

301. Karl Freudenberg, Hermann Richtzenhain, Erich Flickinger und Kurt Engler: Modellversuche zur Ligninfrage*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes und d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. Juli 1939.)

Während der größte Teil des Lignins im Fichtenholz im hochkondensierten Zustand vorliegt, scheint ein kleinerer Teil in niedrigmolekularer oder weniger hoch kondensierter Form vorhanden zu sein. Wahrscheinlich ist dieser Anteil glykosidisch gebunden.

Die Gründe für diese Annahme sind mannigfaltig. Bei tiefer Temperatur löst sich, wie S. Hilpert beobachtet hat, in sehr konzentrierter Salzsäure ein Teil der Ligninkomponente des Fichtenholzes mit den Kohlehydraten, um alsdann beim Stehenlassen der sauren Lösung auszufallen. Auch in kalter Ameisensäure¹⁾ oder in Kupferoxyd-Ammoniak¹⁾ löst sich dieser Anteil.

Ferner folgt er den Polysacchariden bei dem unlängst beschriebenen Aufschluß des Fichtenholzes mit Pyridin-Schwefeltrioxyd²⁾. Alle diese Produkte sind zum Teil in Alkali löslich. Bei der Bereitung des Cuproxam-Lignins werden sie beseitigt.

Wiederholt und von verschiedenen Autoren ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß das Lignin erst während der Isolierung durch Kondensation aus niedrigmolekularen Vorstufen entstehe. Daß diese Vorstufen der Zuckerreihe angehören, braucht nicht mehr erörtert zu werden, nachdem 25% des im Fichtenholz befindlichen Lignins in Vanillin³⁾ oder mehr als 30% in Derivate von Phenolcarbonsäuren übergeführt worden sind⁴⁾. Neuerdings ist es gelungen, mehr als 50% des Fichtenlignins zu Phenolen abzubauen, die größtenteils niedrigmolekular sind⁵⁾. Wichtiger ist die Vermutung, daß monomolekulare Phenole aus der Reihe des Phenylpropan im Holze vorlägen, die bei der Aufbereitung durch Kondensation in das hochmolekulare Lignin übergehen sollen. Diese Auffassung hat Nahrung gefunden durch die Feststellung von H. Hibbert, daß mit Äthanol-Salzsäure etwa 5% der gesamten Ligninkomponente des Fichtenholzes (1.4 von 27% des Holzes) in Gestalt des Vanilloyl-methyl-carbinol-äthyläthers (I) gefaßt werden können⁶⁾.

Daß dem Lignin Phenylpropan-Derivate wie das Vanilloyl-methyl-carbinol (II) und ähnliche zugrunde liegen, stimmt mit der von uns seit langem vertretenen Ansicht überein⁷⁾. Wir sind jedoch der Meinung, daß die Hauptmenge des Fichtenlignins (schätzungsweise 24% der im Holze vorhandenen 27%) durch physiologische Verkettung und Kondensation aus derartigen Einheiten im Holze fertig gebildet ist und im hochmolekularen Zustande im Holze vorliegt; nur ein kleiner Teil (etwa 3 von den 27%)

*) XXV. Mitteil. über Lignin; XXI. Mitteil.: K. Freudenberg u. R. Keller B. **72**, 331 [1939]; XXII. Mitteil.: K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. **27**, 227 [1939]; XXIII. Mitteil.: K. Freudenberg, Angew. Chem. **52**, 362 [1939]; XXIV. Mitteil.: K. Freudenberg in: Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe, II. Band, Wien 1939, S. 1.

¹⁾ K. Freudenberg, A. Janson, E. Knopf, A. Haag, B. **69**, 1415 [1936].

²⁾ XXI. Mitteil. ³⁾ XXII.—XXIV. Mitteil.

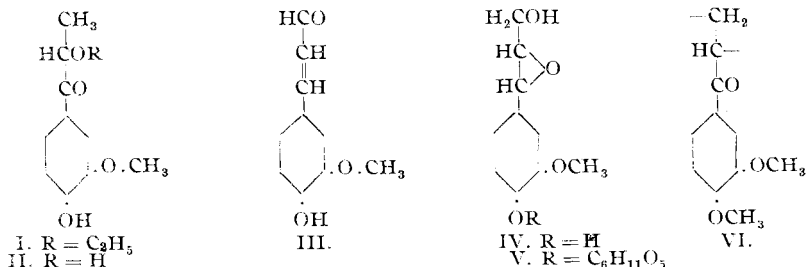
⁴⁾ XVII. Mitteil.: B. **71**, 1810 [1938]. ⁵⁾ W. Lautsch, unveröffentlicht.

⁶⁾ H. Hibbert u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 509, 516, 523, 530 [1939].

⁷⁾ Übersicht über diese Frage: XXIV. Mitteil.

kann dagegen, wie oben erwähnt, in niedrigmolekularem Zustand im Holze vorhanden sein.

Zur Prüfung dieser Ansicht wurden Versuche auf Grund folgender Überlegungen angestellt.



Mindestens 90% des Fichtenlignins (mehr als 24 von 27% im Holze) sind von vornherein in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien unlöslich, besitzen keine freien Phenolhydroxyle und liefern nach dem Aufschluß mit Alkalien bei nachfolgender Methylierung und Oxydation neben Veratrumsäure (etwa 20% des Ligninanteils) die Isohemipinsäure (Dimethoxyisophthalsäure, 10% des Lignins). Die Bildung des letzteren Umwandlungsproduktes ist das schärfste Kennzeichen für das Fichtenlignin.

Entstände das Lignin erst während der Aufbereitung infolge von Kondensation der Einheiten II oder ähnlicher Phenylpropanderivate, so müßten sich diese Einheiten unter den Bedingungen der Ligninbereitung zu Lignin kondensieren lassen, das in Alkali und organischen Lösungsmitteln unlöslich sein sollte und Isohemipinsäure liefern müßte. Die Versuche haben folgendes ergeben.

Der Äther I wird kaum verändert, wenn er der Behandlung unterworfen wird, die das Lignin bei der Darstellung nach dem Cuproxam-Verfahren erleidet. Diese Feststellung beweist nicht viel, da nur der Äther I und nicht das Carbinol II geprüft werden konnte. Deshalb wurde der Äther einer schärferen Behandlung ausgesetzt, indem er 5 Stdn. mit 10-proz. Salzsäure gekocht wurde. Hierbei geht er tatsächlich in ein braunes, amorphes Kondensationsprodukt über, das äußerlich für ein dunkles Ligninpräparat gehalten werden könnte. Es löst sich jedoch in Alkalien und organischen Lösungsmitteln, läßt sich methylieren (Formel VI oder eine isomere) und liefert bei der oben geschilderten Behandlung zwar Veratrumsäure, aber keine Isohemipinsäure.

Ebenso verhält sich der Conyferylaldehyd III sowie das Äthylenoxyd IV, das als Glucosid V zur Anwendung kam. Die Glucose wird bei der Kochung mit Säure abgespalten. Es gelingt demnach nicht, aus diesen Einheiten Lignin von den geforderten Eigenschaften nachzubilden.

Das Fichtenlignin ist zwar aus Einheiten von der Art wie II, III und IV sowie ähnlichen aufgebaut, in denen die Propylgruppe 3 Sauerstoffäquivalente trägt, aber dieser Aufbau vollzieht sich nicht erst während der Einwirkung der chemischen Mittel bei der Isolierung oder durch postmortale Alterung im Holz, sondern er ist ein physiologischer Vorgang, der zu ganz anderen Kondensaten führt, als die geschilderten künstlichen Proben es sind. Dagegen ist es möglich, daß jene 5–10% des Gesamtlignins (also

1.5—3% des Fichtenholzes), die in Alkalien und in kalter Ameisensäure löslich sind (ungeformtes Lignin²⁾), postmortale, also nicht physiologische Kondensationsprodukte solcher Einheiten sind, und ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht besitzen.

In den Laubböhlzern sind mehr niedrigmolekulare oder weniger hochkondensierte Ligninanteile vorhanden als im Fichtenholz. Außerdem sind die Laubholzlignine leichter angreifbar⁸⁾. Aus diesen Gründen können Beobachtungen, die an der einen Holzart gemacht werden, nicht ohne weiteres auf die andere übertragen werden.

Beschreibung der Versuche.

Vanilloyl-methyl-carbinol-äthyläther (α -Äthoxypropio-vanillon, I),

nach H. Hibbert und Mitarbb.⁷⁾ durch Äthanolyse von Fichtenholz bereitet, wird mit der 50-fachen Menge 2-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht. Aus der hellgelben Lösung wird das Produkt unverändert zurückgewonnen.

In der 50-fachen Menge 20-proz. Salzsäure löst sich die Substanz mit rosa Farbe. Beim Kochen scheidet sich ein schwarzgraues amorphes Produkt ab, das nach 1-stdg. Erhitzen abgesaugt wird. Es ist in Natronlauge, Alkohol und Aceton löslich.

Die Zusammensetzung (C 69.9, H 5.6, OCH₃ 16.2) kommt einem polymeren Vanilloyl-methyl-carbinol (II), das 1 H₂O verloren hat, am nächsten (Ber. C 67.4, H 5.6, OCH₃ 17.4).

Bei einem anderen Versuch wurde mit der 10-fachen Menge 10-proz. Salzsäure 5 Stdn. gekocht. Mit Dimethylsulfat und Alkali entstand aus diesem Präparat ein gelbbraunes Methylderivat, das gleichfalls in Aceton und Alkohol löslich ist (Gegensatz zum Methylignin).

4.043 mg Sbst.: 10.15 mg CO₂, 2.25 mg H₂O. — 4.584 mg Sbst.: 14.17 ccm n_{D}^{20} -Thio-sulfat.

(C₉H₈O[OCH₃]₂). Ber. C 68.75, H 6.30, OCH₃ 32.29. Gef. C 68.47, H 6.23, OCH₃ 31.97.

Dieses polymere Methylderivat, das die Formel VI oder eine isomere besitzt, wurde mit 72-proz. Kalilauge 100 Min. unter Stickstoff gekocht (175—178°). Es wurde erneut methyliert und mit Permanganat oxydiert. Außer Veratrumsäure (7%) wurde kein Oxydationsprodukt erhalten.

Kondensationsprodukt aus Coniferylaldehyd.

Coniferylaldehyd wird nach H. Pauly und K. Wäscher⁹⁾ und H. Pauly und K. Feuerstein¹⁰⁾ dargestellt, indem man zunächst aus 16 g Vanillin mit 2.5 g Natrium unter Toluol und unter Zusatz von einigen Tropfen Methanol das Natriumsalz bereitet. Das durch Umsetzung mit Chlormethyläther hieraus erhaltene *p*-Methoxymethylo-vanillin (Ausb. 70%) wird in schwach alkalischer Lösung unter Turbinieren im Verlaufe von 8 Stdn. mit verd. Acetaldehyd zu Coniferylaldehyd-methoxymethyläther kondensiert. An Stelle des nur durch häufiges Umkrystallisieren rein zu erhaltenden freien

⁸⁾ XXIII. Mittel.

⁹⁾ B. 56, 609 [1923].

¹⁰⁾ B. 62, 302 [1929].

Coniferylaldehyds wird das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz hergestellt, indem der Methoxymethyläther 25 Min. unter Durchleiten von Kohlendioxyd mit dem Gemisch von 50-proz. Essigsäure mit einem Gehalt von 0.3% Schwefelsäure gekocht, nach Einengen im Vak. ausgeäthert und die ätherische Lösung mit konz. Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt wird. Beim Stehenlassen scheiden sich alsbald gelbe Nadeln ab, die abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden. Die Ausbeute an sehr reinem Natriumsalz beträgt 85%.

Eine Kondensation des Coniferylaldehyds bzw. seines Natriumsalzes mit 1-proz. Schwefelsäure (also unter den Bedingungen der Cuproxamlinnig-Bereitung) wird selbst bei stundenlangem Kochen nicht erreicht. Dagegen erfolgt bei Erhitzen im Stickstoffstrom mit 13—14-proz. Salzsäure mit stark roter Halochromie Lösung und sehr schnelle Verfärbung sowie anschließend Ausscheidung dunkler Flocken, so daß im Verlauf einer Stunde 90% des ursprünglich gelösten Materials ausgefallen sind.

3 g dieses in Alkalien und Alkohol löslichen, dunkler als Lignin gefärbten Kondensationsproduktes werden unter Turbinieren bei Zimmertemperatur mit Dimethylsulfat methyliert, dann mehrmals mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das wesentlich aufgehellte, hellbraune Methylprodukt hat folgende Zusammensetzung: C 71.34%, H 6.19%, OCH₃ 32.92%.

Diese Zahlen weisen auf ein Isomeres von VI hin. Mit 72-proz. Kalilauge verkocht, methyliert und oxydiert, liefert die Substanz weniger als 10% Veratrumsäure neben Spuren von Dehydrodiveratrumsäure, die ein Sekundärprodukt ist¹¹⁾.

Kondensationsprodukt aus Coniferinoxyd.

Pentacetyl-coniferin: Das von F. Tiemann und N. Nagai beschriebene Acetat¹²⁾ ist nicht einheitlich. 20 g feingepulvertes Coniferin werden unter anfänglicher Kühlung mit 150 g Pyridin und 120 g Acetanhydrid versetzt und 2 Tage bei 20° aufbewahrt. Die filtrierte Lösung läßt man in 800 ccm Eiswasser eintropfen. Das sich flockig abscheidende Acetat wird aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 113°. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: — 28.5°.

4.550 mg Sbst.: 9.47 mg CO₂, 2.39 mg H₂O. — 0.3056 g Sbst.: 13.8 ccm *n*₂₀²⁰-NaOH.
C₂₆H₃₂O₁₃. Ber. C 56.52, H 5.79, COCH₃ 38.94. Gef. C 56.76, H 5.88, COCH₃ 38.80.

Mit Permanganat und Soda entsteht in Aceton Tetraacetyl-glucovanillinsäure¹²⁾. Ein Zwischenprodukt der Oxydation ist nicht zu fassen.

Pentacetyl-coniferinoxyd: 5 g Pentacetylconiferin werden in 10 ccm Chloroform mit 60 ccm einer Chloroformlösung von Benzopersäure (0.252 g aktiv. Sauerstoff) unter Eiskühlung versetzt. Nach 20-stdg. Stehenlassen in Eis sind 0.149 g aktiver Sauerstoff verbraucht (ber. 0.150 g). Nach 28 Stdn. wird die Chloroformlösung mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhält man ein schwach gelbes Öl, das in Äther ziemlich schwer löslich ist. Aus der Ätherlösung scheiden sich beim Verdunsten

¹¹⁾ XVII. Mittel.

¹²⁾ B. 8, 1140 [1875].

Krystalldrusen ab (ungefähr $\frac{1}{10}$ der gesamten Substanz), die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden und dann bei 127° schmelzen.

3.640 mg Sbst.: 7.310 mg CO_2 , 1.875 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$. Ber. C 54.93, H 5.63. Gef. C 54.77, H 5.76.

Der Rest der Substanz kann nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Verseifung des Oxyds und Verkochung mit 10-proz. Salzsäure.

25 g Pentacetyl-coniferinoxyd, wie es nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt, werden in 200 ccm Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung mit einer Lösung von 5.2 g Natrium in 100 ccm Methanol versetzt. Nach Zugabe von $\frac{1}{3}$ der Methyatlösung fällt ein Niederschlag aus, der sich bei Zusatz des Restes nicht mehr auflöst. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen in Kältemischung werden 150 g Eiswasser zugegeben, in welchem sich der Niederschlag auflöst. Die wäßrige Lösung wird mit verd. Salzsäure gerade neutralisiert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 150 ccm 10-proz. Salzsäure 5 Stdn. gekocht, wobei sich bald ein schwarzbraunes Produkt ausscheidet. Es ist in Alkohol, Aceton und verd. Natronlauge löslich.

Die Zusammensetzung ist der des Fichtenlignins sehr ähnlich (gef. C 65.94, 66.02, H 5.51, 5.62, OCH_3 14.80).

Das Kondensationsprodukt wird in 10-proz. Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat solange geschüttelt, bis es völlig alkalionlöslich wird. Es ist ein hellbraunes Pulver, das in Alkohol und Aceton löslich ist.

4.385 mg Sbst.: 10.80 mg CO_2 , 2.40 mg H_2O . — 3.590 mg Sbst.: 10.11 ccm n_{D}^{20} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gef. C 67.17, H 6.12, OCH_3 29.13.

Die Ausbeute an diesem methylierten Kondensationsprodukt beträgt 4.9 g.

Mit starker Kalilauge gekocht, methyliert und oxydiert, liefert es 17% Veratrumsäure, aber keine Isohemipinsäure.

302. Ernst Späth und Stanislaus Biniiecki: *N*-Methyl-pyrrolidin, ein neues Tabak-Alkaloid, und zur Konstitution des Iso-Nicoteins (XVI. Mitteil. über Tabak-Alkaloide).

[Aus dem II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 9. August 1939.)

Unter den Basen des Tabaks sind besonders interessant die leicht flüchtigen, die zuerst von A. Pictet und G. Court¹⁾ isoliert und zusammen mit leicht flüchtigen Aninen aus anderen Pflanzen als Proto-Alkaloide bezeichnet worden sind. Die genannten Autoren erhielten aus der Tabaklauge das Pyrrolidin und das *N*-Methylpyrrolin, wobei das Vorkommen der letztgenannten Verbindung vielleicht noch zu überprüfen sein wird. Gelegentlich unserer Arbeiten über Tabak-Alkaloide haben wir die Zahl der leicht flüch-

¹⁾ B. 40, 3776 [1907].