangen am 1. März 1938.)

In den letzten drei Jahren haben sich bei den Ligninchemikern zwei Gruppen gebildet; die eine glaubt, daß Lignin eine wesentlich aromatische, in der Pflanze vorgebildete Substanz ist¹⁾, die andere, daß es durch Zersetzung empfindlicher Zucker während des Extraktionsprozesses entsteht²⁾. Zwischen diesen Verfechtern entgegengesetzter Anschauungen stehen einige, die der Ansicht sind, daß das isolierte Lignin aromatische sowohl als auch nichtaromatische Eigenschaften besitzt und eine Kombination dieser zwei organischen Typen ist. Die in dieser Arbeit vorgelegten experimentellen Tatsachen unterstützen letztere Anschauung.

Eine neuerliche Beschreibung der Isolierung des Fichtenlignins mittels Ameisensäure³⁾ weist darauf hin, daß in diesem Extraktionsprozeß „an absolutely anhydrous medium should be avoided because of secondary reactions (presumably formylation) occurring during the extraction“. Vorliegende Untersuchung zeigt, daß Formylierung tatsächlich stattfindet; die Eigenschaften des entstandenen Lignins deuten aber darauf hin, daß

Tafel 1. Extraktion des wasserfreien Fichtenholzmehls (400 g).

Fraktionierungsmittel (der Reihe nach)	A			B					
	Mit wasserfreier Ameisensäure, 19 Stdn. extrahiert			Mit Ameisensäure, 93%, 12 Stdn. extrahiert			Mit Ameisensäure, 93%, 26 Stdn. extrahiert		
	Gew. g	OCH ₃ %	O.CO.H %	Gew. g	OCH ₃ %	O.CO.H %	Gew. g	OCH ₃ %	O.CO.H %
1. In Chloroform- Äther löslich	3.4			1.7	12.3	7.4	1.6	11.9	5.4
2. In Chloroform löslich	5.2	11.7	11.6	7.0	13.5	7.6	4.4	11.6	6.8
3. In Aceton löslich.	11.8	9.3	7.9	9.2	12.7	5.5	8.9	11.8	5.5
4. In Aceton-Wasser löslich	39.4	13.5		16.9	13.5	6.4	34.6	12.7	4.6
Insgesamt	59.8			34.8			49.7		

noch andere, tiefgreifende Veränderungen vor sich gehen. Einen Vergleich des mit wasserfreier (19 Stdn.) und mit 93-proz. Ameisensäure (12 bzw. 26 Stdn.) extrahierten Fichtenlignins gibt Tafel 1. Man sieht, daß im ersten Falle (A) die Ausbeute an ligninähnlichem Material viel größer ist, als wenn die 93-proz. Säure (B) benutzt wird, während der Methoxylwert kleiner ist. Diese kleineren

¹⁾ K. Freudenberg, A. Janson, E. Knopf u. A. Haag, B. **69**, 1415 [1936]; Freudenberg, Meisler u. Flickinger, B. **70**, 500 [1937].

²⁾ R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. **67**, 1551 [1934]; Hilpert u. Wisselinck, B. **69**, 680 [1936]; Hilpert u. Peters, B. **70**, 514 [1937]; Hilpert, Cellulosechem. **16**, 92 [1935].

³⁾ Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 125 [1937].

Methoxylwerte stehen in keinem direkten Verhältnis zum höheren Formylgehalt. Eine mögliche Erklärung dieser Anomalität ist vielleicht im Verhalten der beiden Ligninarten bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali zu erblicken, und zwar in zweierlei Richtung.

Als der acetonlösliche Teil der Lignine (A) viermal mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert und später mit Diazomethan behandelt wurde, erhielt man ein Produkt mit 26.4% OCH_3 . Dieses methoxylierte Lignin zeigte eine ähnliche Löslichkeit wie normal methyliertes Fichtenlignin³⁾ (30.0% OCH_3), welches aus einem isolierten Ameisensäure-Fichtenlignin (OCH_3 12.7%) gewonnen worden war (Tafel 1, B 3).

Vergleicht man diese beiden acetonlöslichen Lignine und auch ihre methylierten Produkte, so sieht man, daß in beiden Fällen der Unterschied im Methoxylgehalt (13.5—9.3% und 30.0—26.4%) beinahe derselbe ist (ungefähr 3.5%). Es ist anzunehmen, daß sich das durch kleineren Methoxylwert gekennzeichnete Lignin (9.3%) von dem mit größerem Methoxylgehalt (12.7%) darin unterscheidet, daß es die Bausteine des Methanols infolge Anwendung stärkerer Extraktionsreagenzien verloren hat, obwohl der Verlust eines Methoxyl enthaltenden Bruchstückes oder die Einführung eines trägen Addenden die Resultate ebensogut erklären würde. Außer der bei der Extraktion stattfindenden Abnahme an Methoxylgruppen verhielt sich die acetonlösliche Fraktion normal.

Andererseits reagierte die in Aceton-Wasser lösliche Ligninfraktion, Tafel 1 (A), ganz verschieden. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat wurde der größere Teil des Lignins in allen Lösungsmitteln ganz unlöslich. Dieses Resultat bestätigte einen wachsenden Verdacht, daß viele Lignine eine Komponente enthalten, welche während der Methylierung mit Dimethylsulfat in organischen Lösungsmitteln unlöslich wird und so verloren geht. Die in Aceton-Wasser unlöslichen Extrakte, welche nach Wright und Hibbert³⁾ 2—3% OCH_3 enthalten, sind Ausnahmefälle, in welchen ein methoxylfreier Teil vorwiegt. Bei der Mehrzahl der Lignine erniedrigt jedoch diese methoxylfreie Substanz den Methoxylwert nicht bedeutend. Ihre Anwesenheit wird wahrscheinlich nicht an der vorhandenen Menge, sondern eher an der Änderung des Strukturtypus erkannt; d. h., sie wird bei den meisten Ligninen nur dann bemerkt, wenn diese einer wenig schonenden Behandlung unterworfen werden.

Unter der Annahme, daß die Eigentümlichkeiten dieses in Aceton-Wasser löslichen Teiles des Lignins durch gebundenes Kohlenhydrat hervorgerufen werden, besonders wenn unter Ausschluß von Wasser gearbeitet wird, wurden einige wichtige Kohlenhydrate mit Ameisen-^{3, 4)} und mit Essigsäure⁵⁾ behandelt, also mit denselben Reagenzien, die in diesem Laboratorium zur Ligninextraktion angewandt wurden. Tatsächlich wurden lignin-ähnliche Substanzen aus Zuckern wie Glucose, Saccharose, Fructose usw. erhalten, und zwar in Ausbeuten von 1—35% (Tafel 2). Die Produkte sind den mit Ameisen- und Essigsäure extrahierten Ligninen sehr ähnlich. Sie sind in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkali löslich; auch die Formiat-

⁴⁾ Die Kohlenhydrate wurden mit 95-proz. Ameisensäure (Schering-Kahlbaum) gekocht, weil wasserfreie Säure nicht zu haben war. Bei dem anomalen Verlauf der Fichtenholzextraktion wurden zunächst etwa 50% der Ameisensäure abdestilliert, um so unter wasserfreien Bedingungen arbeiten zu können.

⁵⁾ Bell, Wright u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. (erscheint demnächst).

Tafel 2. Behandlung von Kohlenhydraten (20 g) mit kochender Essigsäure und Ameisensäure.

Versuch Nr.	Substanz	Reagens	Zeit der Reaktion (Std.)	Ausbeute g	Löslichkeit des Produktes	Ausfällungsmittel	Gewicht g	OCH ₃ %	Acetat %	Formiat %	Grignard-Analysen in Pyridin	
											Akt. H/kg	RMgX addiert/kg
1.	Fructose	200 ccm Ameisensäure	12	3.28	CHCl ₃	Petroläther	0.21	0		9.3	8.3	9.5
2.	Fructose	190 ccm Essigsäure	100	7.87	Dioxan-Wasser	Äther	3.0	0		4.7	8.1	5.2
3.	Glucose	75 ccm Ameisensäure	12	0.17	CHCl ₃	Petroläther	1.5		23.0		8.5	9.5
4.	Saccharose	200 ccm Ameisensäure	6	1.22	Aceton-Wasser	Äther	6.1	0.9	7.6		8.2	5.1
5.	Okta-methylsaccharose	200 ccm Ameisensäure	18	0.90	CHCl ₃ Dioxan-Wasser	Petroläther Äther	0.03 0.14	0 0				
6.	Pektin (Citronen) (Eastman-Kodak)	200 ccm Ameisensäure	12	1.37	Dioxan-Wasser			2.8				
7.	Methoxymethylfurfur	200 ccm Ameisensäure	10	Spur	teilweise löslich in Dioxan-Wasser							
8.	Oxy-methylfurfur	200 ccm Ameisensäure	15	5.66	alkaliunlöslich							

und Acetatwerte stehen denjenigen der isolierten Lignine nahe. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist denen der unlöslicheren Lignine ähnlich, da der Hauptteil der Reaktionsprodukte nur in Aceton- oder Dioxan-Wasser-Mischung löslich ist, obgleich ungefähr 6% der durch Ameisensäure und 25% der durch Essigsäure gewonnenen Substanzen sich in Chloroform lösen. Bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin sind in diesen Verbindungen ungefähr acht aktive Wasserstoffäquivalente pro kg nachweisbar. Diese „Huminsäuren“ lassen sich durch die oben erwähnten Kennzeichen von den entsprechenden Ameisen- und Essigsäure-Holzligninen nicht unterscheiden. Obwohl sie von den sogenannten natürlichen Huminsubstanzen verschieden sind, da sie kein Methoxyl enthalten, werden sie hier Huminsäuren genannt, um sie von den echten Ligninen zu unterscheiden.

Eine weitere Ähnlichkeit zwischen „Fructose-Huminsäure“ und ähnlich hergestellten Ligninen besteht darin, daß alle methoxylierbaren Hydroxylgruppen in beiden Fällen saurer Natur sind. Vor kurzem ist an Essigsäure-Birkenlignin gezeigt worden⁵⁾, daß die Methoxylzunahme bei der Methylierung des isolierten Lignins (Zuwachs von 23—36%) größtenteils an sauren Hydroxylgruppen stattfindet und ferner, daß nur ein kleiner Teil der Methoxylgruppen durch Verseifung entfernt werden kann (etwa 2%). Dies läßt sich vergleichen mit der gleichartigen Methylierung der Fructose-Huminsäure mittels Diazomethans, wobei ein Zuwachs von 0—12.9% stattfindet (Tafel 3), von dem

Tafel 3. Diazomethan-Methylierung der in Aceton-Wasser löslichen Fructose-Huminsäuren.

Ursprung der Fructose-Huminsäure	Gew. methyliert g	Lgs.-mittel	Methyliertes Produkt					Grignard-Analysen in Pyridin, Grupp. prokg	
			Ausbeute g	Fraktionierungsmittel	Gew. OCH ₃ g	Acetyl %	Akt. RMgX addiert		
							H		
1. Anwendung von Ameisensäure	0.4	Dioxan-Wasser	0.25	a) Chloroform	0.03	7.8			
				b) Aceton-Wasser	0.22	7.8	8.1 7.3	5.3 4.7	
2. Anwendung von Essigsäure	1.0	Dioxan-Wasser	1.0	a) lösl. Dioxan-Wasser	1.0	8.7	7.5	4.9	5.3
				b) lösl. Äther-Dioxan-Wasser	0.1	11.2			
3. Verseifung des Essigsäureproduktes . .	1.0	Dioxan-Wasser		teilweise lösl. Dioxan-Wasser	0.5	12.9			

nur 7.8% Methoxyl durch Verseifung entfernt werden können. Fructose-Huminsäuren wie auch Lignine scheinen phenolische Hydroxylgruppen⁶⁾ zu enthalten.

Diese Huminsäuren unterscheiden sich nun allerdings von den Ligninen durch andere Merkmale; nach Tafel 2 z. B. ist der nach der Kohlerschen Methode bestimmte Carbonylgehalt beträchtlich höher als bei den isolierten Ligninen mit demselben Acetyl- oder Formylgehalt, was wahrscheinlich auf diese Acetyl- oder Formylgruppen zurückzuführen ist, da durch Methylierung mit Dimethylsulfat die Acylgruppen unter entsprechender Abnahme des Carbonylradikals verschwinden. Der gewonnene Carbonylwert, Tafel 4

Tafel 4. Methylierung mittels Dimethylsulfats.

Nichtmethyliertes Produkt				Methyliertes Produkt				
Substanz	Gew. g	OCH ₃ %	Anzahl derMe- thylie- rungen	Aus- beute g	OCH ₃ %	Acetyl %	Grignard-Analysen in Pyridin	
							Akt. H/kg	RMgX ad- diert kg
1. Fructose-Huminsäure mittels Ameisensäure gewonnen. Aceton-Wasser-Fraktion	1.0	0	3	0.68	10.0			
2. Fructose-Huminsäure mittels Eisessigs gewonnen. Aceton-Wasser-Fraktion	1.0	0	2	0.88	8.9	0	6.2	2.8
3. Ameisensäure-Fichtenlignin, Aceton-Fraktion	5.0	9.3	5	4.0	26.4			
4. Ameisensäure-Fichtenlignin. Aceton-Wasser-Fraktion . . .	19.0	13.3	2	17.2	23.2			

(2.8 Mol pro kg, in Pyridin gemessen), nähert sich denjenigen, welche für die entsprechenden methylierten Lignine gefunden wurden (2.2—3.2 Mol pro kg in Pyridin)⁶⁾. Wichtig ist es jedoch, daß in den Ameisen- oder Essigsäureligninen die Acylgruppen (wenigstens bis zu einem Wert von ungefähr 8%, d. h. 1.0—1.3 Mol Acyl pro kg) nicht durch das Grignardsche Reagens erkennbar sind⁵⁾. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß solche Acylgruppen ortho-Acetate sind (2-Methyl-2-oxy-1.3-dioxole). Andererseits sind in den Fructose-Huminsäuren diese Acylgruppen leicht und genau nachweisbar und daher wahrscheinlich normale O—CO—R-Gruppen.

Weitere und deutlichere Unterschiede weisen die Löslichkeiten der methylierten Produkte auf. Wenn die gewöhnlichen Lignine methyliert werden, nimmt ihre Löslichkeit in der Lösungsmittelreihe Dioxan-Wasser

⁶⁾ Es ist früher darauf hingewiesen worden, daß der Ausdruck „phenolisch“ sich auf Hydroxyl-Arten bezieht, ähnlich den in Phenol sich befindenden, aber nicht notwendig auf Bestandteile aromatischer Komplexe.

oder Aceton-Wasser (9:1) → Dioxan → Aceton → Chloroform → Benzol → Äther → Petroläther zu, und einige der höchst-methylierten Produkte werden in dem letztgenannten Lösungsmittel löslich. Im Gegensatz dazu sind die mit Diazomethan methylierten Fructose-Huminsäuren ebenso unlöslich wie die Huminsäuren selbst, während die mittels Dimethylsulfats methylierten Säuren in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Löslichkeit hat also auffallend abgenommen, im Gegensatz zu einer Löslichkeitszunahme bei den normalen Ligninen, aber in Übereinstimmung mit den Eigenschaften des „anormalen Lignins“ (Aceton-Wasser-Fraktion) (Tafel 1, A), welches durch Extraktion mit wasserfreier Ameisensäure erhalten wurde. Diese auffallende Unlöslichkeit — vielleicht der Grund für die unvollkommene Methylierung — verleiht einem Vergleich der Methoxylwerte geringe Bedeutung; jedenfalls nähert sich der bei der Methylierung dieses anomalen Lignins mit Dimethylsulfat stattfindende Zuwachs (13.5—23%) beinahe dem Endmethoxylwert (10%) der gleichartig behandelten Fructose-Huminsäure.

Wie bereits erwähnt wurde, sind diese Eigenschaften des „anormalen Lignins“ bis zu einem gewissen Grade allen Fraktionen des mittels Ameisen- und Essigsäure gewonnenen Lignins eigen, da durch alkalische Methylierung 5—40% wegen der Unlöslichkeit in den organischen Lösungsmitteln gewöhnlich verloren gehen.

Diese verlorene Menge hat wenig oder gar keine Beziehung zu dem Methoxylgehalt des isolierten Lignins. Es ist deshalb möglich, daß der huminsäure-ähnliche Bestandteil in diesen Ligninen nicht eine Verunreinigung, sondern eher ein wesentlicher Teil des Ligninkomplexes ist, welcher unter dem Einfluß des Extraktionsreagens verschiedene Zersetzungsstufen erleidet.

Die Ansichten von Hilpert finden dadurch eine gewisse Bestätigung, und es fragt sich nun, inwieweit die Eigenschaften des Lignins im Einklang stehen mit seiner Theorie, daß das Lignin ausschließlich eine Folge von Zersetzungsreaktionen von Kohlenhydraten während des Extraktionsprozesses ist. Wie von Freudenberg und Mitarbeitern¹⁾ gezeigt wurde, kann der Gehalt der Lignine an aromatischen Bestandteilen durch die Hilpertsche Hypothese nicht erklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit sind die von diesen Autoren ausgearbeiteten oxydativen Verfahren auf Lignine und Fructose-Huminsäure angewandt worden. Die von den Genannten angegebenen Ausbeuten an Veratrum- und Isohemipinsäure konnten von uns nicht erhalten werden, obwohl gefunden wurde, daß der Prozeß der Alkalischemelze ohne Änderung der Ausbeuten abgeändert oder sogar vollkommen fortgelassen werden konnte. Wenn jedoch bei Anwendung der Alkalischemelze das Reaktionsprodukt methyliert und dann mit Permanganat oxydiert wurde, so wurden bei einigen Ligninen Ausbeuten von 2—6% Veratrum- und Isohemipinsäure erhalten (Tafel 5). Dies steht in annähernder Übereinstimmung mit dem durch andere Methoden gefundenen Gehalt an aromatischen Stoffen⁷⁾.

⁷⁾ H. Pauly, A. Foulon, O. Hansen, O. Haberstroh, H. Bailom u. J. Sextl, B. 67, 1177 [1934]; G. H. Tomlinson II u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 345 [1936]; W. L. Hawkins, G. F. Wright u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2447 [1937].

Tafel 5. Ausbeute an Veratrumsäure (Schmp. 175—178°) (Permanganat-oxydation).

Nr.	Lignin-Fractionen	Behandlung mit Alkali					Ausbeute an Veratrumsäure %
		Alkali	Konz. der Lauge	Reaktionszeit (Std.)	Max. Temp.	Sauerstoff an- oder abwesend	
1	Unfraktioniert. Ameisensäure (Birke)	KOH*	72 %	0.5	210°	+	4—6
2	In Dioxan löslich. Ameisensäure (Birke)	KOH	83 %	0.05	200°	—	3—5
3	In Aceton-Wasser löslich. Ameisensäure (Birke)	NaOH	5 %	16.0	95°	—	2
4	In Aceton-Wasser löslich. Ameisensäure (Fichte)	NaOH	30 %	4.0	95°	—	2
5	In Aceton-Wasser löslich. Ameisensäure (Fichte)	NaOH	30 %	11.0	95°	—	4
6	Methyliertes Methanol.-Fichte, acetonlöslich						5
7	Fructose-Huminsäure	KOH*	72 %	0.5	210°	+	0

* Nach Freudenberg¹⁾ behandelt.

Im Gegensatz hierzu konnte aus der Fructose-Huminsäure keine Spur Veratrumsäure erhalten werden.

Als weiterer Beweis für das Vorhandensein aromatischer Gruppierungen im Lignin mag die Beobachtung gelten, daß, wenn Birkenlignin (mit Ameisen- oder Essigsäure gewonnen) mit Jodwasserstoffsäure behandelt wird, nicht nur Jodmethyl, sondern gleichzeitig auch Jodäthyl entsteht. Dieses Ergebnis war wegen der bekannten Schwierigkeiten, die gewöhnlich bei der Methoxyl-Analyse des Lignins auftreten, vorauszusehen. Das Auftreten des Jodäthyls ist bisher zweifellos deshalb übersehen worden, weil die Versuchsbedingungen, die zur Isolierung des Alkyljodids benutzt worden sind, zu milde gewesen sind. Es hat sich nun zeigen lassen, daß eine milde Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nur Methoxyl entfernt, dagegen bei energischerer Einwirkung sowohl Methoxyl als auch Jodäthyl liefernde Gruppen abgespalten werden, also eine stufenweise Reaktion stattfindet. Im letzten Stadium wird verhältnismäßig reines Jodäthyl erhalten. Angesichts dieser Tatsachen wurde das unfraktionierte Essigsäure-Ameisensäure-Birkenlignin⁵⁾ zunächst mit einer Mischung von Eisessig und Jodwasserstoffsäure gekocht. Hierbei wurden die Methoxylgruppen in Form von Jodmethyl abgespalten. Das so erhaltene entmethoxylierte Lignin wurde dann mit dem von Clark⁶⁾ empfohlenen Phenol-Jodwasserstoffsäure-Gemisch gekocht. Das in Freiheit gesetzte Jodäthyl wurde als Äthyl-pyridinium-jodid isoliert und durch eine

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1479 [1929].

Mischschmelzpunktsbestimmung identifiziert. Mittels der Friedrichschen Methode⁹⁾ wurde das Verhältnis von Jodmethyl zu Jodäthyl zu ungefähr 7:1.5 gefunden (Tafel 6).

Dieses Ergebnis soll nicht als Hinweis darauf gewertet werden, daß Äthoxygruppen als solche im Lignin vorhanden sind, was sehr überraschend wäre, da Äthoxygruppen niemals in Naturprodukten gefunden worden sind.

Tafel 6. Methoxyl- und „Äthoxyl“-Bestimmung.

Lignin-Fraktion	Alkoxy- Sauer- stoff %	Alkoxy- Kohlen- stoff %	Verhältnis	
			Alkoxy-O:Alkoxy-C	CH ₃ O:C ₂ H ₅ O
1. Essigsäure				
Äther-löslich	21.0	24.6	0.854	7.0:1.5
Benzol-löslich	20.7	23.6	0.874	6.7:1.7
2. Essig-Ameisensäure				
Chloroform-löslich	22.1	25.5	0.866	6.7:1.7
Aceton-löslich	19.0	21.8	0.874	6.7:1.7
Aceton-Wasser-löslich ..	17.9	21.8	0.821	6.4:1.8
Mittelwert				7.0:1.5

Die Bildung des Jodäthyls ist wahrscheinlich durch eine reduzierende Zersetzung des Lignins entstanden und erinnert an die unerklärlichen Ergebnisse, die Tiemann¹⁰⁾ mit Coniferylalkohol erhalten hat. Bei der Behandlung dieser Substanz mit Jodwasserstoffsäure im verschlossenen Rohr entstand ein Produkt, das anscheinend ein Gemisch von Jodmethyl und Jodäthyl war. Auf Grund dieser Beobachtung schrieb Tiemann dem Coniferylalkohol zunächst die Struktur des Äthylvanillins zu, obwohl er das Jodäthyl niemals endgültig identifiziert hatte. Leider stand uns kein Coniferylalkohol zur Verfügung, um Tiemanns Ergebnisse quantitativ nachzuprüfen. Unter der Voraussetzung einer äquivalenten Ausbeute an Jodäthyl aus Coniferylalkohol sollten ungefähr 20% dieser Substanz im Lignin vorhanden sein, wenn sie die Jodäthyl liefernde Gruppierung des Lignins darstellt.

Ob dieser Alkohol der alleinige aromatische Bestandteil des Lignins ist oder nicht, bleibt vorläufig unentschieden. Die oben beschriebenen experimentellen Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß Lignin weder ausschließlich aromatischer noch ausschließlich nichtaromatischer Natur ist, sondern sich eher aus beiden Typen, also aus aromatischen und Kohlenhydratbestandteilen zusammensetzt. Es ist denkbar, daß während der Ligninbildung der Polymerisationsprozeß einen glykosidischen Anteil — teilweise oder vollkommen — einschließt. Auf dieser Grundlage, der Entstehung von Polysacchariden im Holz durch Kondensation einfacher Glykoxide, kann Lignin auch durch Kondensation von Phenol-Glykosiden untereinander oder mit einfachen Glykosiden entstehen. Dieser ersten Synthese kann eine sekundäre Reaktion folgen, die in einer Kondensation und Polymerisation phenolischer Reste besteht.

Hrn. Cyril Marks sei für seine Hilfe bei den Analysen vielmals gedankt.

⁹⁾ A. Friedrich, *Mikrochemie* 7, 185 [1929].

¹⁰⁾ F. Tiemann u. W. Haarman, *B.* 7, 611 [1874]; Tiemann, *B.* 11, 672 [1878].

Beschreibung der Versuche.

Behandlung von Fructose mit Essigsäure.

Eine Lösung von 20 g Fructose wurde mit 190 ccm Eisessig 100 Stdn. gekocht; alsdann wurde die Essigsäure unter 25 mm abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser geschüttelt, das unlösliche Material filtriert und getrocknet. Ausb. 7.87 g; löslich in Aceton-Wasser (9:1) und Dioxan-Wasser (9:1); teilweise löslich in Aceton, Dioxan, Chloroform und Natriumbicarbonat. Es wurde in Aceton-Wasser (9:1) gelöst und mit dem 10-fachen Volumen Äther ausgefällt (6.1 g). Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet (20 mm), in Chloroform aufgenommen und mit dem 10-fachen Volumen Petroläther (Sdp. 30—50°) gefällt (1.5 g).

Behandlung der Fructose mit 95-proz. Ameisensäure.

Es wurde wie oben verfahren. Reaktionszeit 12 Stdn. Eine Anilinacetatprobe mit der Reaktionsflüssigkeit auf Oxymethylfurfurol verlief negativ. Beim Eindampfen blieb ein Sirup zurück, der nicht krystallisierte. Die wasserunlöslichen Produkte (Tafel 1) ähnelten in ihren Eigenschaften den mittels Essigsäure erhaltenen. Es sei bemerkt, daß die in Chloroform-Petroläther unlösliche Fraktion größtenteils wasserlöslich war.

Einwirkung von Ameisensäure auf andere Kohlenhydrate.

Die Resultate zeigt Tafel 1. Die wäßrige Lösung, welche nach Filtrieren des ausgefallenen Produktes der Säurebehandlung der Oktamethyl-saccharose gewonnen wurde, lieferte eine fast quantitative Ausbeute an *n*-Tetramethylglucose, Schmp. 87°. Bei der Glucose wurde der unveränderte Zucker in Form des Phenylsazons (9.2 g) isoliert, Schmp. 185°.

Verseifung der Fructose-Huminsäure.

1 g des in Aceton-Wasser-Äther unlöslichen Produktes der Essigsäurebehandlung der Fructose wurde mit 50 ccm 5-proz. Natronlauge gemischt. Es löste sich spielend auf. Nachdem die Lösung 120 Stdn. bei 25° gestanden hatte, wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.9 g; löslich in Dioxan-Wasser.

Methylierung der Fructose-Huminsäure mit Diazomethan.

Eine Lösung von 0.5 g des oben verseiften Produktes in 25 ccm Dioxan-Wasser (9:1) wurde mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach zwei Tagen wurde das Lösungsmittel unter 20 mm abgedunstet. Der Rückstand war in wäßrigem Dioxan nur teilweise löslich; der lösliche Teil wurde mit dem 10-fachen Volumen Äther gefällt. Die unverseiften, mit Essigsäure und Ameisensäure extrahierten Substanzen wurden genau so behandelt und lieferten größtenteils methylierte Produkte mit Löslichkeits-eigenschaften, die denen des ursprünglichen Materials ähnlich waren und von denen etwa 10% sich durch eine erhöhte Chloroformlöslichkeit auszeichneten. Diese methylierten Produkte waren zunächst in Natronlauge unlöslich, nach einigen Stunden aber löslich. Das Produkt (OCH_3 12.9%)

wurde mit einer Lösung von 5 ccm 5-proz. Lauge und 5 ccm Dioxan verseift. Methoxygehalt des Reaktionsproduktes 5.1 %.

Methylierung von Fructose-Huminsäure mit Dimethylsulfat.

Die Methylierung wurde an dem durch Eisessig oder Ameisensäure gewonnenen Produkt ausgeführt. Eine turbinierte Lösung von 1.0 g in 50 ccm Dioxan-Wasser (1:9) wurde tropfenweise mit 11 ccm Dimethylsulfat und 17 ccm 30-proz. Natronlauge behandelt und die Operation dreimal wiederholt. Das methylierte Produkt (0.7—0.9 g) war in allen organischen Lösungsmitteln und auch in verdünnter Lauge unlöslich.

Methylierung des Fichtenholzlignins mit Dimethylsulfat.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde Fraktion 3 (Tafel 1, OCH_3 9.3%) (5 g) mit Dimethylsulfat 5-mal, dann mit Diazomethan einmal methyliert. Ausbeute an benzollöslichem Produkt 4.0 g, OCH_3 26.4%.

Methylierung der in Aceton-Wasser löslichen Fraktion 4 (Tafel 1, OCH_3 13.5%, 19.7 g) lieferte ohne nachherige Diazomethanbehandlung ein in Alkali und allen Lösungsmitteln unlösliches (17.5 g, OCH_3 23.2%) und ein in Aceton-Wasser lösliches Produkt (2 g, OCH_3 24.7%). Durch Oxydation des ersteren mit saurem Permanganat wurde 0.1 g Bernsteinsäure gewonnen.

Verhältnis von aus Lignin abgespaltenem Methoxyl und Äthoxyl.

Die verschiedenen Fraktionen der mit Eisessig- und Essig-Ameisensäure erhaltenen Birkenlignine wurden nach der Verbrennungsmethode von Friedrich⁹⁾ analysiert und mit den entsprechenden Zeisel-Werten verglichen (Tafel 6).

Isolierung und Identifizierung des Jodäthyls.

Das nichtfraktionierte Essig-Ameisensäure-Lignin wurde mit einer Mischung von Eisessig- und Jodwasserstoffsäure¹¹⁾ (d 1.6) gekocht (um zunächst die Methoxygruppen zu entfernen). Das entmethylierte Produkt wurde dann mit wäßriger 5-proz. Natriumbisulfatlösung gefällt und gewaschen. Eine vorsichtige Fraktionierung des dabei erhaltenen Jodmethyl-Destillats zeigte, daß es kein Jodäthyl enthielt. Das entmethylierte Lignin (2 g) wurde nun mit einem Gemisch von 50 ccm Phenol, 50 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.6) 3 Stdn. in einem gewöhnlichen Makro-Zeisel-Apparat (unter Verwendung von rotem Phosphor im Waschgefäß) gekocht und das Jodäthyl mittels eines Kohlendioxydstroms in Pyridin eingeleitet.

Die Pyridinlösung wurde bei 20 mm abgedunstet und der bräunlichgelbe Rückstand (0.15 g) 3-mal aus Aceton umkrystallisiert: Schmp. (1) 72°; (2) 92°; (3) 92°. Eine Mischprobe mit Äthylpyridiniumjodid (Schmp. 93°) schmolz bei 92°, während ein Gemisch (5:1) von Äthylpyridinium- und Methylpyridiniumjodid bei etwa 70° schmolz.

¹¹⁾ E. Beckmann, O. Liesche u. F. Lehmann, *Biochem. Ztschr.* **139**, 491 [1923]; Moore, Wright u. Hibbert, *Canad. Journ. Res. B.* **15**, 532 [1937].