

## Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins.

(II., kurze Mitteilung.)

Von

K. Kratzl und W. Schweers.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Juni 1954.)

Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten haben wir nach der in der I. Mitt.<sup>1</sup> beschriebenen Methode verschiedene Lignine untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Aus Zeile 1 geht hervor, daß auch mit 3 mg Fichtenholz (1 mg Lignin) alle 3 *Hibberts*chen Äthanolyseprodukte I (A) =  $\alpha$ -Äthoxypropiovanillon, II (A) = Vanilloylacetyl, III (A) = 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon und IV (A) = Vanillin erhalten werden konnten. Nach einer Säurebehandlung des Holzes, was auch schon bei 3 und 4 sowie bei 5 und 6 (Tabelle 1) der Fall ist, nimmt die Äthanolysierbarkeit merklich ab. Thermisch mit Wasser vorbehandeltes Holz (20 Stdn., 200° C)<sup>2</sup>, dessen oxydative Abbaufähigkeit zu Vanillin auf ein Siebentel gesunken ist, gab fast keine Äthanolyseprodukte. Der wässrige Auszug hingegen, der bei oxydativem Abbau größere Mengen Vanillin ergibt<sup>3</sup>, zeigte die Äthanolyseprodukte gerade noch erkennbar.

Das technische *Scholler-Tornesch*-Lignin (Zeile 5) gab wesentlich schwächere Flecken als das technische *Bergius-Rheinau*-Lignin (Zeile 6), wieder parallel zu dessen oxydativer Abbaufähigkeit<sup>3</sup>.

Um auch botanisch unverholztes bzw. sehr schwach verholztes Gewebe zu untersuchen, unterwarfen wir verschiedene Teile von Dahlienknollen (*Dahlia variabilis*) einer Äthanolyse.

Die stark verholzte Rinde (OCH<sub>3</sub>, 5,9%) zeigte große Mengen Äthanolyseprodukte (Zeile 7). Allerdings handelt es sich hier um dicotyles Angiospermenlignin, für dessen 8 definierte Äthanolyseprodukte wir eine andere Trennungsmethode ausgearbeitet haben, die in einer der nächsten Mitt. publiziert wird. Nach der bereits beschriebenen Methode sind die Flecken nicht einzeln zu differenzieren, man erhält hier nur einen allgemeinen Überblick. Das Grundgewebe, das sich der Rinde anschließt, ist von einzelnen verholzten Gefäßen durchzogen (Zeile 8). Dieser Anteil gibt die Äthanolyseprodukte gerade noch erkennbar. Der mittlere Teil

<sup>1</sup> K. Kratzl und W. Schweers, Mh. Chem. 85, 1046 (1954).

<sup>2</sup> K. Kratzl und H. Silbernagel, Mh. Chem. 83, 1022 (1952).

<sup>3</sup> K. Kratzl, H. Silbernagel und K. Marschall, unpubliziert.

Tabelle 1.

Material	Menge (mg)	mm <sup>3</sup> alkoholische Lösung am Start	I (A)	II (A)	III (A)	IV (A)	Unbekannte Körper bei			
							R <sub>f</sub> 0,08	0,32	0,16	0,04
1. Fichtenholz .....	3	1000	++	++	++	++	+	+		
2. DHP .....	30	30	+++	++	++	++	+	+		
3. Wasserbehandeltes Holz .....	100	30	(+)	?	?	?	(+)			
4. Wasserbehandelter Rückstand der wäßr. Lösung .....	25	36	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)			
5. Scholler-Tornesch, Lignin .....	30	30	++	+	+	+	++			
6. Bergius-Rheinau, Lignin .....	30	30	+++	+++	+++	+++	++			
7. Dahlia var., Rinde .....	100	30	Abbauprodukte eines Angiospermenlignins deutlich sichtbar	Abbauprodukte eines Angiospermenlignins sehr schwach sichtbar.	Abbauprodukte eines Angiospermenlignins sehr schwach sichtbar.	Keine entsprechenden Flecken im Chromatogramm	+	+		Körper niedriger R <sub>f</sub> -Werte wegen Schwanzbildung unsicher
8. Dahlia var., Phloroglucin-HCl, positiv .	100	30								
9. Dahlia var., Phloroglucin-HCl, negativ .	90	33								

Bemerkungen:

Zu Spalte 2: Hier sind die zur Äthanolyse angesetzten Mengen angegeben.

Zu Spalte 3: Zur Untersuchung wurde jeweils die Lösung der gesamten wasserlöslichen Äthanolyseanteile in 1 ml Alkohol verwendet, wovon der in dieser Spalte angegebene Teil am Start aufgetragen wurde.

(zentrales Mark) ist im botanischen Sinn unverholzt, es wurden auch keinerlei Äthanolyseprodukte erhalten. Damit konnte gezeigt werden, daß eine Umwandlung primärer Kohlehydrate zu Phenolkörpern bei den Äthanolysebedingungen nicht stattfindet, jedoch geben aber bereits nur sehr schwach verholzte Systeme (Zeile 8) die Abbauprodukte.

Das bedeutungsvollste Resultat ist aber die Tatsache, daß ein *enzymatisches Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols*, das DHP (Zeile 2), das nach *K. Freudenberg*<sup>4</sup> mit Hilfe von Champignondehydrase dargestellt und als Modell für unsere radioaktiven Inplantationslignine<sup>5</sup> untersucht wurde, eindeutig *alle 3 Hibbertschen Äthanolysekörper und Vanillin* ergab.

Wie schon in der I. Mitt. erwähnt, zeigt Coniferylalkohol selbst bei der Äthanolyse keines dieser Produkte. Durch die biologische Dehydrierung wurde somit die Seitenkette auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, die nach Äthanolyse diese definierten Produkte ergibt. *E. Adler* und *S. Yllner*<sup>6</sup> hatten kürzlich gezeigt, daß durch Äthanolyse des Guajacylglycerins die gleichen Äthanolyseprodukte erhalten werden können. In der Diskussion dieses wichtigen Befundes beschäftigen sich die Autoren auch mit den biologischen Dehydrierungsversuchen *K. Freudenbergs*.

Da die endständige  $\alpha$ -Glycolgruppierung auf Grund von Abbauprüfungen<sup>7</sup> unwahrscheinlich ist, schlagen sie für die Ligninseitenketten eine  $\beta$ -Guajacylätherstruktur vor, die nach Aufspaltung und Umlagerung die Äthanolyseprodukte ergeben müßte. *K. Freudenberg*<sup>4</sup> hat in seinen „Dimeren“ (sekundäre Ligninbausteine) eine solche Gruppierung bisher noch nicht gefunden.

*E. Adler* und *S. Yllner* geben in dieser Arbeit eine Erklärung, wie sich eine solche aus den primären Produkten der biologischen Dehydrierung (Chinonradikale) des Coniferylalkohols bilden könnte.

Durch die Auffindung der Äthanolyseprodukte aus dem Dehydrierungspolymerisat (DHP) werden diese Ansichten gestützt. Das Vorkommen freier Glycerinseitenketten im DHP, entstanden durch Oxydation der Seitenkette als Ursache der Äthanolysierbarkeit, könnte nur dann angenommen werden, wenn das DHP bei Perjodatoxydation Formaldehyd ergibt, was noch untersucht werden müßte. Obwohl der Weg, der zu den Äthanolyseprodukten führt, noch nicht restlos aufgeklärt ist, wurde durch die Auffindung der 3 Spaltprodukte und des Vanillins aus dem

<sup>4</sup> *K. Freudenberg*, Holz als Roh- u. Werkstoff **11**, 267 (1953). — S. B. Heidelberger Akad. d. Wiss., 5. Abhdlg., 151 (1949).

<sup>5</sup> *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **85**, 845 (1954).

<sup>6</sup> *E. Adler* und *S. Yllner*, Svensk Papperstidn. **57**, 78 (1954).

<sup>7</sup> *B. O. Lindgreen* und *U. Saéden*, Acta Chem. Scand. **6**, 963 (1952).

<sup>8</sup> *E. Adler*, *K. J. Björkquist* und *S. Häggroth*, Acta Chem. Scand. **2**, 93 (1948). — *E. Adler* und *L. Ellmer*, *ibid.* **2**, 839 (1948). — *K. Kratzl*, *Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 279 (1949).

DHP dessen Ligninähnlichkeit auch in dieser Hinsicht, auf die *K. Freudenberg*<sup>4</sup> in zahlreichen Arbeiten hinwies, bekräftigt.

Die Auffindung des Vanillins deutet auf eine oxydative Spaltung der Seitenkette hin. Da das DHP intensive Phloroglucin-Salzsäurereaktion gibt, müssen freie Coniferylaldehydgruppen<sup>8</sup> vorhanden sein.

Sowohl im Lignin der Pflanze, als auch im DHP könnte ein geringer Teil dieser Gruppen zu Vanillin oxydiert bzw. hydrolysiert (reversibler Aldoltyp) sein, wobei dieses an der Phenolgruppe an das Restlignin gebunden ist. Durch Äthanolyse wird diese Bindung gelöst, womit eine Erklärung für das in sehr kleinen Mengen sowohl bei der Äthanolyse des Holzes als auch des DHP aufgefundene Vanillin zur Diskussion gestellt wird.

## Bemerkung zum Mechanismus der Diazotierung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

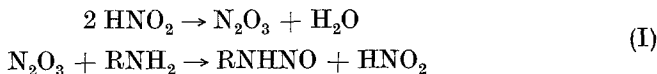
**E. Abel\***.

(Eingelangt am 7. Mai 1954.)

Entscheidung zwischen in Diskussion befindlichen Mechanismen des Diazotierungsvorganges könnte möglicherweise auf experimentellem Wege getroffen werden.

Es dürfte nicht häufig der Fall sein, daß zwischen zwei die gleiche Reaktion beschreibenden plausiblen Mechanismen eine Entscheidung auf experimentellem Wege getroffen werden könnte, allerdings — um einen auf anderem Gebiete geläufigen Ausdruck zu gebrauchen — lediglich im Sinne einer „engeren Wahl“ zwischen den beiden „konkurrierenden“ Fassungen.

Der Mechanismus des Diazotierungsprozesses, soweit dessen Geschwindigkeit dem Quadrate der Salpetrigsäurekonzentration proportional ist, wird in seinen maßgeblichen Reaktionslinien einerseits<sup>1, 2</sup> durch die Formulierung



\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *Nature* **166**, 642 (1950). — *C. K. Ingold*, *Bull. soc. chim. France* **1952**, 667. — *A. T. Austin, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 555 (1952), „Notes“. — Siehe auch *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London; G. Bell & Sons Ltd. 1953.

<sup>2</sup> *H. Schmid* und *G. Muhr*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 421 (1937). — *H. Schmid* und *F. Schubert*, *Z. Elektrochem.* **43**, 626 (1937). — *H. Schmid* und *A. Woppmann*, *Mh. Chem.* **83**, 346 (1952). — *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, ebenda **84**, 829, 842 (1953).