

Die Reaktion von Chinonmonochlorimid mit Lignin

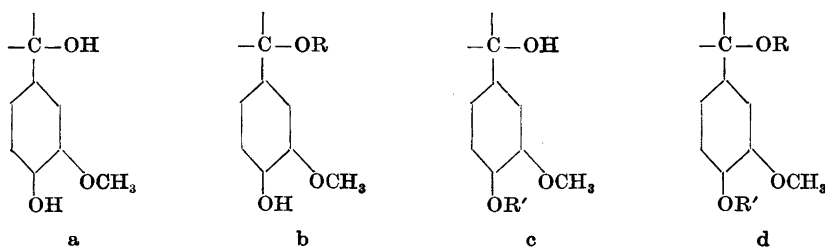
I. Spezifität der Reaktion auf *p*-Oxybenzylalkoholgruppen und deren Bestimmung in verschiedenen Ligninpräparaten

J. GIERER

Schwedisches Holzforschungsinstitut, Holzchemische Abteilung, Stockholm, Schweden

Unsere derzeitige Kenntnis von der Struktur der Ligninbausteine und deren Verbindung untereinander gründet sich zu einem grossen Teil auf Analogien im Verhalten ligninähnlicher Modellspezies und verschiedener Ligninpräparate. Mit Hilfe dieser vergleichenden Methodik konnte bereits die Anwesenheit gewisser Strukturelemente sehr wahrscheinlich gemacht werden, jedoch stehen strenge Beweise noch aus. In einer vor kurzem erschienenen Übersicht über neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Lignin-Strukturfor- schung weisen daher Adler und Lindgren¹ abschliessend auf die Bedeutung des direkten Nachweises bestimmter Gruppen, vor allem der vielfach postulierten Benzylalkohol- und Benzyläthergruppen, im nativen Lignin hin.

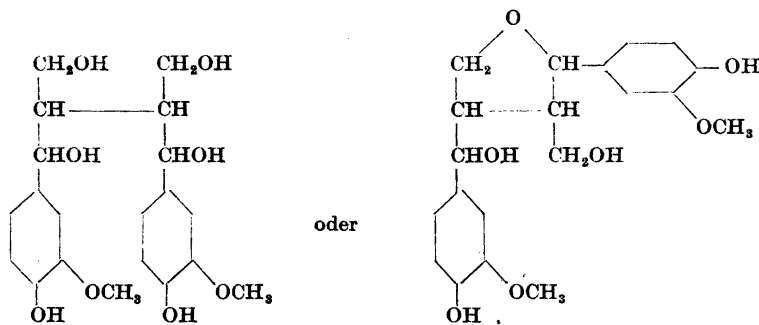
Adler und Gierer² haben bereits einige Versuche in dieser Richtung kurz mitgeteilt. Es wurde gezeigt, dass Brauns' »native lignin« aus Fichtenholz mittels methanolischem Chlorwasserstoff schon bei Zimmertemperatur methyliert wird, und dass diese Reaktion der Hauptsache nach auf einer Verätherung von Benzylalkoholgruppen (Typus a und c) oder einer Umätherung von Benzyläthergruppen (Typus b und d) beruhen muss. Fernerhin wurde nach Umsetzung von »native lignin« mit Bromwasserstoff und darauffolgender Behandlung mit Natriumbicarbonat das Auftreten von Chinonmethidgruppen spektrophotometrisch nachgewiesen. Diese ebenfalls unter milden Bedingungen verlaufende Reaktion weist auf das Vorhandensein von phenolischen Benzylalkohol- oder Benzyläthergruppen (Typus a und b) hin.



In der vorliegenden Arbeit wird nun versucht, unter Einhaltung möglichst milder Reaktionsbedingungen (Zimmertemperatur, 0,01 *N* NaOH) freie phenolische Benzylalkoholgruppen (Typus a) durch eine Kupplungsreaktion spezifisch nachzuweisen und zu bestimmen.

Dieser Typ von reaktionsfähigen Gruppen im Ligninmolekül wurde von Lindgren³ und Mikawa⁴ als sogenannte »Gruppen X« für die rasch verlaufende Anfangsphase der Sulfittierung bei neutralem pH verantwortlich gemacht. Setzt man ihre Anwesenheit im Lignin voraus, so müssen sie auch an anderen Ligninreaktionen, wie Alkylierung mit alkoholischer Salzsäure², Reaktion mit Thioglykolsäure⁵, Umsetzung mit Schwefelwasserstoff⁶, beteiligt sein.

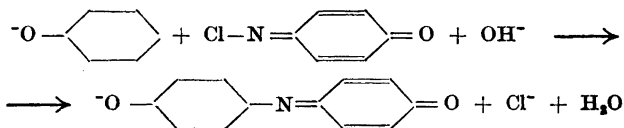
Freudenberg und Mitarbeiter⁷ fanden vor kurzem als Zwischenprodukt der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols Dehydroconiferylalkohol, d,1-Pinoresinol und ein drittes Dimeres, dem sie vorläufig die Struktur



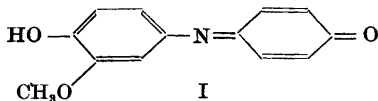
zuschreiben. Es ist denkbar, dass die *p*-Oxybenzylalkoholgruppierungen in solchen oder ähnlichen Zwischenstufen beim weiteren biologischen Aufbau des Ligninmoleküls im verholzenden Gewebe teilweise intakt bleiben.

DIE KUPPLUNGSREAKTION UND IHRE SPEZIFITÄT

Chinonmonochlorimid reagiert in schwach alkalischer Lösung mit Phenolen unter Bildung tiefblauer Farbstoffe, sogenannter Indophenole⁸:



Es wurde nun gefunden, dass Brauns' »native lignin« sowie das in entharztem Fichtenholzmehl enthaltene Lignin ebenfalls mit Chinonmonochlorimid unter Bildung eines Indophenols reagieren. Dieses konnte in kristallisierter Form isoliert und als Chinon-mono-[3-methoxy-4-oxy-anil] (I) identifiziert werden, worüber in einer folgenden Mitteilung näher berichtet werden soll.



Diese Reaktion des Lignins ist offenbar auf die Tatsache zurückzuführen, dass nicht nur einfache Phenole (z. B. Phenol, Guajakol) sondern auch in *p*-Stellung substituierte Phenole mit Chinonmonochlorimid reagieren, und zwar nur dann, wenn der Substituent unter den Kupplungsbedingungen abgespalten wird⁹.

Eine Reihe ligninchemisch interessanter Modellsbstanzten wurde daher auf ihr Verhalten gegenüber Chinonmonochlorimid in schwach alkalischer Lösung untersucht, wobei folgende Gesetzmässigkeiten festgestellt wurden:

1) Eine freie phenolische Hydroxylgruppe ist für das Zustandekommen der Reaktion erforderlich.

2) Die Kupplung in *p*-Stellung ist gegenüber der Kupplung in *o*-Stellung sehr stark bevorzugt, sodass die letztgenannte praktisch vernachlässigt werden kann.

3) Bei besetzter *p*-Stellung tritt Kupplung nur dann ein, wenn der betreffende Substituent bei der Kupplung abgespalten wird.

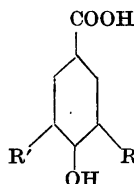
In Tabelle 1 sind die positiv reagierenden *p*-substituierten Phenole, aufgeteilt in 5 Verbindungsklassen, angeführt.

Tabelle 1.

Positiv reagierende *p*-substituierte Phenole:

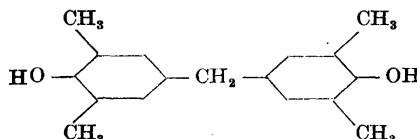
A) *p*-Oxybenzoesäuren:

- 1) *p*-Oxybenzoesäure (R = R' = H) *
- 2) Vanillinsäure (R = OCH₃, R' = H)
- 3) Syringasäure (R = R' = OCH₃)



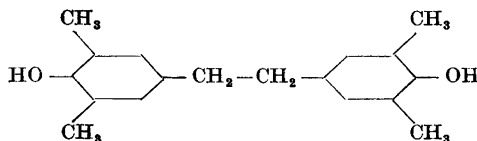
B) *p,p'*-Dioxydiphenylmethane:

4,4'-Dioxy- 3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan:



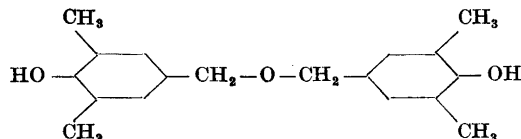
C) *p,p'*-Dioxydiphenyläthane:

4,4'-Dioxy- 3,5,3',5'-tetramethyl-diphenyläthan:

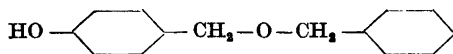


D) *p*-Oxydibenzyläther:

1) 4,4'-Dioxy- 3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther:

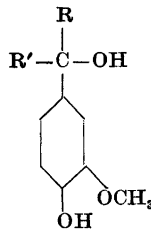


* Sehr schwache Farbreaktion.

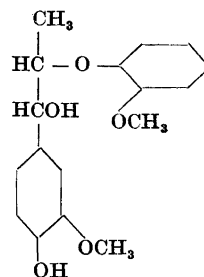
2) *p*-Oxydibenzyläther:E) *p*-Oxybenzylalkohole:a) *Guajacylcarbinole*:

- 1) Vanillylalkohol (R = R' = H)
- 2) Apocynol (R = CH₃, R' = H)
- 3) Äthylguajacylcarbinol (R = C₂H₅, R' = H)
- 4) Dimethylguajacylcarbinol (R = R' = CH₃)

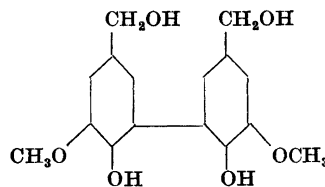
- 5) Guajacylglycerin (R = $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \end{matrix}$, R' = H)



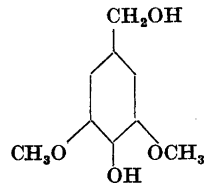
- 6) 1-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-1-oxy-2-[2-methoxy-phenoxy]-propan *



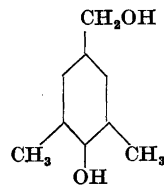
- 7) Dehydrodivanillylalkohol *

b) *Andere p*-Oxybenzylalkohole:

- 1) Syringylalkohol

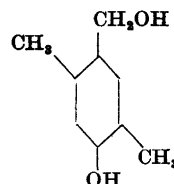


- 2) 2,6-Dimethyl-4-methylol-phenol



* Die Darstellung dieser beiden Verbindungen, die mir, ebenso wie mehrere andere in Tab. 1 aufgeführte Substanzen, freundlicherweise von Herrn Prof. E. Adler überlassen wurden, ist noch nicht veröffentlicht.

3) 2,5-Dimethyl-4-methylol-phenol



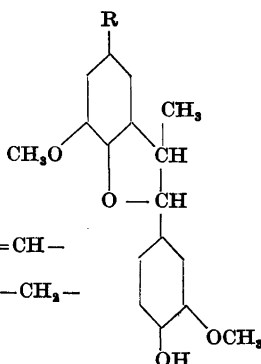
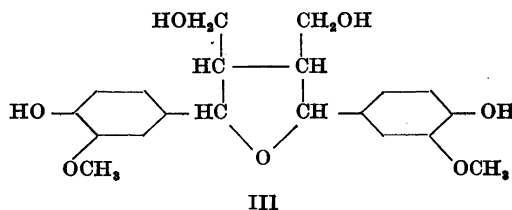
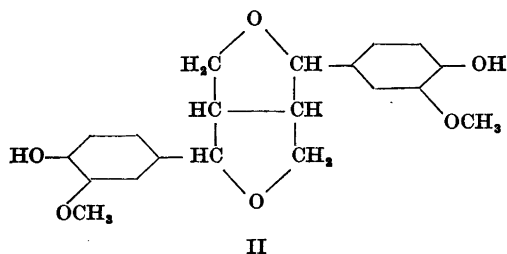
4) α -ständiges Carbonyl oder eine zum Phenolkern konjugierte C—C Doppelbindung im *p*-Substituenten verhindern die Kupplung.

Eine Ausnahme bilden jedoch die Vinylhomologen zu Typus A und Typus E (Tabelle 1), z. B. Ferulasäure und Coniferylalkohol, welche eine intensive Farbreaktion geben. Der bei diesen Kupplungsreaktionen gebildete Indophenolfarbstoff ist jedoch instabil; die blaue Farbe verschwindet bereits nach wenigen Sekunden.

5) Verätherung der alkoholischen Hydroxylgruppe in Typus E mit einem aliphatischen Alkohol hebt die Kupplungsfähigkeit auf.

So kuppeln z. B. Vanillylalkoholmethyläther und das als Ligninstrukturtyp besonders interessante Pinoresinol (II) nicht mit dem Reagenz. Guajacylcarbinole des Typus E (Tabelle 1) verlieren ihre Kupplungsfähigkeit durch Behandlung mit methanolischer Salzsäure vollkommen, was auf Verätherung der alkoholischen Hydroxylgruppe unter Bildung von *p*-Oxybenzylalkyläthern vom Typus b (siehe S. 1319) beruht^{10a}.

In diesem Zusammenhang sei auf den eigentümlichen Unterschied im Verhalten der eben erwähnten *p*-Oxybenzylalkyläther und der beiden untersuchten *p*-Oxydibenzyläther (Typus D, Tabelle 1) gegenüber dem Reagenz hingewiesen. Während die ersteren keine Kupplungsreaktion geben, reagieren die letztgenannten glatt mit dem Reagenz. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Ätherbindung in *p*-Oxydibenzyläthern unter den



IV R = CH₃-CH=CH-

V R = CH₃-CH₂-CH₂-

Kupplungsbedingungen aufgespalten wird, worauf die Spaltprodukte im Sinne der *p*-Oxybenzylalkohole (Typus E) reagieren.

Der Dibenzyläther Olivil (III) gibt dagegen die Kupplungsreaktion nicht; sein Hydrofuranring scheint demnach wie der des Pinoresinols (II) ungespalten zu bleiben. Ebenso geben die cyclischen Benzyläther Dehydrodiisoeugenol (IV) und Dihydro-dehydrodiisoeugenol (V) keine Kupplungsreaktion.

Die Gesetzmässigkeiten 1—5 gleichen denen, die Ziegler und Mitarbeiter¹¹ bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid bzw. von Nitrobenzoldiazoniumchloriden mit *p*-substituierten Phenolen fanden.* Ziegler und Gartler⁹ beschrieben auch die Kupplung von Chinonmonochlorimid mit *p*-Oxybenzylalkoholen (Typus E) und *p,p'*-Dioxydiphenylmethanen (Typus B), nicht aber die mit den Typen A, C und D (Tabelle 1).

Die Abspaltung des *p*-Substituenten bei der Kupplungsreaktion wurde bisher nur bei vier Guajacylcarbinolen (E) näher untersucht. In allen vier Fällen konnte nach der Kupplungsreaktion der erwartete Aldehyd bzw. das erwartete Keton aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und als Dinitrophenylhydrazon durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

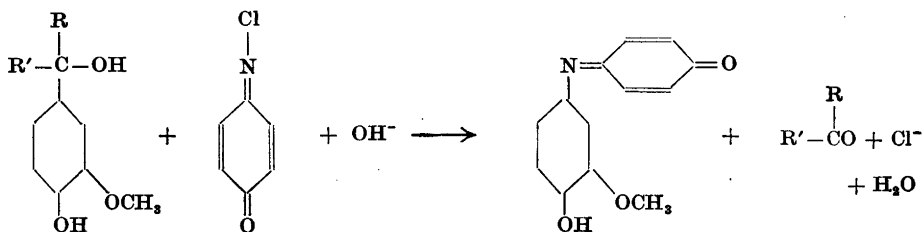
So entstand aus

Vanillylalkohol..... Formaldehyd,
Methyl-guajacyl-carbinol Acetaldehyd,
Äthyl-guajacyl-carbinol Propionaldehyd,

und aus

Dimethyl-guajacyl-carbinol Aceton.

Die Kupplung dieser vier Guajacylcarbinole mit Chinonmonochlorimid kann deshalb folgendermassen formuliert werden:



Das hierbei entstehende Indophenol ist, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll, identisch sowohl mit dem aus Guajakol, wie dem aus Lignin erhaltenen.

Bei der Untersuchung der Frage, welche von den in Tabelle 1 angeführten Strukturen für die Kupplungsreaktion des Lignins verantwortlich ist, scheidet Strukturtypus A ohne weiteres aus, da Fichtenholzlignin keine Carboxylgruppen enthält^{10b}. B, C und D können, wie unten gezeigt wird, ebenfalls ausge-

* Die Reaktion von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit verschiedenen Modellsubstanzen und Ligninpräparaten wird derzeit hier untersucht.

geschlossen werden. Als einzige Ursache für das Zustandekommen der Kupplungsreaktion kann daher die Benzylalkoholstruktur (E) im Lignin angesehen werden.

Diese zunächst aus Modellversuchen hergeleitete Annahme konnte direkt am Lignin bestätigt werden. Verschiedene Lignin- und Fichtenholzpräparate, in denen entweder die phenolischen Hydroxylgruppen oder die α -ständigen Hydroxylgruppen oder beide Arten von Hydroxylgruppen blockiert waren, wurden auf ihre Kupplungsfähigkeit mit dem Reagenz geprüft und kolorimetrisch miteinander verglichen. In Tabelle 2 sind die unter vergleichbaren Bedingungen (siehe Versuchsteil) gemessenen Extinktionswerte und die prozentuelle Extinktion, bezogen auf den »native lignin«-Wert, eingetragen.

Tabelle 2.

Präparat	Extinktion (siehe Versuchsteil)	% des »native lignin«- Wertes
»Native lignin« nach Brauns ^a	0,428	100
»Native lignin« mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert ^b	0,035	8,2
»Native lignin« bei Zimmertemperatur sulfitiert ^b	0,052	11,9
»Native lignin« mit 0.5 %iger methanolischer HCl bei Zimmertemperatur methyliert ^b	0,043	10,0
»Native lignin« regeneriert aus methyliertem »native lignin« ^b	0,220	51,5
»Native lignin« mit NaBH ₄ bei Zimmertemperatur reduziert ^b	0,417	97,5
Alkohollignin extrahiert aus entharztem Fichtenholzmehl mit siedender 3 %iger äthanolischer HCl	0,027	6,4
Dioxan-Lignin extrahiert aus entharztem Fichtenholzmehl mit 0.35 %iger HCl in 85 %igem Dioxan	0,040	9,4
Holzmehl entharzt ^a	0,088	20,6
Holzmehl entharzt und mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert ^b	0,005	1,2
Holzmehl entharzt und mit Diazomethan bei Zimmertemperatur methyliert ^b	0,007	1,6

^a Von sämtlichen Ligninpräparaten wurde die gleiche Gewichtsmenge, von den Holzmehlpräparaten das 3,6-fache hiervon verwendet (siehe Versuchsteil).

^b Siehe Versuchsteil.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, kann die Kupplungsfähigkeit des Lignins mit dem Reagenz durch Methylierung, Sulfitierung oder Acetylierung weitgehend (bis auf ca. 1/10) herabgesetzt werden.

Das Verhalten des mit 0.5 %iger methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur methylierten »native lignin« steht im Einklang mit der bereits erwähnten Tatsache, dass benzylalkoholische Hydroxyle durch alkoholische Salzsäure sehr glatt veräthert werden ^{10a}. Gruppen vom Typus a, welche die Kupplungsreaktion geben müssen, werden dabei also in Gruppen vom Typus b (siehe S. 1319) umgewandelt, denen, wie oben gezeigt, die Kupplungsfähigkeit abgeht.

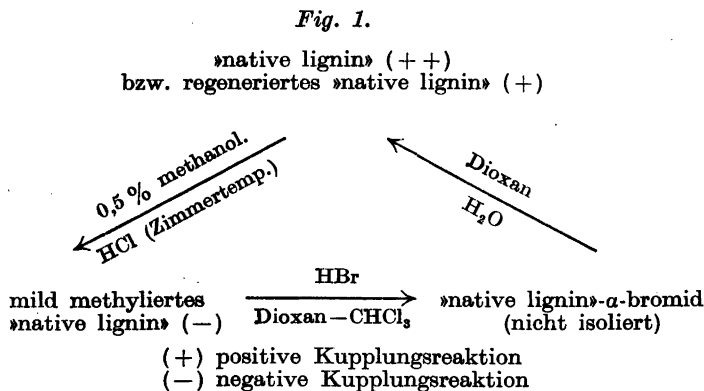
Dies bestätigt die von Adler und Gierer ² ausgesprochene Auffassung, dass die Methylierung mit methanolischer Salzsäure bei Zimmertemperatur

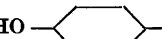
u. a. in einer Verätherung von *p*-Oxybenzylalkoholgruppen besteht. In analoger Weise steht die Aufhebung der Kupplungsfähigkeit durch äusserst milde Sulfitierung (siehe Tab. 2 und Versuchsteil) in Übereinstimmung mit Lindgrens Ansicht¹², dass die leichtest sulfitierbaren Gruppen des Lignins *p*-Oxybenzylalkoholgruppen — neben *p*-Oxybenzyläthergruppen — sind.

Alkohollignin, welches bekanntlich durch Kochen von Holz mit äthanolischer Salzsäure gewonnen wird, gibt erwartungsgemäss aus denselben Gründen keine nennenswerte Kupplungsreaktion. Die schon von Holmberg¹³ vertretene Ansicht, dass die Äthoxygruppen im Äthanollignin durch Verätherung von benzylalkoholischen resp. durch Umätherung von Benzyläthergruppen entstehen, erhält hierdurch eine weitere Stütze.

Das Ausbleiben der Kupplungsreaktion bei diesen Ligninpräparaten vor allem bei dem unter milden Bedingungen methylierten »native lignin« kann als wichtiges Argument für die Spezifität der Reaktion auf freie *p*-Oxybenzylalkoholgruppen angesehen werden, denn dadurch lassen sich die Strukturtypen B, C und D (Tabelle 1) für das Lignin ausschliessen. Behandelt man nämlich derartige Modellsubstanzen unter den gleichen milden Bedingungen (Zimmertemperatur, 24 Stunden) mit 0.5%iger methanolischer Salzsäure, so bleibt die Kupplungsfähigkeit in vollem Umfang erhalten, während sie bei fünf untersuchten Guajacylcarbinolen des Strukturtypus E (Tabelle 1) — wie beim »native lignin« — durch Ätherbildung fast vollständig aufgehoben wird.

Ein weiterer Beweis für die Spezifität der Kupplungsreaktion auf freie *p*-Oxybenzylalkoholgruppen gelang durch Rückführung des in Tabelle 2 angeführten mild methylierten »native lignin«² in sogenanntes »regeneriertes native lignin«, wobei die Kupplungsfähigkeit bis zu rund 50 % wieder hergestellt werden konnte. Fig. 1 zeigt schematisch den »Reaktionszyklus«:



Mit Natriumborhydrid reduziertes »native lignin«² gab die Farbreaktion in ungefähr gleicher Intensität wie das Ausgangsmaterial. Da Natriumborhydrid alle Ketogruppen zu Alkoholgruppen reduziert, kann man daraus schliessen, dass »native lignin« keine nennenswerten Mengen von Guajacongruppen HO——CO— enthält.



»Native lignin« stellt bekanntlich nur einen verhältnismässig kleinen Teil der Gesamtligninmenge des Holzes dar (8—10 %) ^{14a}. Um zu untersuchen, wie sich die Hauptmenge des Lignins im Holz gegenüber dem Reagenz verhält, wurde die Kupplungsreaktion auch mit feingemahlenem Holzmehl durchgeführt. Tabelle 2 zeigt, dass die Farbintensität bei der Kupplung der 3,6-fachen Gewichtsmenge Holzmehl (gleiche Ligninmengen) nur rund 20% von der beim »native lignin« beobachteten ausmacht. Da die Kupplungsreaktion mit Holzmehl in Suspension ausgeführt wurde, dürfte dieser Wert als ein Minimum anzusehen sein. Immerhin scheint das extrahierbare »native lignin« einen relativ höheren Gehalt nicht nur an phenolischen Hydroxylgruppen ¹⁵ sondern auch an freien *p*-Oxybenzylalkoholgruppen zu besitzen als die Hauptmenge des Lignins.

Das nach der Methode von Stumpf und Freudenberg ¹⁶ dargestellte Dioxan-Lignin gab eine noch schwächere Farbreaktion. Trotz der verhältnismässig milden Extraktionsbedingungen dürfte dieses Ligninpräparat während der Isolierung zumindest an den besonders säureempfindlichen *p*-Oxybenzylalkoholgruppen chemisch verändert worden sein.

BESTIMMUNG DER *p*-OXYBENZYLALKOHOLGRUPPEN IN »NATIVE LIGNIN«

Die Intensität der Farbreaktion des »native lignin« wurde kolorimetrisch bestimmt und mit der des Guajakols, bzw. verschiedener Guajacylcarbinole verglichen. Hierbei ergaben Guajakol und die in Tabelle 3 angeführten Guajacylcarbinole Extinktionswerte zwischen 0,301 und 0,348. Bei der Kupplung der 10-fachen äquivalenten Menge »native lignin« (mittleres M. G. der Phenylpropaneinheiten ca. 210) unter den gleichen Bedingungen (siehe Versuchsteil) wurde ein Extinktionswert von 0,428 erhalten. Auf etwa jede 7.—8. Phenylpropaneinheit des »native lignin« kommt demnach eine freie *p*-Oxybenzylalkoholgruppe.

Tabelle 3

Substanz (0,047 mg Guajakol bzw. äquivalente Menge Guajacylcarbinol)	Extinktion (Versuchs- bedingungen s. Exper. Teil)	% Phenylpropaneinheiten in »native lignin« mit <i>p</i> -Oxy- benzylalkoholstruktur (ber. aus nebenstehenden Extinktionswerten)
Guajakol	0,341	12,3
Vanillylalkoho	0,308	13,6
Methyl-guajacyl-carbinol	0,301	13,9
Äthyl-guajacyl-carbinol	0,320	13,1
Dimethyl-guajacyl-carbinol	0,315	13,3
Guajacylglycerin	0,348	12,0
»Native lignin«	0,428	—

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der »native lignin«-Derivate

»Native lignin« nach Brauns¹⁷. Reinigung siehe Lit.^{14b}. OCH_3 —14,67 %.

»Native lignin« mit Diazomethan methyliert nach Brauns¹⁷. OCH_3 —18,26 %.

»Native lignin« mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert nach Brauns¹⁸.

»Native lignin« mit Natriumborhydrid reduziert²: 1 g »native lignin« wurde in 80 ml Alkohol und 20 ml Wasser gelöst und zur rotbraunen Lösung 0,5 g Natriumborhydrid in kleinen Anteilen zugesetzt. Die Lösung hellte sich hierbei etwas auf und trübte sich gegen Schluss der Natriumborhydrid-Zugabe. Die Trübung verschwand durch Zusatz von weiteren 20 ml Wasser.

Nach Stehen über Nacht wurde das pH der Lösung durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure von 10,5 auf ca. 1,5 gebracht und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt (Max. Temp. 35° C).

Der Rückstand wurde in 50 ml Wasser suspendiert, durch eine Sinternutsche filtriert und mit Wasser bis zur Cl⁻-Freiheit gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator und Umfällen aus Dioxan-Äther^{14b} wurden 0,8 g eines fast weissen Produktes erhalten, das keine Phloroglucin-Reaktion mehr gab und keine Carbonylgruppen mehr enthielt (Titration der bei der Umsetzung mit salzsaurem Hydroxylamin freiwerdenden Salzsäure).

»Native lignin« mit methanolischer Salzsäure methyliert²: 0,5 g »native lignin« wurden in 10 ml absolutem Methanol gelöst und 2,5 ml einer 2,5 %igen methanolischen Salzsäure zugesetzt. Nach 24-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde mit verdünnter Natronlauge vorsichtig neutralisiert und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit 5 ml einer Mischung von absolutem Methanol und absolutem Aceton (1 : 1) ausgezogen, vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung tropfenweise unter lebhaftem Rühren in 80 ml Wasser eingetragen. Nach Stehen über Nacht wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Reinigung durch Umfällen aus Dioxan-Äther^{14b}. Helles cremefarbenes Pulver. Ausbeute 0,24 g. OCH_3 —20,5 %.

»Regeneriertes native lignin«: 40 mg des bei Zimmertemperatur mit 0,5 %iger methanolischer Salzsäure methylierten »native lignin« wurden in 2 ml absolutem Dioxan gelöst und 2 ml mit HBr gesättigtes Chloroform langsam unter Schütteln zugesetzt. Ein Teil der Substanz fiel hierbei aus und ballte sich zu Klümpchen zusammen. Nach 5 Minuten wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt, der braungelbe Rückstand in 2 ml Dioxan und 2 ml Wasser aufgenommen und erneut im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedunstet. Der Rückstand löste sich nur teilweise in 100 ml Äthanol. Mit 2 ml der filtrierten alkoholischen Lösung wurde direkt die kolorimetrische Bestimmung (s. unten) durchgeführt.

Sulfitiertes »native lignin«: 40 mg »native lignin« wurden in 2 ml absolutem Dioxan gelöst, 2 ml 10 %ige Natriumbisulfitlösung zugesetzt und die Lösung 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Einengen im Vakuum. Der hellgelbe Rückstand wurde 3 mal mit je 2 ml absolutem Dioxan ausgezogen und das Ungelöste mit etwas absolutem Dioxan nachgewaschen. Der beim Einengen der vereinigten Dioxanextrakte erhaltene Rückstand wurde in 100 ml Äthanol gelöst und mit 2 ml dieser Lösung die kolorimetrische Bestimmung (s. unten) durchgeführt.

Herstellung der Holzmehlpräparate

Holzmehl: Feingemahlenes Fichtenholzmehl wurde gesiebt und zur Entharzung 72 Stunden mit Alkohol-Benzol (1 : 1) extrahiert. Trocknen im Vakuum bei 40° über P_2O_5 .

Holzmehl mit Diazomethan methyliert: Feingemahlendes entharztes Fichtenholzmehl wurde in einer Lösung von Diazomethan in Äther suspendiert und 2 Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Diazomethanolösung wurde in dieser Zeit 3 mal erneuert. Hierauf wurde abfiltriert, zunächst mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40° über P_2O_5 getrocknet. OCH_3 —16,3 %.

Holzmehl mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert: 2 g feingemahlendes entharztes Holzmehl wurden in einer Mischung von 5 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml Pyridin suspendiert und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierauf wurde scharf

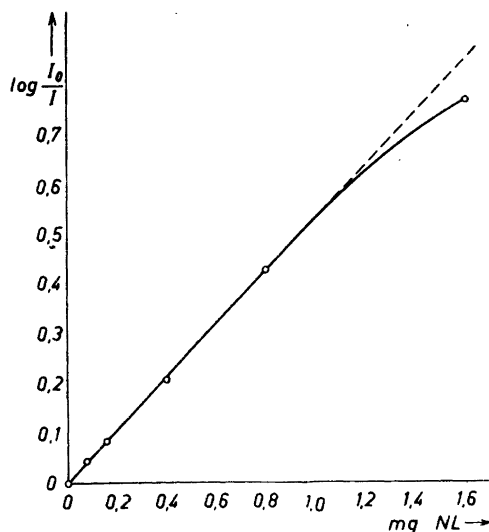


Fig. 2. Kupplungsreaktion von »native lignin« mit Chinonmonochlorimid (2 ml äthanolische »native lignin«-Lösung 0,08, 0,16, 0,4, 0,8 oder 1,6 mg enthaltend). Reaktionsbedingungen siehe unten.

abgesaugt, mit Wasser einigemal gut nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH und P_2O_5 getrocknet.

Chinonmonochlorimid: nach Willstätter und Mayer¹⁹. Reinigung durch 2-malige Vakuumsublimation (10 mm Hg, 60°), Schmp. 86°.

Kupplung mit Modellsubstanzen

Je 0,1 Millimol Modellsubstanz wurde in 10 ml Alkohol gelöst. 1 ml der Lösung wurde mit 1 ml einer 1 mmol. Chinonmonochlorimidlösung und 1 ml 0,04 N Natriumhydroxyd versetzt. Nach einer Stunde wurde mit einer Blindprobe (ohne Modellsubstanz) verglichen. Phenole mit freier *p*-Stellung sowie *p*-substituierte Phenole der Strukturen A—E (Tabelle 1) geben eine intensive Farbreaktion (grünblau bis blau), während alle anderen untersuchten Modellsubstanzen gar nicht oder nur äusserst schwach reagieren (gelb bis gelbgrün).

Kolorimetrische Bestimmungen

Die kolorimetrische Bestimmung der *p*-Oxybenzylalkoholgruppen in »native lignin« bzw. dessen Derivaten wurde unter verschiedenen Bedingungen (Reagenzkonzentration, Alkalikonzentration und Gesamtvolumen) durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass der gefundene relative Gehalt der einzelnen »native lignin«-Präparate an *p*-Oxybenzylalkoholgruppen, bezogen auf »native lignin«, (siehe Tabelle 2, Spalte 2) weitgehend unabhängig von den gewählten Konzentrationsverhältnissen ist. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt über einen weiten Konzentrationsbereich, sofern mindestens die gleiche Gewichtsmenge Chinonmonochlorimid wie »native lignin«-Präparat zur Reaktion kommt (siehe Fig. 2).

Bei der Ermittlung der in den Tabellen 2 und 3 angeführten Extinktionswerte wurde wie folgt verfahren:

- Einwägen: 1,18 mg Guajakol bzw. äquivalente Menge der in Tabelle 3 angeführten Guajacylcarbinole
 20,00 mg »native lignin« bzw. Ligninpräparat (siehe Tabelle 2)
 2,88 mg Holzmehl bzw. Holzmehlpräparat (siehe Tabelle 2)

Die Einwägen der Modells-substanzen, des »native lignin« und der Ligninpräparate wurden in je 50 ml Äthanol gelöst und zu je 2 ml der Lösungen 0,2 ml alkoholische Chinonmonochlorimidlösung (1 mg enthaltend), sowie 1 ml 0,04 *N* NaOH zugesetzt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden 2 ml der Lösung mit Alkohol auf 25 ml verdünnt und die Extinktion bei 640 *mμ* gegen eine entsprechende Blindprobe gemessen.

Die Einwägen der Holzmehlpräparate wurden in 2 ml Alkohol suspendiert und nach Zugabe von Reagenz und NaOH eine Stunde lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Filtration der Lösungen wurde analog wie bei den Modells-substanzen und Ligninpräparaten verfahren.

Einwirkung 0,5 %iger methanolischer Salzsäure auf Modells-substanzen der Typen B, C, D und E (Tabelle 1)

Je 0,01 Millimol Modells-substanz wurde in 1 ml 0,5 %iger methanolischer Salzsäure gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur 24 Stunden aufbewahrt. Hierauf wurde zu jeder Probe 1 ml einer 1 mmol. Chinonmonochlorimidlösung und 1 ml 0,2 *N* NaOH zugesetzt und nach einer Stunde mit einer entsprechenden Blindprobe (1 ml Methanol anstatt 1 ml 0,5 %iger methanolischer Salzsäure) verglichen.

Modells-substanzen der Typen B, C und D zeigten nach dieser sehr milden Behandlung mit methanolischer Salzsäure unverminderte Kupplungsfähigkeit (gleiche Farbintensität wie bei der Blindprobe), während die untersuchten Guajacylcarbinole des Typus E — ebenso wie »native lignin« — ihr Kupplungsvermögen zum größten Teil einbüßten.

Nachweis der aus Guajacylcarbinolen bei der Kupplungsreaktion abgespaltenen Carbonylverbindungen

Je 100 mg Guajacylcarbinol wurden unter leichtem Erwärmen in 10 ml Wasser gelöst und 100 mg Chinonmonochlorimid, gelöst in 2 ml Alkohol, zugegeben. Nach Zusatz von 1 ml 1 *N* NaOH wurde unter N_2 -Strom in eine Vorlage von 15 ml 0,3 %iger 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (in 2 *N* HCl) destilliert. Schon beim Übergehen der ersten Tropfen begann das entsprechende Dinitrophenylhydrazon auszufallen. Es wurde weiterdestilliert bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und gewogen. Tabelle 4 zeigt die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte der erhaltenen Dinitrophenylhydrazone nach Umkristallisieren aus Alkohol.

Tabelle 4.

Guajacylcarbinol	Abgespaltene Carbonylverbindung	Dinitrophenylhydrazon		
		Ausbeute % d. Th.	Schmp.	Misch-Schmp.
Vanillylalkohol	Formaldehyd	11,2	160–162°	160 — 165°
Methylguajacylcarbinol	Acetaldehyd	65,5	164–165	162,5–165°
Äthylguajacylcarbinol	Propionaldehyd	48,5	148–150°	147,5–150°
Dimethylguajacylcarbinol	Aceton	46,0	124–125°	124 — 125°

SUMMARY

Quinone monochloroimide reacts with lignin in weakly alkaline solution to yield a blue dyestuff.

This coupling reaction was investigated in more detail using about 80 model compounds chemically related to lignin and was found specific to the *p*-hydr-

oxybenzylalcohol structure in lignin. The specificity was further shown by the fact that the reaction is not given by "native lignin" derivatives and wood powders, the phenolic and/or the benzylalcoholic groups of which were blocked by etherification or esterification.

With the aid of a simple colorimetric method the amounts of free *p*-hydroxybenzylalcohol groups in different lignin preparations were determined. In Brauns' "native lignin" from spruce about every 7th—8th guaiacylpropane unit was found to have a *p*-hydroxybenzylalcohol structure.

The coupling reaction allows a more detailed study of the initial phase of common lignin reactions such as methylation with methanolic hydrochloric acid, sulphonation, or reaction with thioglycolic acid, and represents a criterion for the chemical intactness of lignin preparations isolated in various ways.

Herrn Professor E. Adler, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, danke ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Adler, E. und Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 574.
2. Adler, E. und Gierer, J. *XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Abstract of Papers*, Seite 259.
3. Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 603.
4. Mikawa, H., Sato, K., Takasaki, C. und Okada, H. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **54** (1951) 299.
5. Mikawa, H. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. Im Druck.*
6. Enkvist, T. und Moilanen, M. *Svensk Papperstidn.* **52** (1949) 183.
7. Freudenberg, K. und Rasenack, D. *Ber.* **86** (1953) 755; Freudenberg, K. und Dietrich, H. *Ber.* **86** (1953) 1157.
8. Hirsch, A. *Ber.* **13** (1880) 1903.
9. Ziegler, E. und Gartler, K. *Monatsh.* **79** (1948) 637; Ziegler, E. und Gartler, K. *Monatsh.* **80** (1949) 759.
10. Hägglund, E. "Chemistry of Wood", New York 1952, Seite a) 288, b) 287.
11. Zigeuner, G. und Ziegler, E. *Monatsh.* **79** (1948) 89; Ziegler, E. und Zigeuner, G. *Monatsh.* **79** (1948) 42, 358; Ziegler, E. *Österr. Chem. Ztg.* **53** (1952) 31.
12. Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 78.
13. Berg, G. A. und Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **47** (1935) 257.
14. Brauns, F. E. "The Chemistry of Lignin", New York 1952, Seite a) 52, b) 742.
15. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 745.
16. Stumpf, W. und Freudenberg, K. *Angew. Chem.* **62** (1950) 537.
17. Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2120.
18. Brauns, F. E. *Paper Trade J.* **111** (1940) 33.
19. Willstätter, R. und Mayer, E. *Ber.* **37** (1904) 1494.

Eingegangen am 6. Mai 1954.