

Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 169—184

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

27. März 1924, Nr. 13

Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie.

Von Dr. RUD. RIEFENSTAHL.

(Eingeg. 10.1. 1924)

Die nachfolgenden Ausführungen, angeregt durch Prof. Hans Pringsheim, sollen eine Übersicht über die bisherigen Ergebnisse der Ligninforschung geben an Hand einer möglichst vollständigen Literaturzusammenstellung. Gerade in der letzten Zeit ist diese Literatur derart angeschwollen, und infolgedessen sind die älteren Arbeiten auf dem Gebiete der Ligninchemie — deren Anfänge ja bis in die dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückreichen — zum Teil so in den Hintergrund gerückt, daß dem Forsther, der sich einen Überblick über das ganze Gebiet verschaffen will, eine schwierige, zeitraubende Arbeit erwächst. Da mir die Einteilung des Stoffes nach verschiedenen allgemein-chemischen Gesichtspunkten zweckmäßig erschien, habe ich die folgenden Unterabteilungen vorgesehen:

- Kap. 1. Definition, Darstellung, Reaktionen.
- Kap. 2. Zusammensetzung (Elementaranalyse).
- Kap. 3. Derivate.
- Kap. 4. Ligninsulfosäure.
- Kap. 5. Abbau.
- Kap. 6. Konstitutionstheorien.
- Kap. 7. Die Kohletheorie.

Kapitel 1.

Eine exakte, allen Ansprüchen genügende Definition des Lignins zu geben, ist bis heute trotz der zahlreichen Untersuchungen dieses Stoffes nicht möglich infolge der mannigfachen Unklarheiten, die noch über seine Natur, seine Zusammensetzung und seinen chemischen Aufbau herrschen. Nach allem, was die chemische Forschung auf diesem Gebiete zutage gefördert hat, muß angenommen werden, daß das Lignin kein einheitlicher Körper von bestimmter Elementarzusammensetzung, d. h. kein chemisches Individuum ist, und infolgedessen können wir auch das Lignin nicht in eine bestimmte Formel zwängen, wie dies z. B. bei der Cellulose möglich ist. *Wislicenus*¹⁾ hält die Kolloidchemie für berufen, hier Aufklärung zu bringen, wo die rein organisch-chemischen Methoden versagen, und gelangt auf Grund eigener Untersuchungen zu der folgenden kolloid-chemischen Umschreibung des Lignins:

„Lignin ist die Summe aller aus dem Bildungs- oder Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Cellulosefaser niedergeschlagener kolloid gelöster Stoffe (Hydrosole). . . . Entstehung und Zusammensetzung des Lignins finden daher ihre Erklärung am kürzesten in dem Ausdruck: „(Kolloid-)Adsorptionssynthese“.

Bezüglich der Frage, in welcher Weise das Lignin mit den übrigen an der Zusammensetzung der Pflanzenfaser beteiligten Stoffen verknüpft sei, gehen die Meinungen mit dieser Auffassung von *Wislicenus* zum Teil konform, zum Teil stehen sie in direktem Widerspruch zu ihr. Wir unterscheiden die folgenden Theorien: 1. Die alte Inkrustationstheorie von *Payen*²⁾ (Lignin — Intercellulärsubstanz), die von *Schleiden*³⁾ und *Frémy*⁴⁾ heftig bekämpft wurde. 2. Die Umwandlungstheorie von Cellulose in Lignin, vertreten durch *Kabsch*⁵⁾, *Sachsse*⁶⁾, *J. Sachs*⁷⁾, *Croß* und *Bevan*⁸⁾, *Green*⁹⁾, *Fromherz*¹⁰⁾ und *J. König*¹¹⁾. 3. Die rein chemische

Veresterungstheorie [Hoppe-Seyler¹²⁾, *Lange*¹³⁾, *Czapek*¹⁴⁾, *Grafe*¹⁵⁾, *Croß* und *Bevan*¹⁶⁾, *Klason*¹⁷⁾] und 4. die Ansicht, die schon *Schulze*¹⁸⁾ — der Begründer des Namens Lignin für die „Inkrustationssubstanz“ — vertrat, wonach „die chemische Kondensation hauptsächlich auf das sehr feste, ätherartige Gefüge von Cellulose mit kleinen Mengen von Pentosen oder Pento- sanen eingeschränkt wird, während der ungeklärte Rest, der sich verhältnismäßig leicht aus dem Holz herauslösen läßt, als Lignin bezeichnet wird“ [Croß und Bevan, *Tollens*, *König*, *Schwalbe*¹⁹⁾.]

Die Verschiedenheit der widerstreitenden Meinungen spiegelt sich nun in allen, die Frage der Aufklärung des Ligninproblems betreffenden Untersuchungen wieder. Sie wird noch bestärkt durch die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden sind, wie dies mit Deutlichkeit an dem Beispiel der Darstellungs- und Bestimmungsmethoden des Lignins ersichtlich ist. Die einzelnen Verfahren seien hier zunächst angeführt*: 1. *Schulze*¹⁹⁾ löste Lignin aus dem Holz durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure. 2. Mit Säuren gelingt die Verzuckerung der Cellulose, während Lignin ungelöst zurückbleibt, und zwar kann die Verzuckerung erfolgen a) mit etwa 70%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur [Flechsig²⁰⁾, *Ost* und *Wilkening*²¹⁾, *Klason*²²⁾, *König*²³⁾], b) mit hochprozentiger Salzsäure [Béchamp²⁴⁾, *Willstätter* und *Zechmeister*²⁵⁾, modifiziert von *Hägg* und *lund*²⁶⁾], c) mit 1%iger Salzsäure unter einem Druck von 6 Atm. [König und Rump²⁷⁾], sowie d) mit gasförmiger Salzsäure [Dangeville²⁸⁾, König und Becker²⁹⁾]; e) Glycerin-Schwefelsäure brachte *J. König*³⁰⁾ zur Anwendung³¹⁾. 3. *E. Schmidt* trennt das Lignin von der Cellulose, indem er mit Chlordioxyd und Natriumsulfit die „Inkrusten“ aus den Pflanzenteilen herausläßt³²⁾. 4. Auch mit siedendem Phenol kann das Lignin der

*2) Hoppe-Seyler: *Ztschr. f. physiol. Chem.* 13, 77 [1889].

13) Lange: *Ztschr. f. physiol. Chem.* 14, 15 u. 217 [1890].

14) Czapek: *Ztschr. f. physiol. Chem.* 27, 156 [1899].

15) Grafe: *Monatsh. f. Chem.* 25, 987 [1904].

16) Croß u. Bevan: *Cellulose* 1903, S. 201; vgl. auch: *Cellulose* II, 109.

17) Klason: Zitiert bei *Wislicenus*, *Koll. Ztschr.* 27, 209, desgl. *Wislicenus u. Kleinstück*, *Koll. Ztschr.* 6, 17, 87, sowie *Hägg* und *lund* (s. weiter unten).

18) Schulze: C. 1857, S. 321. *Jahresber. d. Chem.* 1857, S. 491.

19) Zitiert bei *Wislicenus*, s. o.

* Bezüglich der Eignung der genannten Verfahren zur quantitativen Ligninbestimmung vgl. ⁴⁵⁾ S. 92.

20) Flechsig: *Ztschr. f. physiol. Chem.* 7, 523, 913 [1882/83].

21) Ost u. Wilkening: *Chem.-Ztg.* 34, 461 [1910].

22) Klason: *Cellulosechemie IV*, 81 [1923]. Dasselbst Hinweis auf frühere Veröffentlichungen.

23) König: *Pap.-Ztg.* 34, 461 [1910].

24) Béchamp: Zit. bei A. Wohl u. W. Krull, *Cellulosechemie II*, 1 [1921].

25) Willstätter u. Zechmeister: *Ber.* 46, 2401 [1913].

26) Hägg und *lund*: *Festschrift zum 70. Geburtstag von M. Hönig*. Dresden u. Leipzig 1923, S. 24.

27) König u. Rump: *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm.* 28, 177 [1914].

28) Dangeville: D. R. P. 11 836 (1880).

29) Die Behandlung des Holzes und ihre wirtschaftl. Verwertung. Veröffentlichung d. Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Westfalen. Heft 26. Münster i. W. 1918.

30) J. König: *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm.* 12, 385 [1906]; *Landw. Vers.-Stat.* 65, 55 [1906].

31) Weitere Methoden, die zur Darstellung des Lignins verwandt werden können, sind in den folgenden Arbeiten enthalten: Krull: Über Verzuckerung d. Cellulose. Diss. Danzig 1916. Schwalbe: Ein Untersuchungsschema f. d. chem. Unters. pflanzl. Rohfaserstoffe u. daraus abgeschiedener Zellst. *Ztschr. f. angew. Chem.* 32, 125 [1919]. Schwalbe u. Becker: Die chem. Zus. d. Flachs- u. Hanfschäben. *Ztschr. f. angew. Chem.* 32, 128 [1919]. Wäntig u. Gierisch: Über d. Best. d. Verholzungsgrades v. Pflanzenfasern. *Ztschr. f. angew. Chem.* 32, 174 [1919]; C. 1919, IV, 210. Wäntig u. Kerey: Zellstoff-chemische Abh. 1920, S. 65. Becker: Papierfabr. 1919, Heft 52. Heuser: Die Methoden z. Best. d. Lignins. Papierfabr. 17, 564—66, 593—97, 625—30, 657—71 [1919]; C. 1919, IV, 427. Lehrb. d. Cellulosechemie. Berlin 1921. Schwalbe: Die Chemie d. Cellulose 1911.

32) E. Schmidt: *Ber.* 54, 1860 u. 3241 [1921]; 56, 23 [1923].

Pflanzenfaser entzogen werden (Bühlert³³), Renker³⁴, Jonass³⁵, Hochfelder³⁶ u. a.³⁷). 5. Beim Ätznatronaufschließungsverfahren, welches am häufigsten zur Futtermittelgewinnung angewendet wurde, wird das Lignin — zum Teil unter Druck — gelöst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt (Beckmann³⁸), Lange¹³, Streeb³⁹ u. a.⁴⁰). An Stelle des Ätznatrons verwandte Paschke⁴¹ Alkalcarbonat. Endlich gewann Henneberg⁴² Lignin aus der Pflanzenfaser durch stufenweises, je $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit $1\frac{1}{4}$ %iger Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}$ %iger Kalialauge, und J. König¹³ durch Behandeln mit 3%igem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak. Karrer und Widmer⁴⁴) erreichten die Trennung von Lignin und Cellulose mittels Acetylchlorid.

Die Zahlen für den Ligningehalt derselben Pflanzenfaser sind meist je nach der Darstellungsmethode des Lignins verschieden. So fand — um nur einige Beispiele herauszuheben — Willstätter den Ligningehalt des Kiefernholzes — 27,9 %, während Becker ihn zu 33,6 % bestimmte. Nach den Angaben von Schmidt beträgt der Gehalt des Buchenholzes an Lignin 45,91 % (nach früheren Angaben 36,72 %). Daß im übrigen der Ligningehalt je nach Art, Alter und Herkunft der Pflanzenfaser starken Schwankungen unterworfen ist, lehrt in anschaulicher Weise die folgende vergleichende Zusammenstellung:

Ligningehalt in Prozenten:

| | | | | | |
|---------------|-----------------------|---------------|-------------|-----------|-----------------------|
| Holz | 20—30 ⁴⁵) | Nadelholz | 28—29 | Stammholz | 25—33 ⁴⁶) |
| Grasarten | 14—36 | Laubholz | 20—26 | Astholz | bis 36,5 |
| Gesundes Holz | 33,16 ⁴⁷) | Junge und | | | |
| Krankes Holz | 29,22 | alte Pflanzen | 13,03—20,49 | | |

Diese nicht unerheblichen Schwankungen in den Angaben über den Ligningehalt der Pflanzenfaser veranlaßten A. C. v. Euler⁴⁸) zu einer Betrachtung über „rationelle und empirische Ligninwerte“. Die Autorin äußert sich dahingehend, daß es dringend geboten erschien, „über das, was unter rationellem Ligningehalt des Holzes zu verstehen wäre, eine Vereinbarung zu treffen und für künftige Ligninanalysen eine allgemein zu befolgende Ausführungsmethode festzusetzen, welche es erlaubt, die zur Ermittlung des rationellen Ligningehaltes noch etwa notwendigen Korrekturen leicht anzu bringen“. Als „rationelle Ligninwerte“ bezeichnet Verfasserin solche, die „beabsichtigen, den absoluten Ligningehalt von rein gedachter Holzsubstanz zum Ausdruck zu bringen“.

Zahlreiche Untersuchungen wurden über die sogenannten „Ligninreaktionen“ angestellt. Wenn diese hier ebenfalls in den Bereich der Ligninchemie einbezogen werden, so darf doch dabei die Tatsache nicht unerwähnt bleiben, daß, wie in neuerer Zeit erwiesen wurde, der Träger der „Ligninreaktion“ nur in untergeordnetem Maße in der Pflanzenfaser vorhanden und mit dem Lignin nicht mehr zu identifizieren ist. Czapek⁴⁹) gibt in einem ausführlichen Referat eine Übersicht sowohl über die „Ligninreagenzien“ als auch über die vielfachen Bemühungen, den Träger der „Ligninreaktion“ aufzufinden.

³³) Bühlert: Chem. Ind. 1903, S. 138.

³⁴) Renker: Über Bestimmungsmeth. d. Cellulose 1910, S. 81.

³⁵) Jonass: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289 [1921].

³⁶) Hochfelder: Diss. München 1915.

³⁷) Unger: Diss. Zürich 1914. Kalb u. Schoeller: Cellulosechemie IV, 37 [1923]. Legeler: Cellulosechemie IV, 61 [1923]; Diss. Charlottenburg 1921.

³⁸) Beckmann: Ztschr. f. angew. Chem. 32, 81 [1919]. Anw. v. methylalkoholischer Lauge: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 285 [1921].

³⁹) Streeb: Diss. Göttingen 1892.

⁴⁰) Kellner: Landw. Vers.-Stat. 53, 302 [1899]. Lehmann: Denkschrift an das Kriegsamt N. A. 1917. Wächtig u. Gierisch: C. 1919, IV, 323, 717.

⁴¹) Paschke: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 465 [1921]; Ref. Cellulosechemie II, 139 [1921]. Wchbl. f. Papierfabr. 1920, Nr. 16 u. Nr. 33; 1921, Nr. 23.

⁴²) Henneberg: Zit. bei König, Ber. 39, 3564 [1906].

⁴³) J. König: Ber. 39, 3564 [1906]. Vgl. Matthes u. Streitberger, Ber. 40, 4195 [1907].

⁴⁴) Karrer u. Widmer: Helv. chim. Acta 4, 700 [1921]; Ref. Cellulosechemie II, 137 [1921].

⁴⁵) H. Pringsheim: Die Polysaccharide. 2. Aufl. Berlin 1923, S. 93 ff.

⁴⁶) A. C. v. Euler: Cellulosechemie IV, 1, 21 [1923].

⁴⁷) Mahood u. Cable: Paper, Vol. 25, Nr. 24 (1920); Ref. Cellulosechemie I, 48 (1920). J. of ind. and eng. Chem. 14, 933; Ztschr. f. angew. Chem. 19, 1649 [1905]. Vgl. auch J. of ind. and eng. Chem. Vol. 14, Nr. 8 (1922); Ref. Cellulosechemie IV, 40.

⁴⁸) Czapek: Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 141 [1890]. Sitzgs.-Ber. des deutschen naturw.-med. Vereins f. Böhmen „Lotos“ 1898; C. r. 1900, 14—18.

Der Arbeit Czapeks sind die folgenden Angaben entnommen: „Die Holzsubstanz färbt sich mit der wässrigen oder alkoholischen Lösung vieler Phenole bei Gegenwart konzentrierter Salzsäure intensiv, und zwar mit:

Phenol blaugrün (Runge, Tiemann und Haarmann),
Phloroglucin violetrot (Wiesner⁴⁹),
Resorzin violett (Wiesner),
Orzin rotviolett (Lippmann),
Brenzkechin grünlichblau (Wiesner),
Pyrogallol blaugrün (Wiesner, Ihl⁵⁰),
Guajakol gelbgrün,
Anetol grünlichgelb,
Kresol grünlich,
Indol kirschart (v. Baeyer, Niggli),
 α -Naphthol grünlich (Ihl),
Skatol kirschart (Mattiolo),
Thymol grün,
Karbazol kirschart (Mattiolo),
Anisol grünlichgelb,
Pyrrol rot.

Zusatz von Kaliumchlorat verstärkt öfters (Tommasi, Molisch).

Eine zweite Reihe von „Ligninreaktionen“ bildet die Gelbfärbung mit einer Anzahl aromatischer Amine in neutraler oder angesäuert Lösung. Von solchen Substanzen sind zu nennen: Die Salze des Anilins (Runge, Schapirger, Wiesner, v. Höhnel), Paratoluidin (Singer), Xyldin, Metaphenylendiamin (Molisch), Dimethylenparaphenylendiamin (Wurster, Rotfärbung), α - und β -Naphthylamin (Nickel) u. a. Von Hegeler wurde die Gelbfärbung mit Thallinsulfat „aufgefunden“. Auf Grund eigener Untersuchungen gelangt Czapek zur Isolierung einer Substanz aus dem Holz, in der er den Urheber der Ligninreaktion erblickt, und für die er die Bezeichnung „Hadromal“ — „nach dem von Haberlandt eingeführten Terminus Hadrom für das der Wasserleitung dienende Ge webssystem der Pflanzen“ — vorschlägt, ohne jedoch die Natur dieses Stoffes aufgeklärt zu haben. Spätere Untersuchungen wurden von Grafe ausgeführt, welcher angibt, daß die Holzsubstanz aus Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkechin und Koniferin bestehe und das Vanillin für das Auftreten der Ligninreaktion verantwortlich macht. Die bekannte Reaktion von Mäule⁵¹) beruht auf einer Rotfärbung der Holzsubstanz durch Kaliumpermanganat. J. Grüß⁵²) entdeckte in der Vanadinsäure ein neues Ligninreagens und Casparis⁵³), der noch ausführlichere historische Angaben als Czapek gemacht hat, empfiehlt als sicherstes Reagens Kobaltrhodanid. Ferner seien hier erwähnt die Arbeiten von Groß, Bevan und Briggs⁵⁴), von Wichelhaus und Lange⁵⁵), sowie von Häggglund⁵⁶) u. a.⁵⁷).

Kapitel 2.

Den geschilderten Verhältnissen entsprechend haben die Untersuchungen zur Ermittlung der Zusammensetzung des Lignins zur Aufstellung der verschiedensten Formeln geführt, welche entweder nach der Elementaranalyse teils dieses Stoffes selbst, teils seiner Derivate — in der Hauptsache der Ligninsulfosäure — oder auf Grund der Ergebnisse von Abbauversuchen, sowie endlich auf indirektem Wege nach Bestimmung der übrigen Bestandteile der Pflanzenfaser gefunden wurden. Auch hier wird man zweckmäßig eine Sichtung des Materials unter Berücksichtigung der jeweils maßgebenden Faktoren vornehmen.

Ohne nähere Angaben über die Einzelheiten finden sich in der Literatur die folgenden Ligninformeln: Von Payen $C_{12}H_{20}O_{10}$ (nach

⁴⁹) Wiesner: Wien 77, I, 60—66 (1878). Karstens bot. Unters. I, 120 (1866).

⁵⁰) Ihl: Chem.-Ztg. 1885, S. 266; 13, 432 u. 560 [1889]; 16, 201 [1891]. Im übrigen siehe die Literaturzitate bei Czapek, Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 141.

⁵¹) Mäule: Beitr. zur wiss. Botanik 4, 166 [1900]; vgl. auch Schöger: C. 1918, I, 844.

⁵²) J. Grüß: Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38, 361—68 [1920]; Ref. C. 1921, II, 584.

⁵³) Casparis: Pharm. Monatsh. 1, 121—29; 137—46; 153—60 [1920]; Ref. C. 1920, II, 584.

⁵⁴) Groß, Bevan u. Briggs: Ber. 40, 3119—26 [1907]; Ref. C. 1907, II, 1362. Chem.-Ztg. 31, 725 [1907]; Ref. C. 1907, II, 1362.

⁵⁵) Wichelhaus u. Lange: Ber. 49, 2001 [1918]; 50, 1863 [1917].

⁵⁶) Häggglund: Arkiv für Kemi, Mineralogie och Geologie, Bd. 7, Nr. 8 (1918).

⁵⁷) Benedikt u. Bamberger: Monatsh. f. Chem. 11, 260 [1890]. Allen u. Tollen: Ann. 260, 301 [1890]. Crocker: J. of ind. and eng. Chem. 13, 625—27 [1921]; Ref. C. 1921, IV, 923.

Grafe), $C_{17,5}H_{24}O_{20}$ (nach Wislicenus), von Frémy und Mitarbeitern $C_{18}H_{20}O_8$ (nach Lindsey und Tollen), von Schulze $C_{19}H_{24}O_{10}$ (nach Häggglund). Auf indirektem Wege — wie einleitend ausgeführt — ermittelte Schulze⁵⁸⁾ die Zusammensetzung zu $C_{39}H_{24}O_{37}$. Erdmann⁵⁹⁾ gibt in einer Arbeit „Über die Konkretionen in den Birnen“ die Zusammensetzung des von ihm als „Drupose“ bezeichneten, dem Lignin entsprechenden Bestandteils zu $C_{12}H_{20}O_8$, die der „Lignose“ des Tannenholzes (gewonnenen durch Behandeln des Holzes mit Salzsäure) zu $C_{18}H_{26}O_{11}$, der „Glykolignose“ zu $C_{30}H_{46}O_{21}$ an. Für Lignin aus Jute, durch Behandeln der Rohfaser mit Chlor erhalten, fanden Croß und Bevan⁶⁰⁾ die Bruttoformel $C_{78}H_{90}O_{37}$; aus Juteligninchlorid nach Abzug von vier Chloratomen wurde von ihnen $C_{19}H_{22}O_9$ berechnet, und durch Aufstellung einer Konstitutionsformel nach dem Ergebnis von Abbauversuchen der Lignocellulose gelangten sie zu $C_{20}H_{24}O_{11}$. Lindsey und Tollen⁶¹⁾ fällten Ligninsulfosäure aus Sulfit-Cellulose-Ablauge mittels Bleiacetat und zersetzten die erhaltenen Bleisalze mit Schwefelsäure. So kamen sie zu den Formeln $C_{24}H_{30}O_{12}$ und $C_{26}H_{32}O_{12}$ für die „schwefelfreie Substanz“. Auch Klason verwandte zur Elementaranalyse das Lignin der Sulfitablaage und stellte das Vorhandensein zweier Molekülkomplexe der Zusammensetzung $C_{40}H_{42}O_{11}$ ⁶²⁾ und $C_{38}H_{38}O_{12}$ fest. Die letztere Formel wurde von Häggglund⁶³⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über das Salzsäurelignin bestätigt. Später gab Klason dem Lignin die einfache Formel $C_{20}H_{20}O_7$, während er neuerdings⁶⁴⁾ auf Grund von Untersuchungen über das Fichtenholzlignin wieder das Vorhandensein von zwei Molekülen — α - und β -Lignin — annimmt, denen er die Formeln $C_{22}H_{22}O_7$ und $C_{19}H_{18}O_9$ erteilt. Analysen von Erdalkalizalen der Ligninsulfosäure wurden weiterhin ausgeführt von H. Seidel⁶⁵⁾, von Streeb⁶⁶⁾ und von Melander⁶⁷⁾. Letzterer berechnete aus jeder seiner Analysen den Gehalt an „schwefelfreier Substanz“, wobei er zu einer großen Anzahl voneinander verschiedener Ligninformeln gelangte, deren Zusammensetzung jedoch in der Mehrzahl der Fälle 34 Atomen Kohlenstoff und 11 Atomen Sauerstoff entsprach. Ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen von Höning und Spitzer⁶⁸⁾. Lignin aus Stroh, durch Aufschluß mit methylalkoholischer Lauge dargestellt, wurde von Beckmann und Liesche⁶⁹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach der Analyse durch F. Lehmann kommt dem so gewonnenen Lignin die Formel $C_{40}H_{44}O_{15}$ zu, welche von den Verfassern mit einer Anzahl der vorliegenden Formeln in Vergleich gestellt wird. Paschke⁷⁰⁾ stellte für das „Soda-Aufschluß-Lignin“ die Formeln $C_{27}H_{34}O_9$ und $C_{40}H_{45}O_{13}$ auf, von denen die letztere der Beckmannschen nahekommt. Von Th. v. Fellenberg⁷¹⁾ wurde nach Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen Analysenergebnisse die Formel $C_{24}H_{26}O_9$ vorgeschlagen.

Nach physikalisch-chemischen Methoden wurden Ligninuntersuchungen vorgenommen, die sich hauptsächlich auf die Bestimmung des Molekular- und Äquivalentgewichts des Lignins erstrecken (Beckmann und Liesche⁷²⁾, F. König⁷³⁾, H. Melander⁷⁴⁾, F. Paschke⁷⁵⁾.

Um zu zeigen, in welchen Grenzen sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gemäß den verschiedenartigen Formeln bewegt, stelle ich in der folgenden Tabelle die Analysenergebnisse aus einigen älteren und neueren Veröffentlichungen zusammen (die Zahlen stellen die von den Autoren gefundenen Werte — nicht die berechneten — dar):

- 58) Schulze: C. 1857, 321. Jahresber. d. Chem. 1857, 491.
 59) Erdmann: Ann. Suppl.-Bd. 5, 223 [1867]; Ann. 138, 1 [1866].
 60) Croß u. Bevan: Zitiert bei Beckmann u. Liesche, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 285 [1921].
 61) Lindsey u. Tollen: Ann. 267, 341 [1892].
 62) Klason: Schriften d. Vereins d. Zellst.- u. Papierchemiker, Heft 2, 17.
 63) Häggglund: Arkiv för Kemi usw., Bd. 7, Nr. 8.
 64) Klason: Ber. 53, 1804 [1920].
 65) Seidel: Ztschr. f. angew. Chem. 13 (II), 951 u. 1307 [1900].
 66) Streeb: Diss. Göttingen 1892.
 67) Melander: Cellulosechemie II, 41 u. 69 (1921).
 68) Höning u. Spitzer: Monatsh. f. Chem. 39, 435 [1917].
 69) Beckmann u. Liesche: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 285 [1921]; Ref. Cellulosechemie II, 104 (1921).
 70) Paschke: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 465 [1921]; Ref. Cellulosechemie II, 139 (1921).
 71) v. Fellenberg: C. 1917, I, 1154.
 72) Beckmann u. Liesche: Biochem. Ztschr. 121, 293 [1921].
 73) F. König: Cellulosechemie II, 93 u. 105 (1921).
 74) Melander: Meddelande från Pappersmassekontoret Nr. 34 (1920); Teknisk Tidskrift 1918, 176.
 75) Paschke: Wchbl. f. Papierfabr. 1920, Nr. 33.

| Autor | Darstellungs-Methode | Formel | Prozentgehalt an | | |
|--|---|---|------------------|------|-------|
| | | | C | H | O |
| Schulze ⁵⁸⁾ | $HClO_3$ u. HNO_3 | $C_{18}H_{24}O_{10}$ | 65,55 | 6,83 | 38,62 |
| König ⁷⁶⁾ | 70%ige H_2SO_4 | | 64,85 | 4,86 | |
| Klason | 70%ige H_2SO_4 | $C_{38}H_{38}O_{12}$ | 66,67 | 5,49 | |
| Häggglund | bochproz. HCl | | 66,4 | 5,52 | 14,39 |
| Klason | berechnet aus lignin- sulfosaurem Calcium | $\alpha: C_{22}H_{22}O_7$ $\beta: C_{19}H_{18}O_9$ | 63,45 | 5,20 | 31,35 |
| Klason | 64%ige H_2SO_4 hochproz. HCl | | 63,97 | 5,32 | |
| Fischer u. Schrader ⁷⁷⁾ | a) selbst hergestellt b) von d. Firma Th. Goldschmidt | | 64,70 | 5,68 | 13,19 |
| Beckmann, Lie- sche u. Leh- mann | methylalkohol. Natronlauge | $C_{40}H_{44}O_{15}$ | 62,62 | 5,78 | 31,60 |
| Paschke | Alkalicarbonat | $C_{27}H_{31}O_9$ $C_{40}H_{45}O_{13}$ | 64,8 | 6,2 | 29,0 |
| J. Grüß ⁷⁸⁾ ⁷⁹⁾ | | $C_{26}H_{46}O_{10}$ | 65,4 | 6,2 | 28,4 |
| | | | 59,97 | 8,88 | |

*) Bezüglich des Methoxylgehalts des Lignins siehe Kapitel 5.

Kapitel 3.

Nachdem zuerst Croß und Bevan durch Behandeln von Jute mit Chlor ein „Ligninchlorid“ dargestellt hatten⁸⁰⁾, versuchten Heuser und Sieber ein analoges Produkt durch Chlorieren von Fichtenholz zu gewinnen. Sie kamen bei ihren Untersuchungen jedoch zu dem Schluß, daß nicht eine einheitliche Substanz vorläge, sondern ein Gemisch von Chlorierungsprodukten, zum Teil oxydative Abbauprodukten des Lignins⁸¹⁾. Durch H. Pringsheim wiederum konnte die Formel des Ligninchlorids von Croß und Bevan bestätigt werden⁸²⁾. Zwei verschiedene wohldefinierte Chloride des Lignins wurden von F. Paschke⁸³⁾ erhalten, das eine aus Lignin und Sulfurylchlorid, das andere mittels Phosphorpentachlorid. Paschke verdanken wir auch die Kenntnis von einigen weiteren Ligninderivaten; es gelang ihm, die folgenden Substanzen zu isolieren und ihre Zusammensetzung zu ermitteln: Ein Kondensationsprodukt aus Lignin und Phenylhydrazin (Ligninhydrazone), desgleichen aus Lignin und Nitrodimethylanilin (Lignocyan), ein Reaktionsprodukt des Lignins mit Sulfurylchlorid (Ligninsulfochlorid) — unter gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes erhalten, während das oben erwähnte Chlorid in der Wärme und unter Druck gewonnen wurde —, ein Kondensationsprodukt von Lignin und Anilin und einen Ligninschwefelfarbstoff, welcher beim Zusammenschmelzen von Lignin mit Schwefelnatrium und Schwefel resultierte. Methyliert wurde das Lignin von Heuser, Schmitt und Gunkel⁸⁴⁾ mittels Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung, sowie von Holmberg⁸⁵⁾. Während jene zu ihren Versuchen „Willstätter-Lignin“ verwandten, legte dieser seinen Untersuchungen das aus der sogenannten Schwarzlauge der Zellstoffgewinnung durch Säurefällung gewonnene „Alkalilignin“ zugrunde. Das Ergebnis der Untersuchungen war offenbar in beiden Fällen der Nachweis, daß im Lignin zwei methylierbare Hydroxylgruppen enthalten sein müssen.

Bei Versuchen in der gleichen Richtung — nämlich Hydroxylgruppen im Lignin aufzufinden — gelangten Beckmann und Liesche⁸⁶⁾ zu einigen interessanten Derivaten dieses Stoffes: Als

76) J. König: Chem.-Ztg. 36, 1101 [1912].

77) Fischer u. Schrader: Gesamt-Abh. z. Kenntnis d. Kohle 5, 108 [1920].

78) J. Grüß: Kap. 1, 52).

79) Weiteres Analysenmaterial findet sich in: Klason: Svensk kemisk Tidskrift 32, 156 [1920]; 34, 4—17 (C. 1922, III, 55); 34, 240—50 (C. 1923, III, 787). Holmberg u. Wintzell: Ber. 54, 2417 [1921]; Ref. Cellulosechemie II, 140 (1921). Heuser, Schmitt u. Gunkel: Cellulosechemie II, 81 (1921). Häggglund: Cellulosechemie IV, 73 (1923). Frémy-Payen-Pelouze: C. r. 48, 202—12 [1859]. Dietrich u. König: Landw. Vers.-Stat. 13, 122. Wiesner u. Singer: Wien 86, I, 345 [1892].

80) Croß u. Bevan: J. chem. Soc. London 38, 666 [1880]; 55, 213 [1889]; 103, 685 [1913]. Chem. News 64, Nr. 1654, S. 63. Researches on Cellulose I, 95 u. 102 (1895); III, 98 (1912). Cellulose 1895, 136; 1903, 137 (C. 1913, II, 246).

81) Heuser u. Sieber: Ztschr. f. angew. Chem. 26, 801 [1913].

82) H. Pringsheim: Die Polysaccharide. II. Auflage. Berlin 1923, S. 98.

83) F. Paschke: Cellulosechemie III, 19 (1922); IV, 81 (1923).

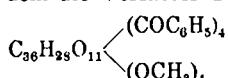
84) Heuser, Schmitt u. Gunkel: Kap. 2, 79).

85) Holmberg u. Wintzell: Kap. 2, 79).

86) Beckmann u. Liesche: Kap. 2, 89).

| Bezeichnung des Derivates | Dargestellt von | Formel | Prozentgehalt an | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------|--|------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------------------|
| | | | C | H | O | N | Cl | Br | S | OCH ₃ |
| Ligninchlorid | Croß und Bevan | C ₁₆ H ₁₀ Cl ₄ O ₉ | 42,41 | 3,20 | 16,17 | | 38,22 | | | |
| " | Paschke | C ₃₆ H ₃₂ Cl ₁₀ O ₁₀ | 49,94 | 5,03 | 25,15 | | 19,18 | | | |
| Ligninhydrazen | " | C ₃ H ₁₆ Cl ₆ O ₁₅ | 70,69 | 5,69 | 15,44 | 8,18 | | | | |
| Lignocyan | " | C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂₀ | 61,56 | 5,24 | 21,46 | 11,74 | | | | |
| Ligninsulfochlorid | " | C ₃₇ H ₄₂ S ₃ Cl ₂ O ₁₂ | 50,41 | 4,92 | 21,41 | | 12,22 | | 11,04 | |
| (Lignin und Anilin) | " | C ₃₈ H ₄₀ N ₂ O ₁₀ | | | | 4,70 | | | | |
| (Lignin und Schwefel) | " | C ₃₆ H ₄₀ S ₆ O ₂₁ | 43,16 | 4,93 | 33,37 | | | | | 18,54 |
| Benzoyllignin | Beckmann und Liesche | C ₃₆ H ₂₈ O ₄ < (COC ₆ H ₅) ₄ (OCH ₃) ₄ | 69,1 | 5,2 | | | | | | 10,5 |
| p-Brombenzoyllignin | " | C ₃₆ H ₂₈ O ₄ < (COC ₆ H ₄ Br) ₄ (OCH ₃) ₄ | 55,2 | 4,3 | | | | 20,1 | | 8,3 |
| p-Nitrobenzoyllignin | " | C ₃₆ H ₂₈ O ₄ < (COC ₆ H ₄ NO ₂) ₄ (OCH ₃) ₄ | 60,8 | 4,4 | | 4,3 | | | | 9,4 |
| Nitrolignin | Fischer u. Tropsch | C ₄₂ H ₃₇ N ₃ O ₂₄ | 52,3 | 4,0 | | 4,4 | | | | 9,7 |
| Acetylprodukt des Nitrolignins | " | C ₅₀ H ₄₅ N ₃ O ₂₄ | | | | | | | | COCH ₃ |
| Reduktionsprodukt des Nitrolignins | " | | 60,3 | 4,7 | | 3,32 | | | | 15,2 |

Lignin, in Pyridin gelöst, mit Benzoylchlorid behandelt wurde, entstand ein Benzoyllignin, dem die Verfasser die Konstitution



zuschreiben. Analog wurde ein p-Brombenzoyllignin und ein p-Nitrobenzoyllignin erhalten, wodurch die Verfasser das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen im Lignin sichergestellt zu haben glauben. — Fischer und Tropsch⁸⁷⁾ konnten durch Behandeln des Lignins mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einen Körper der Zusammensetzung C₄₂H₃₇N₃O₂₄ fassen, den sie als Nitroverbindung des Lignins ansprechen. Für ihre Annahme spricht das ebenfalls untersuchte Verhalten der Verbindung bei der Reduktion, wobei nämlich der Stickstoff größtenteils festgehalten wird. Ein Acetylierungsversuch des „Nitrolignins“ zeigte das Ergebnis, daß die Verbindung vier Acetylgruppen aufzunehmen imstande ist. Tropsch erhielt ein Kondensationsprodukt aus Lignin und Antimonpentachlorid⁸⁸⁾, welches ein braunes Pulver von campherartigem Geruch darstellte und beim Erhitzen im Vakuum ein Sublimat (Perchloräther, 183° und Hexachlorbenzol, 216°) lieferte. Endlich unterwarf Hägglund⁸⁹⁾ Salzsäurelignin einer zweitägigen Behandlung mit feuchtem Chlor, wobei er jedoch nicht zu einem einheitlichen Chlorprodukt gelangte. Seine Präparate wiesen einen Gehalt an Chlor von etwa 46 % auf. Die Bromierung des Lignins führte zu einem Produkt mit 64,4 % Brom.

Die obenstehende Tabelle gewährt einen Überblick über die Derivate des Lignins unter Angabe der von den Autoren gewählten Bezeichnung, der Bruttoformel und der analytischen Daten.

Kapitel 4.

Es sei vorweggenommen, daß die Bezeichnung „Ligninsulfosäure“ — die wir hier auch der Kürze halber anwenden — nur als Sammelname für eine Anzahl qualitativ und in ihren Eigenschaften sich gleichender, ihrer Zusammensetzung nach jedoch voneinander abweichender chemischer Verbindungen zu bewerten ist. Die Ligninsulfosäure entsteht bei der Sulfitzellstoffgewinnung in Form ihres wasserlöslichen Natriumsalzes durch Anlagerung des Natriumbisulfits an Keton- oder Aldehydgruppen des Lignins und intramolekulare Umlagerung. Sie wird — aus der „Sulfitablauge“ mit Hilfe der Erdalkalihydrate wie auch durch Schwermetallsalze ausgefällt, oder mittels Natriumchlorid ausgesalzen — durch Zerlegen der Metallverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren erhalten. Infolge ihrer bequemen Darstellungsweise ist sie vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche die Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution des Grundkörpers Lignin zum Ziele hatten. (Vgl. Kap. 2.)

Nach Auffindung einer organischen Sulfosäure in der Sulfitablauge durch Pedersen⁹⁰⁾ wurde dieselbe zum ersten Male von Lindsey und Tollen⁹¹⁾ analysiert und als Ligninsulfosäure identifiziert, später von Streeb, sowie von Seidel näher untersucht⁹²⁾. Die Auffassung der beiden Letztgenannten, daß hier keine einheitliche Substanz vorläge, verlor sich zunächst noch nicht allgemein durch-

zusetzen. Klasen betrachtete noch viel später die Ligninsulfosäure als einheitlichen Stoff und stellte eine Bruttoformel dafür auf, von der er überdies eine Konstitutionsformel des Lignins ableitete⁹³⁾. Höning und Spitzer waren es, die den Beweis erbrachten, daß in der Sulfitablauge mehrere Sulfosäuren des Lignins vorhanden sind, deren Calcium- und Bariumsalze von ihnen durch fraktionierte Fällung mittels Alkohol erhalten wurden⁹⁴⁾. Inzwischen war Klasen zu der Auffassung gelangt, daß die Ligninsulfosäure aus zwei Molekülkomplexen bestehen müsse, denen er zwei neue Formeln zuerteilt; seine diesbezüglichen Angaben unterzog er jedoch später nochmals einer Revision⁹⁵⁾.

Die Beobachtung, daß Ligninsulfosäure durch Naphthylaminsalze gefällt wird unter Bildung gelblicher, wohldefinierbarer Verbindungen, wurde weiterhin von Klasen⁹⁶⁾ benutzt, an einer großen Anzahl dieser interessanten Substanzen Studien über die Konstitution des Lignins zu machen⁹⁷⁾. Melander⁹⁷⁾ isolierte ligninsulfosäure Natriumverbindungen aus der Sulfitablauge durch Aussalzen mit Kochsalz. Seine Untersuchungen lieferten einen neuen Beweis für das Vorhandensein mehrerer Ligninsulfosäuren. Öman⁹⁸⁾ nimmt eine Unterscheidung von Lignin- und Lignonsulfosäure vor, derart, daß er ihre charakteristischen Unterscheidungsmerkmale anführt, als deren hauptsächlichstes die Aussalzbarkeit durch Natriumchlorid anzusprechen ist: die ligninsulfosäuren Salze werden ausgefällt, die lignonsulfosäuren nicht. Aus sorgfältig gereinigter Ablauge stellte F. König eine Ligninsulfosäure dar, deren Bariumsalz er analysierte. Beide Verbindungen unterzog er einer eingehenden Untersuchung auf rein chemischem und physikalisch-chemischem Wege, wobei er sich gegen die Ergebnisse von Melanders gleichgerichteten Untersuchungen wandte⁹⁹⁾. Hierzu, sowie von den noch zu erwähnenden Arbeiten über Ligninsulfosäure wird im folgenden Kapitel noch die Rede sein.

Höning und Fuchs¹⁰⁰⁾ unterwarfen Ligninsulfosäure einmal der Kalischmelze, ein andermal einer milderden Behandlung mit Barythydrat, um zu Abbauprodukten dieser Säure oder des Lignins zu gelangen. Ihrer Behauptung, bei diesen Versuchen eine Gerbsäure aufgefunden zu haben, die ihrer chemischen Natur nach in der Mitte stehe zwischen Ligninsulfosäure und dem bei der Kalischmelze gewonnenen Abbauprodukt Protocatechusäure tritt Klasen¹⁰¹⁾ entgegen, welcher der Ansicht ist, daß die von den Verfassern erhaltene Substanz mit seiner α -Ligninsulfosäure identisch sei.

Kapitel 5.

Das Ziel des chemischen Abbaus von kompliziert zusammengesetzten, von der Natur aufgebauten Stoffen, Aufschluß zu bringen über ihre Konstitution, kann nur dann in möglichst vollkommenem Maße

⁸⁷⁾ Fischer u. Tropsch: Abh. Kohle 6, 279—88 [1921].
⁸⁸⁾ Tropsch: Abh. Kohle 6, 301 [1921].

⁸⁹⁾ Hägglund: Kap. 1⁸⁸.
⁹⁰⁾ Pedersen: Pap.-Ztg. 15, 412 [1890].

⁹¹⁾ Lindsey u. Tollen: Kap. 2⁸¹.
⁹²⁾ Streeb, Seidel: Kap. 2⁸³ u. 86.

⁹³⁾ Höning u. Spitzer: Monatsh. f. Chem. 39, 435 [1917].

⁹⁴⁾ Klasen: C. 1908, II, 1302; 1919, I, 92.

⁹⁵⁾ Klasen: C. 1919, IV, 149.

⁹⁶⁾ Näheres hierüber siehe Kapitel 5.

⁹⁷⁾ Melander: Cellulosechemie II, 41, 57 (1921); C. 1919, I, 862.

⁹⁸⁾ E. Öman: Svensk Papperstidning Nr. 1126 (1916); Papierfabr. 14, 509 [1916].

⁹⁹⁾ F. König: Cellulosechemie II, 93 u. 105 (1921).

¹⁰⁰⁾ Höning u. Fuchs: Monatsh. f. Chem. 40, 87 [1919]; 41, 221 [1920].

¹⁰¹⁾ Klasen: Zellstoff u. Papier 1, 56 [1920].

erreicht werden, wenn die Voraussetzungen dazu gegeben sind: daß nämlich das zu untersuchende Naturprodukt in unveränderter Form vorliegt, und daß ferner der Abbau stufenweise erfolgt, d. h. es dürfen nicht in einer Reaktion als Endprodukte die einfachsten chemischen Individuen erscheinen, sondern es ist die Isolierung möglichst vieler Zwischenprodukte erforderlich. Diese Bedingungen sind — ganz abgesehen von der in Kapitel 1 dargelegten Verschiedenheit in der Zusammensetzung je nach Abstammung und Darstellung des Stoffes — bei den Abbauversuchen mit Lignin in den wenigsten Fällen erfüllt, so daß es nicht wundernehmen darf, wenn noch heute die völlige Aufklärung der Konstitution des Ligninmoleküls auf sich warten läßt.

Nachgewiesen sind im Lignin Hydroxyl-¹⁰¹), Acetyl-¹⁰² und Methoxylgruppen¹⁰³, mutmaßlich vorhanden sind Carboxyl- und Keton- oder Aldehydgruppen. Das Willstätter-Lignin ist seiner Acetylgruppen vollständig beraubt. Wie Pringsheim und Magnus¹⁰⁴ zeigen konnten, gelingt die Reacetylierung durch Behandeln mit einem Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid, was äußerlich an einer Aufhellung der Farbe zu erkennen ist. Im Alkalilignin sind die Acetylgruppen verseift.

Im folgenden wollen wir zunächst eine Sammlung des über Abbauversuche von Lignin vorliegenden Tatsachenmaterials geben, um dann zusammenfassend darzulegen, welche Schlüsse von den einzelnen Autoren aus ihren Versuchsergebnissen gezogen wurden. Die Sprengung des Ligninmoleküls gelingt durch Anwendung der Kalischmelze, ferner von gewissen Oxydations- und Reduktionsmitteln, durch Druckoxydation und trockene Destillation unter gewöhnlichen oder verminderter Druck. Die Abbauprodukte lassen sich scheiden in solche, die für einen aromatischen Charakter des Lignins sprechen: Phenole und Chinone, Vanillin, Protocatechusäure, Brenzcatechin und solche, die eher aliphatische Natur dieses Stoffes voraussetzen: Adipinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Essigsäure, Ameisensäure (die Oxalsäure nimmt hier eine neutrale Stellung ein). Sehr umstritten ist die Frage, ob Furfurol zu den Abbauprodukten des Lignins hinzurechnen ist oder nicht. Die Gründe dafür und dagegen sollen im nächsten Kapitel gewürdigt werden.

Wird Lignin der Kalischmelze unterworfen, so lassen sich in der Schmelze je nach den Versuchsbedingungen Protocatechusäure und Brenzcatechin, Vanillin und Oxalsäure in wechselnden Mengen nachweisen. Ausführliche Untersuchungen über diesen Punkt sind von Heuser und Winsvold angestellt worden¹⁰⁵. Ihren Ausführungen über die bisherigen Resultate der Alkalischmelze von Lignin sind die folgenden Daten entnommen: „Außer Erdmann und Lange¹⁰⁶, die unreine Ligninpräparate oder gereinigtes Holz verwandten, haben Klasen¹⁰⁷ und Hägglund¹⁰⁸ die Bildung von Protocatechusäure bei der Kalischmelze des Lignins wahrscheinlich gemacht. Aber erst Höning und Fuchs¹⁰⁹ und etwa gleichzeitig Melander¹¹⁰ haben Ausbeuten an Protocatechusäure, sowie an Brenzcatechin angegeben. Melander fand bei der Kalischmelze der Ligninsulfosäure bei 165—290° 8,5% Brenzcatechin, bei einer anderen Schmelze (200—246°) 10% eines Gemisches von Protocatechusäure und Brenzcatechin. Aus den bei der Schmelze gebildeten „Ligninsäuren“ erhielt derselbe Autor 1,25% Brenzcatechin und 10% rohe Protocatechusäure. Brenzcatechin wurde nicht mit Sicherheit identifiziert. Holmberg und Wintzell schieden das Lignin aus einer Natronzellstofflösung ab und erhielten bei der Kalischmelze ihres α -Lignins bei 300° 6,70 Prozent reine Protocatechusäure. Bei den meisten dieser Versuche wurde auch Oxalsäure gefunden (Heuser und Mitarbeiter 14—20%).“ Heuser und Winsvold nehmen an, daß die Bildung von Brenzcatechin sekundär aus Protocatechusäure durch CO₂-Abspaltung erfolgt; sie machten bei ihren Versuchen die Beobachtung, daß bei Aus-

¹⁰¹) Vgl. die diesbezüglichen Angaben im Kapitel 2.

¹⁰²) Winterstein: Ztschr. f. physiol. Chem. 19, 521 [1894]; Ber. 28, 167 [1895].

¹⁰³) Croß, Bevan u. Beaddle: Ber. 26, 2520 [1893]; 29, 1457 [1896].

¹⁰⁴) Pringsheim u. Magnus: Ztschr. f. physiol. Chem. 105, 179 [1919]. Vgl. auch: Magnus: Theorie u. Praxis d. Strohauftschließung. Schwalbe u. Becker: Ztschr. f. angew. Chem. 33, 14 u. 228 [1920]; Pringsheim u. Magnus: ebenda 33, 56 [1920].

¹⁰⁵) Heuser u. Winsvold: Cellulosechemie IV, 50 u. 62; Ber. 56, 902 [1923].

¹⁰⁶) Erdmann: Kap. 2⁵⁹. Lange: Kap. 1¹³.

¹⁰⁷) Klasen: Arkiv för kemi och bergv. 6, Nr. 13, S. 8 [1917]; Svensk Kemisk Tidskrift 1917, S. 15.

¹⁰⁸) Hägglund: Kap. 1⁵⁸.

¹⁰⁹) Höning u. Fuchs: Kap. 4¹⁰⁰.

¹¹⁰) Melander: Teknisk Tidskrift afd. för kemi och bergv. 1918, Nr. 10, 11, 12 (Ref. C. 1919, I, 863); Diss. Lund 1919: Meddelande från Svensk Pappersmassekontoret, Stockholm 1921.

führung der Kalischmelze in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre, also unter Ausschluß des Luftsauerstoffs einerseits die Oxydation des Brenzcatechins zu Oxalsäure zurückgedrängt, anderseits in Gegenwart von katalytisch wirkendem Eisen¹¹¹) die CO₂-Abspaltung aus Protocatechusäure unter Bildung von Brenzcatechin bedeutend gefördert wird. Im ersten Falle waren z. B. die Ausbeuten an reiner wasserfreier Protocatechusäure 12,2%, an reinem wasserfreien Brenzcatechin 1% und an Oxalsäure 0,3%, im andern Falle wurden 21,17% Brenzcatechin erhalten, dagegen keine Protocatechusäure und keine Oxalsäure, während eine in gewöhnlicher Atmosphäre im Nickeltiegel ausgeführte Schmelze 19,10% Protocatechusäure, 2,90% Brenzcatechin und 15,90% Oxalsäure ergeben hatte. Durch Kalischmelze von reiner Protocatechusäure konnten diese Ergebnisse bestätigt werden.

Ergänzend ist hier noch hinzuzufügen, daß die von Höning und Fuchs angegebenen Ausbeuten an Protocatechusäure bei einer Schmelztemperatur von 270—300° 13—19% betragen. Melander fand bei der Alkalischmelze von Ligninsulfosäure Vanillinsäure und konnte neben den gewöhnlichen Spaltprodukten zum ersten Male Malonsäure nachweisen¹¹¹). Auf gleichem Wege wurde von Fischer und Tropsch als ersten Adipinsäure aufgefunden¹¹²).

Durch schwach reduzierende Agentien wird Lignin nicht verändert; es war daher die Anwendung so energisch wirkender Mittel wie Zinkstaubdestillation oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor notwendig, um durch Reduktion einen Abbau des Ligninmoleküls zu erreichen. Des ersten Mittels bediente sich Karrer¹¹³). Als er ein inniges Gemisch von Lignin und der doppelten Menge Zinkstaub unter einem Druck von 2 mm einmal bei schwacher Rotglut, ein andermal bei höherer Temperatur der Destillation unterwarf, erhielt er ein dunkel aussehendes Öl, welches er in sieben Fraktionen auffing. Mit den einzelnen Fraktionen wurden sodann Bestimmungen von C und H, von Methoxyl- und anderem Sauerstoff, sowie vom Molekulargewicht vorgenommen. Aus einer Fraktion konnte in sehr geringer Ausbeute ein Kohlenwasserstoff isoliert werden, dem etwa die Formel (C₆H₅)_x zukommt. Eine gleichzeitig mit diesem Stoff auskristallisierte Verbindung konnte infolge der zu geringen Menge nicht rein erhalten und deshalb auch nicht identifiziert werden. Die mittleren Molekulargewichte der erwähnten Fraktionen stimmten in der Größenordnung mit denen der von Willstätter und Kalb erhaltenen Kohlenwasserstoffe überein. Die genannten Autoren¹¹⁴) berichten über ihre Abbauversuche des Lignins durch Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor folgendes: Nach mehreren, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen — die Temperatur wurde unter gleichzeitiger Anwendung von Druck allmählich über den Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure hinaus gesteigert — war „das Endprodukt der Reaktion ein Kohlenwasserstoffgemisch, das sich in einen flüssigen, in Aceton leicht löslichen Teil und einen festen, in Aceton schwerlöslichen Teil trennen ließ. Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches nähert sich einem Mittelwert, welcher der Formel CO_{1,6} entspricht. Die beiden Teile bilden eine zusammenhängende, analoge (nicht homologe) Reihe, deren Eigenschaften an hydroaromatische Kohlenwasserstoffe erinnern.“ Dieselben Stoffe wie hier wurden von den Genannten auf dieselbe Weise aus Kohlehydraten erhalten.

Der oxidative Abbau des Lignins wurde in Angriff genommen mit Hilfe von Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Salpetersäure, Chlordioxyd. Im Gegensatz zu seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber Reduktionsmitteln ist das Lignin der Oxydation so leicht zugänglich, daß dabei stets nur ganz niedrige Spaltungsprodukte entstehen, welche nichts über seine Konstitution besagen. Von F. König¹¹⁵) wurde das Verhalten von Ligninsulfosäure bei Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln geprüft, und er fand, daß ein Teil bis zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wurde, in jedem Falle aber erhielt er Oxalsäure in reichlichen Mengen als Hauptprodukt der Oxydation. Bei einigen seiner Versuche befand sich unter den Spaltprodukten Bernsteinsäure in geringer Menge, bei Oxydation mittels Salpetersäure isolierte er „einen intensiv braunen, stickstoffhaltigen Körper, der zwar nicht einheitlich war und auch nicht kristallisiert erhalten werden konnte, dessen Eigenschaften jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit auf ein Nitrophenol oder einen Nitrophenoläther hinwiesen“. Beim Ozonisieren von Ligninsulf-

¹¹¹) Die Schmelze wird in diesem Falle in einem Eisentiegel vorgenommen.

¹¹²) Derselbe: Svensk Pappers-Tidning 24, 621 [1921].

¹¹³) Fischer u. Tropsch: Abh. Kohle 6, 271—78 [1921].

¹¹⁴) Karrer u. Bodding-Wiger: Helv. chim. Acta VI, 817 [1923].

¹¹⁵) Willstätter u. Kalb: Ber. 55, 2637 [1922].

¹¹⁶) F. König: Cellulosechemie II, 14 u. 113 (1921).

säure resultierte neben wenig Oxalsäure Ameisensäure, ohne daß jedoch der Restkörper wesentlich von dem ursprünglichen verschieden gewesen wäre.

Die Erfahrungen Königs, daß beim oxydativen Abbau des Lignins im wesentlichen nur Oxalsäure als faßbares Spaltprodukt auftritt, wurden von Heuser und Samuelson¹¹⁶) bestätigt, nachdem schon vorher von Heuser in Gemeinschaft mit Roesch und Gunkel, sowie mit Winsvold Versuche in dieser Richtung mit mehr oder weniger Erfolg angestellt worden waren¹¹⁷). Hägglund fand bei der Oxydation des Lignins mittels Kaliumpermanganat geringe Mengen Essigsäure, desgleichen mit Kaliumchlorat-Salpetersäure, sowie mit rauchender Salpetersäure, jedoch keine Oxalsäure. Eine Übersicht über die Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation von Lignin geben in einer jüngst publizierten Arbeit Anderzén und Holmberg¹¹⁸). Danach wurde von Johansson 1918 (nicht veröffentlicht) bei Erhitzung eines Ligninsulfosäurepräparates mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd Malonsäure erhalten, während Klasen¹¹⁹) fand, daß nach Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lignin bei gewöhnlicher Temperatur während 45 Tagen nur Oxydation einer Aldehydgruppe zu Carboxyl und einer Methylgruppe zu Carbonyl eingetreten war. Die Verfasser der erwähnten Arbeit wiesen neben Kohlendioxyd Ameisensäure, Essig-, Oxal-, Malon- und Bernsteinäure nach und zeigten, daß letztere auch bei der Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation von Vanillin entsteht.

Meist ganz anderer Natur als die aus den bisher beschriebenen Abbauversuchen von Lignin resultierenden Produkte sind diejenigen, welche durch Druckoxydation dieses Stoffes von Fr. Fischer, H. Schrader und Mitarbeitern gewonnen wurden. Die Genannten bedienten sich zu ihren Versuchen einer für diesen Zweck eigens konstruierten, interessanten Apparatur¹²⁰) und gelangten auf Grund der Versuchsergebnisse zu einer bemerkenswerten Auffassung über die Entstehung der Kohle aus Lignin, wovon im letzten Kapitel ausführlich die Rede sein wird. Untersucht wurde in allen Fällen ein von der Firma Th. Goldschmidt nach der Willstätter-Methode bereitetes Lignin, welches bei der Druckoxydation je nach den Versuchsbedingungen vorwiegend Huminsäuren (sechsstündigiges Erhitzen auf 200°) oder niedrigere Produkte aromatischer Natur (vierzigstündigiges Erhitzen auf 300°), und zwar bis auf drei Ausnahmen sämtliche Benzolcarbonsäuren von der Benzöö- bis zur Mellithsäure lieferte¹²¹). Diese Art des Ligninabbaus gestaltete also in sehr schöner Weise die Beobachtung des Vorganges in seinen einzelnen Phasen. So konnten die Verfasser zeigen, „daß die bei der Oxydation zunächst entstehenden Huminsäuren, die in ihrem Molekül jedenfalls Benzolkerne, vielleicht auch noch andere Ringgebilde und ferner wohl auch aliphatische Seitenketten enthalten, bei weiterer Oxydation zu Benzolcarbonsäuren abgebaut werden“. Die Ergebnisse zweier charakteristischer Versuche seien hier mitgeteilt¹²²)¹²³)¹²⁴).

I. Schwach abgebautes Lignin.

Aufrechnung: Aus 25 g Lignin (wasser- und aschehaltig) wurden durch 2–3stündige Druckoxydation bei 200° in Gegenwart von 2½ n.-Sodalösung erhalten:

| | |
|--|-------------------|
| Ungelöstes Lignin | 11 g |
| C als CO ₂ entwichen | 2,1 g |
| Neutrales Öl | 0,15 g |
| Methylalkohol | nicht bestimmt |
| Säuren insgesamt | 0,101 Äquivalente |
| davon mit Dampf flüchtig (hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure) | 0,0185 .. |
| Huminsäuren | 2,4 g |
| Atherlösliche, nicht flüchtige Säuren | 1,05 g |

II. Stark abgebautes Lignin.

Aufrechnung: Aus 1500 g Lignin wurden durch 40stündige Druckoxydation bei 300° in Gegenwart von 2½ n.-Sodalösung erhalten:

| | Aus 100 g gelöstem Lignin entstanden |
|--|--------------------------------------|
| Ungelöster Rückstand | 100 g |
| Insgesamt gebildete Säuren | 7,75 Äquiv. 0,55 Äquiv. |
| Davon wasser dampf flüchtige Säuren | 2,54 „ 0,18 „ |
| Oxalsäure | 2,31 „ 0,16 „ |
| Nicht flüchtige Säuren, aus d. Diff. berechnet | 2,90 „ 0,21 „ |

¹¹⁶) Heuser u. Samuelson: Cellulosechemie III, 78 (1922).

¹¹⁷) Heuser, Roesch u. Gunkel: Cellulosechemie II, 13 (1921); Heuser u. Winsvold: Cellulosechemie II, 113 (1921).

¹¹⁸) Anderzén u. Holmberg: Ber. 56, 2044 (1923).

¹¹⁹) Klasen: Ber. 55, 452 (1922).

¹²⁰) Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 4, 13 (1919).

¹²¹) Dieselben: Abh. Kohle 5, 200–210 (1920) (Ref. C. 1922, IV, 1064).

¹²²) Fischer, Schrader u. Treibs: Abh. Kohle 5, 221–29 (1920) (C. 1922, III, 1185).

| | Aus 100 g gelöstem Lignin entstanden |
|--|--------------------------------------|
| Nicht flüchtige Säuren, durch Ausäthern erhalten | 264 g 18,9 g |
| Davon Mellithsäure | 4,3 g 0,31 g |
| In Wasser lösliche Kalksalze | 59,0 g 4,2 g |
| Säuren aus den in Essigsäure löslichen Kalksalzen | 63,6 g 4,5 g |
| Säuren aus den in der Hitze schwer löslichen Kalksalzen (Benzolpentacarbon-säure) | 66,0 g 4,7 g |
| Durch Ausziehen mit Alkohol erhaltene Säuren (darin unter andern Mellith- und Oxalsäure) | 105 g 7,5 g |

In diesem Zusammenhange ist zu erwähnen, daß nach Untersuchungen von H. Schrader aus Lignin auch durch Autoxydation in Gegenwart von Alkalien Huminsäuren entstehen¹²³), und zwar fand Schrader, daß aus 450 g Willstätter-Lignin — enthaltend 375 g Rein- (d. h. wasser- und aschefreies) Lignin — nach achtmonatigem Durchleiten von Luft 103,5 g Huminsäuren gebildet waren, das sind 28 % des angewandten Reinlignins.

Von Wichtigkeit sind endlich die Resultate des Ligninabbaus durch trockene Destillation, mit dem sich wiederum Fischer und Schrader¹²⁶), sowie Tropsch¹²⁷), ferner Heuser¹²⁸), Hägglund¹²⁹), Erdmann¹³⁰ und Pictet¹³¹) in neuerer Zeit beschäftigt haben, während schon früher Klasen¹³²) Versuche dieser Art angestellt hatte. Naturgemäß stehen die so gewonnenen Abbauprodukte des Lignins auf niedriger Stufe, die höchsten sind Phenole, die Klasen in einer Ausbeute von 15 % erhielt. Heuser und Sköldbrand machen in ihrer oben zitierten Veröffentlichung die folgenden Angaben: „Das Ligninas besteht im wesentlichen aus Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Methan. Bemerkenswert sind der geringe Gehalt an CO₂ und der hohe an CO und CH₄. Lignin liefert wesentlich mehr Kohle und Teer als Fichtenholz, Fichtenholzzellstoff und Baumwollellulose und fast ebensoviel Aceton und Methylalkohol wie Fichtenholz. Der Methylalkohol, der bei der Verkohlung des Holzes entsteht, stammt lediglich aus dem Lignin. Dieses liefert auch Essigsäure, und zwar nur ein Drittel soviel wie Fichtenholz.“ Auch Hägglund, der Versuche über Trockendestillation von Lignin in kleinstem Maßstabe ausführte, fand dabei Essigsäure, ferner 9,6 % stark kreosothaltigen Teers, geringe Mengen Methylalkohol und Aceton und 45 % Kohlerückstand. Fischer und Schrader gewannen durch Versuche, bei denen die Temperatur in etwa 50 Minuten von 270 auf 500° gesteigert wurde, 12–14 % Urteer, 10–15 % Wasser, 57–57,6 % Halbkoks (Kohlerückstand) und 16–19 % Gas. Diese Zahlen stimmen annähernd überein mit denen von Heuser und Sköldbrand, welche 13 % Teer, 15,8 % Wasser und 50,6 % Kohlerückstand erhielten. Letztere fanden weiterhin bei der Zerlegung des Urteers in saure und neutrale Bestandteile 11,2–14,2 % von diesen, 60,7–64,1 % von jenen, indem sie die sauren Bestandteile der ätherischen Urteerlösung teils durch Soda, teils durch Natronlauge entzogen. Die Differenz von etwa 24 % erklärt sich durch starke Verluste infolge der Wasserlöslichkeit von Bestandteilen des Teers. Unter den sauren Anteilen befand sich Vanillin (nicht ganz sicher!). Erdmann gewann aus Lignin, welches in einer größeren Retorte zum Schwelen gebracht wurde, 18,1 % Teer mit einem Kreosotgehalt von 37 %. Im Teer und Schwelwasser zusammen befanden sich, auf Lignin bezogen, 7,6 % Kreosot. Das Schwelwasser gab starke Reaktion auf Brenzatechin.

Tropsch ebenso wie Pictet und Gaulis nahmen die Destillation des Lignins im Vakuum vor. Tropsch gibt folgende Übersicht über die Bestandteile des von ihm zerlegten Ligninteers: Alkaliumlösliches, viscoses Öl 7,5 % (vom angew. Lignin) Bisulfitlösliche Verbindungen 1,9 % Ätherunlösliche „Phenole“ 12,6 % Ätherlösliche „Phenole“ 24,9 % Ätherunlösliche „Carbonsäuren“ 26,2 % Ätherlösliche „Carbonsäuren“ 26,9 %

¹²³) Dieselben: Abh. Kohle 5, 311–18 (1920) (C. 1922, III, 1184).

¹²⁴) Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 5, 322–59 (1920) (C. 1922, III, 1184).

¹²⁵) H. Schrader: Brennstoffchemie 3, 161 u. 181 (1922).

¹²⁶) Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 5, 108 (1920).

¹²⁷) Tropsch: Brennstoffchemie 3, 321 (1922).

¹²⁸) Heuser u. Sköldbrand: Ztschr. f. angew. Chem. 32, 41 (1919).

¹²⁹) Hägglund: Kap. 156.

¹³⁰) Erdmann: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 313 (1921).

¹³¹) Pictet u. Gaulis: Helv. chim. Acta VI, 627 (1923).

¹³²) Klasen: Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 6, Nr. 15 (C. 1919, I, 92).

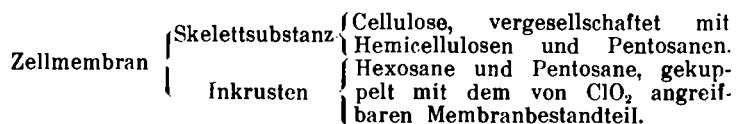
Er betont: „Die im Vakuumteer enthaltenen Phenole und Carbonsäuren stellen bemerkenswerterweise feste Massen dar, die sich wie die Huminsäuren mit dunkler Farbe in Alkali lösen. Die sauren Produkte des Normaldruckteers sind dagegen ölig.“ Pictet und Gaulis destillierten das Lignin bei 25 mm Druck und 350—390° und „erhielten 15 % eines dunkelbraunen Teeres mit grüner Fluoreszenz, 21 % einer wässrigen, sauren Lösung und 52 % an Koks und Asche“. Die ätherische Lösung des Teeres wurde nach Behandlung mit wässrigem Alkali getrocknet und der Äther abgedampft. Die Gewichtsmenge des zurückbleibenden Öles betrug 11 % vom ursprünglichen Teer und 2 % vom Lignin. Nach Behandlung mit Kaliumpermanganat wurde das aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende Öl durch Schwefeldioxyd getrennt in einen in SO₂ unlöslichen und aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Teil (60 %) und einen löslichen, aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehend (40 %). Beide Anteile wurden über Natrium gekocht und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die hierbei erhaltenen Fraktionen stellten die Verfasser mit den auf gleiche Weise aus Steinkohlen gewonnenen in Vergleich und stellten zum Teil Übereinstimmung fest. König¹³³) erhielt durch Vakuumdestillation von Ligninsulfosäure (50 min) neben gasförmigen Produkten ein wässriges Destillat und einen gelben Teer, ohne darin definierbare Verbindungen nachweisen zu können.

Nur wenige Forscher haben es unternommen, aus den Ergebnissen ihrer Arbeiten auf die chemische Natur des Lignins Rückschlüsse zu ziehen. In Kürze sei hier darüber berichtet: Heuser ist geneigt, für das Skelett des Lignins einen Benzolkern mit oxydablen Seitenketten anzunehmen und erinnert an Klasons Hypothese, die den Koniferylaldehyd als aufbauende Verbindung dem Lignin zugrunde legt. Höning und Fuchs schließen aus der Zähigkeit, mit der die Ligninsulfosäure die SO₂-Gruppe festhält, daß hier eine aromatische Sulfosäure vorliegt, aus der Ausbeute an Protocatechusäure, daß das Kohlenstoffskelett dieser aromatischen Säure am Aufbau der Ligninsulfosäure besonderen Anteil hat. Fischer und Tropsch äußern sich dazu wie folgt: „Für die Konstitutionsaufklärung des Lignins wird diesem Befund (der Gewinnung mehr oder weniger großer Mengen von Protocatechusäure) bisher keine allzu große Bedeutung beigelegt, um so mehr, als auch bei der Kalischmelze von Cellulose geringe Mengen Protocatechusäure gebildet werden.“ Jedoch ziehen die Autoren auf Grund der Versuchsergebnisse bei der Destillation, Druckoxydation und Einwirkung von Salpetersäure auf Lignin an anderer Stelle den Schluß, daß das Lignin aromatische Kerne enthalten müsse. Karrer enthält sich eines Urteils über diese Frage, indem er in seiner gemeinschaftlich mit Bodding-Wiger verfaßten Arbeit schreibt: „Zu der in letzter Zeit viel erörterten Frage, ob Lignin aromatischer oder aliphatischer Natur sei, beabsichtigen wir nicht Stellung zu nehmen; solange die Einheitlichkeit des Lignins nicht feststeht, ist die Fragestellung in dieser Form vielleicht überhaupt nicht erlaubt. A. Pictet äußert sich in einer soeben erschienenen interessanten Arbeit in gleichem Sinne.“ Dagegen fassen Willstätter und Kalb auf Grund ihrer vergleichenden Reduktion von Lignin und Kohlehydraten ihr Urteil kurz in folgenden Worten zusammen: „Als Ergebnis der Arbeit läßt sich folgern, daß das gleichartige Verhalten von Lignin und Kohlehydraten mit einem nahen konstitutionellen Zusammenhang dieser Stoffe wohl vereinbar ist und sogar entschieden für ihn spricht.“ Die gleiche Ansicht vertritt auch E. Schmidt¹³⁴), dessen Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Lignins zwar noch nicht in der Öffentlichkeit vorliegen, jedoch wahrscheinlich in allernächster Zeit erwartet werden dürfen. Für einen aliphatischen Charakter des Lignins treten weiterhin ein: Jonass¹³⁵), Legeler¹³⁶ und Marcusson¹³⁷).

Kapitel 6.

Bevor wir im einzelnen auf die Darlegung der Konstitutionstheorien eingehen, möge hier eine Betrachtung über die Meinungen bezüglich des Pentosangehaltes des Lignins Platz finden. Aus der Gesamtheit des über diesen Punkt vorliegenden Materials scheint mir hervorzugehen, daß die Methode, nach der das untersuchte Lignin dargestellt wurde, im wesentlichen maßgebend ist bei der Entscheidung der Frage, ob das Lignin Pentosane enthält oder nicht. Die

experimentellen Belege für die Ansicht von E. Schmidt¹³⁸) sind kurz die folgenden: Beim Behandeln eines durch konzentrierte Säuren, z. B. 41%ige Salzsäure vom leicht ablösbar Pentosan befreiten Lignins mit Chlordioxyd und Natriumsulfit wird ein wasserlösliches Pentosan gewonnen, welches durch Säuren leicht in Furfurol umgewandelt werden kann. — Erst nach Entfernung des sogenannten aromatischen Kopfes durch die Chlordioxydbehandlung ist demnach die Trennung der „inkrustierenden Pentosane“ vom Lignin möglich. Die Konstitutionstheorie Schmidts wird durch das folgende, von ihm angegebene Schema deutlich gemacht:



Er selbst sagt dazu in der zitierten Arbeit: „Die nach diesem Verfahren“ — Chlordioxydaufschluß — „isolierten Inkrusten werden durch siedenden Alkohol in alkoholunlösliche, pentosanhaltige Polysaccharide und einen alkohollöslichen Anteil zerlegt, der den von Chlordioxyd angreifbaren Inkrustenbestandteil darstellt, und der die Hydrolyse des nach dem Verfahren von R. Willstätter, L. Zechmeister und L. Kalb bereiteten Lignins verhindert.“ Gegen diese Auffassung macht Heuser¹³⁹) energisch Front in folgenden Ausführungen: „Schmidt glaubt 68,8 % Polysaccharide durch Zerlegen des bei der Chlordioxydbehandlung erhaltenen Lignins (mittels Alkoholextraktion) erhalten zu haben. Es fehlt indessen noch jeder analytische Beweis, daß es sich hier um Polysaccharide handelt. Aber auch, wenn dieser Beweis, der in Aussicht gestellt wird, erbracht sein sollte, so bleiben erhebliche Unklarheiten bestehen; denn es ist nicht einzusehen, warum das eigentliche Lignin (der nach Schmidt polysaccharidfreie Anteil = 31 %) die Hydrolyse des Polysaccharidanteils verhindern soll. Nach Willstätters Methode mit überkonzentrierter Salzsäure erhält man 28—30 % Lignin. Man kann es durch mehrmalige Behandlung mit überkonzentrierter Salzsäure frei von Cellulose und anderen Kohlehydraten gewinnen. Etwa dann noch zurückgehaltenes Pentosan kann man durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure völlig entfernen. Würden nun etwa 60 % dieses Lignins aus Kohlehydraten bestehen, so hätten diese doch bei den vielen Untersuchungen, die man mit dem Lignin angestellt hat, bisher schon irgendwann einmal zum Vorschein kommen müssen.“ — Auch gegen Hägglund¹⁴⁰ und Kürschners¹⁴¹, welche durch ihre Untersuchungen bewiesen zu haben glauben, daß der Teil der Pentosane, der auch nach mehrstündiger Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure oder mit Alkalien im Lignin verbleibt, mit diesem chemisch verbunden sei, wendet sich Heuser: „Daß nun dieser letzte, schwer entfernbare Rest von Pentosan mit dem Lignin chemisch verbunden sei, nur, weil er der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte Widerstand leistet, scheint mir doch sehr fraglich.“ Vor allem, meint Heuser, spreche dagegen, daß die Werte für den Pentosangehalt des Lignins schwankend sind, so daß man den letzten, schwer zu entfernenden Rest eher als Verunreinigung des Lignins ansprechen sollte. Hägglund¹⁴²) verteidigt seine Anschauung in einer Erwiderung auf die Angriffe von Heuser, in der er unter anderm sagt: „Eine chemische Bindung braucht nicht unbedingt so fest zu sein, daß sie jedem Angriff auf die Dauer widersteht.“ Dies gibt Heuser Veranlassung zu vermuten, daß Hägglund offenbar gar keine chemische Verbindung aus Lignin und Pentosan in jedem Falle als vorliegend ansieht, sondern nur die Bindungsart zwischen beiden Komponenten als eine solche chemischer Natur aufgefaßt wissen will, „etwa wie der Aschegehalt einer Cellulose oder Hydrocellulose auf eine chemische, hier salzartige Bindung von NaOH oder dergleichen an diese Stoffe zurückgeführt werden kann oder in anderer ähnlicher Weise.“

Der Versuch, eine Konstitutionsformel für das Lignin aufzustellen, ist nur von wenigen Forschern gemacht worden. In erster Linie waren es Croß und Bevan, sowie Klason, welche, den entgegenstehenden Schwierigkeiten zum Trotz, dem Lignin hypothetische Formeln erteilten, die durch ihre Versuchsergebnisse gestützt wurden und auch nicht ohne Anerkennung blieben. Eine Zusammenstellung der Ligninformeln und -theorien, soweit sie bis 1911 bekannt waren, gibt Schwalbe in seinem Werk „Die Chemie der

¹³³) König: C. 1921, III, 1410.

¹³⁴) E. Schmidt: Ber. 56, 23 [1923].

¹³⁵) Jonass: Z. f. ang. Ch. 34, 289 [1920].

¹³⁶) Legeler: Diss., Charlottenburg 1920.

¹³⁷) Marcusson: Z. f. ang. Ch. 34, 497; 35, 165; 36, 42.

¹³⁸) E. Schmidt: Ber. 56, 23—81 [1923].

¹³⁹) E. Heuser: Ber. 56, 907—909 [1923].

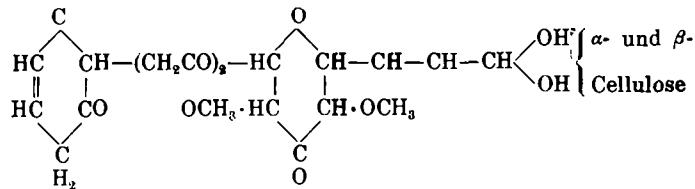
¹⁴⁰) E. Hägglund: Cellulosechemie IV, 73 (1923).

¹⁴¹) Kürschners: Höning-Festschrift, Dresden u. Leipzig 1923. Verlag Theodor Steinkopff. S. 36—42.

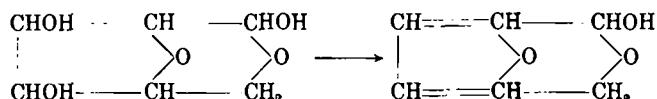
¹⁴²) Hägglund u. Heuser: Cellulosechemie IV, 84 (1923).

Cellulose¹⁴³), die neueren Arbeiten (bis 1921) sind von W. Fuchs¹⁴⁴ referiert und kritisch beleuchtet worden.

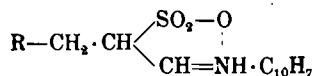
Die älteste, von Croß und Bevan¹⁴⁵ stammende Konstitutionsformel des Lignins wurde von Dorée und Cunningham¹⁴⁶ späteren Untersuchungen zugrundegelegt. Sie stellt einen Komplex dar aus einem Keto-R-Hexenring und einem hydrierten Pyronring mit zwei Methoxylgruppen; die Cellulose soll an diesen Komplex chemisch, und zwar glucosidartig, gebunden sein:



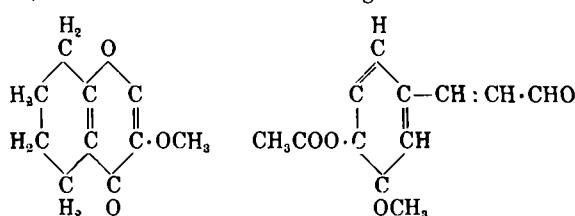
Eigenartig ist die Ansicht von Green¹⁴⁷ welcher annimmt, daß das Lignin aus Cellulose durch Wasseraustritt entstanden sei, so daß sich strukturell die folgende Formulierung ergibt:



Von Klason sind mehrere Theorien bekannt, deren letzte seiner ursprünglichen Ansicht wieder nahekommt, nach der das Lignin durch Kondensation von Koniferyl- und Oxykoniferylalkohol entstanden sei¹⁴⁸. Später nahm Klason an, daß das Lignin auf ein Molekül Koniferylalkohol drei Moleküle monomethylierte Oxallylpyrogallussäure (Syringenin) und sechs Moleküle Oxallylpyrogallussäure enthalte¹⁴⁹. Auf Grund der Tatsache, daß die schweflige Säure teils fest, teils locker an das Lignin der Sulfatblauge gebunden ist, gelangte Klason weiterhin zur Annahme eines Aldehydkomplexes R.CH:CH-CHO im Lignin¹⁵⁰. Die feste Bindung soll danach durch Anlagerung der schwefligen Säure an die Doppelbindung, die locker durch eine solche an die Aldehydgruppe zustandekommen. Mit Hilfe dieser Theorie wurde von Klason auch die Bildung der gelben β -Naphthylaminverbindungen erklärt, die er als innere Ammoniumsalze:



auffaßt. Auch in einer wenig später erschienenen Arbeit¹⁵¹ hielt Klason die Behauptung, daß im Lignin ein Akroleinkomplex vorhanden sei, aufrecht, was in der folgenden, für das α -Lignin aufgestellten Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird:



Hiernach stellt sich das α -Lignin als Verbindung aus einem Chromonkern mit einem acetylierten Koniferylaldehydmolekül dar, während das β - oder Carboxyllignin keine Aldehydgruppe aufweisen soll.

Gegenüber Klasons Ansicht, betreffend die Konstitution der β -Naphthylaminsalze des Lignins stellt S. Hintikka¹⁵² die Möglichkeit der Entstehung einer Art Schiffischen Base HO₃S-R.CH:N.C₁₀H₇ zur Diskussion: Eine solche Verbindung dürfte in salzsäurehaltigem Wasser noch schwerer löslich sein, als Klasons „zyklisches Salz“, wodurch bereits ein gewichtiger Grund in der Beweis

¹⁴³ Schwalbe: Die Chemie d. Cellulose. Berlin 1911, Verlag Gebr. Borntraeger. S. 444 ff.

¹⁴⁴ W. Fuchs: Ber. 54, 484 [1921]; siehe auch: Ztschr. f. angew. Chem. 35, 579 [1922].

¹⁴⁵ Croß u. Bevan: Cellulose (London 1903), S. 137.

¹⁴⁶ Dorée u. Cunningham: J. chem. soc. 103, I, 677 (1913); Ref. C. 1913, II, 246. Vgl. auch: Croß, Bevan u. Beadle: Ber. 26, 2520-33 [1893].

¹⁴⁷ Green: Ztschr. f. Farb- u. Textilchem. 3, 97 [1904].

¹⁴⁸ Klason: Schriften d. Ver. d. Zellst.- u. Papierchem. 1911, II, 2.

¹⁴⁹ Derselbe: Svensk Papperstidning 1916, Nr. 17.

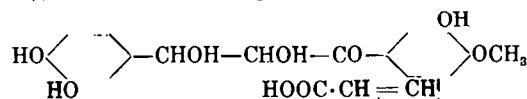
¹⁵⁰ Derselbe: Ber. 53, 706 [1920].

¹⁵¹ Derselbe: Ber. 53, 1884 [1920].

¹⁵² S. Hintikka: Cellulosechemie II, 63 (1921). Teknillinen Aikabolekti, Helsingfors, Finnland Nr. 10, S. 608; Ref. Cellulosechemie II, 139 (1921).

führung Klasons entfalle, daß im Lignin ein Akroleinkomplex enthalten sei.

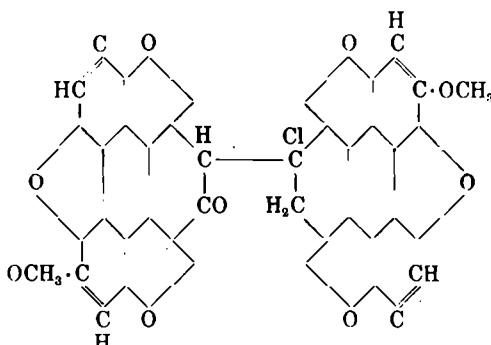
Der Koniferylaldehydhypothese Klasons schließt sich A. C. v. Euler¹⁵³ an, wenngleich sie aus biologischen Gründen die oben angegebene Strukturformel des α -Lignins in der vorliegenden Form ablehnen zu müssen glaubt. Dem β -Lignin, welches keinen Akroleinrest enthält (seine Sulfosäure wird durch β -Naphthylamin nicht gefällt), erteilt sie die folgende Formel:



Die Autorin führt dazu aus: „Hierbei muß jedoch bemerkt werden, daß die empirische Zusammensetzung noch immer als ziemlich unsicher zu betrachten ist, z. B. hinsichtlich der Zahl der Sauerstoffatome.“ Sie weist darauf hin, daß ihre Analyse des β -Lignins zur Annahme von Ketonsäuren desselben Bautypus geführt hat wie in den Koniferengerbsäuren und sagt im Zusammenhang damit: „Es wäre von besonderem Interesse, falls es gelänge, endgültig festzustellen, daß die Gerbsäuren und das Lignin — soweit dieses Carbonsäurenatur besitzt — nicht nur nahe verwandt, wie ich schon lange vermutet hatte, sondern hinsichtlich des Molekülgerüstes sogar wesensgleich sind.“

Von Klason wurde letzthin¹⁵⁴ der Versuch unternommen, vom Vanillin ausgehend die Synthese des α -Lignins zu erreichen. Die Ergebnisse dieses Versuches betrachtet Klason als neue Stütze für seine Hypothese, daß sich Lignin aus Koniferylaldehydmolekülen aufbaue.

In Anlehnung an die Theorie von Jonass und von Marcusson¹⁵⁵, die sich für einen rein aliphatischen Charakter des Lignins ausspricht, sowie auf Grund eigener Untersuchungen über die nach Willstätter und Kalb durch Reduktion des Lignins gewonnenen Kohlenwasserstoffe, nimmt Schrauth¹⁵⁶ an, daß das Lignin seinen Ursprung aus der Kondensation von Furanderivaten herleiten müsse und stellt die folgende Konstitutionsformel auf:



(Zwei Moleküle einer aus drei Furanringen zusammengesetzten Perhydroverbindung haben sich kondensiert. Die sich dabei ergebende Doppelbindung ist durch Salzsäure abgesättigt.) Eine Stütze für diese Ansicht erblickt Schrauth in der Tatsache, daß die von Fischer und Schrader¹⁵⁷ für ein in sehr sorgfältiger Weise nach Willstätters Methode dargestelltes Lignin gefundenen Analysenwerte sehr gut auf die obige Formel passen, wie auch die Analysendaten von Klason und Höning und Spitzer¹⁵⁸ mit den Werten für das Calciumsalz seiner hypothetischen Verbindung: C₄₀H₄₄O₁₁S₂Ca in guter Übereinstimmung stehen. Eine ähnliche Strukturformel wie die angeführte (Ersatz der CH-Gruppen durch Aldehydgruppen) nimmt Schrauth auch für das von Beckmann und Liesche¹⁵⁹ dargestellte Lignin aus Winterroggenstroh an. Ausdrücklich betont er jedoch, daß alle seine Formeln nur für Einzelbausteine der Ligninsubstanz Geltung haben können. Er schließt sich der Ansicht von E. Schmidt an, daß der Hauptanteil des Lignins durch Polysaccharide gebildet werde. In seiner neuesten Veröffentlichung¹⁶⁰ gibt Schrauth eine vergleichende Übersicht zwischen einem von Willstätter und Kalb durch Reduktion von Lignin erhaltenen Kohlenwasserstoff und dem von ihm in Ge-

¹⁵³ A. C. v. Euler: Cellulosechemie II, 128 (1921); III, 1 (1922).

¹⁵⁴ Klason: Höning - Festschrift, S. 15 (1923); Ber. 58, 300 (1923); Ref. Cellulosechemie IV, 43 (1923).

¹⁵⁵ Jonass, Marcusson: Kap. 4 (155), 137.

¹⁵⁶ Schrauth: Ztschr. f. angew. Chem. 36, 149 [1923]. Ref. Cellulosechem. 4, 44 (1923).

¹⁵⁷ Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 5, 108 [1920].

¹⁵⁸ Höning u. Spitzer: Kap. 4 (158).

¹⁵⁹ Beckmann u. Liesche: Kap. 2 (159).

¹⁶⁰ Schrauth: Ztschr. f. angew. Chem. 36, 571 (1923).

meinschaft mit Görig synthetisch aufgebauten Perhydro-9,10-Benzophenanthren, welches am Aufbau der obigen Konstitutionsformel beteiligt ist, wobei sich weitestgehende Übereinstimmung ergibt.

Kapitel 7.

Fischer und Schrader haben, gestützt auf die Ergebnisse ihrer im Mülheimer Kohleforschungsinstitut angestellten Untersuchungen, die Ansicht ausgesprochen, daß die Huminsäuren, und damit auch die Kohle, nicht aus der Cellulose, sondern aus dem Lignin der Pflanzen entstanden seien¹⁶¹⁾. Nach ihrer Theorie wird bei der Vermoderung des Holzes und der Vertorfung der Pflanzenreste die Cellulose unter Mitwirkung von Bakterien verändert: sie verschwindet allmählich unter Bildung von Kohlendioxyd, Wasser und Methan, während das Lignin sich mit wachsendem Alter des Torfes anreichert und nach und nach durch chemische Veränderung in Huminsäuren übergeht. Aus den — in Alkalien löslichen — Huminsäuren entsteht dann durch weitere chemische Umwandlungsprozesse das — in Alkali unlösliche — Humin, welches sich schließlich durch die sogenannte Inkohlung bei gewöhnlicher Temperatur in die Braunkohle und Steinkohle verwandelt. Einen nicht von der Hand zu weisenden Rückhalt findet diese Hypothese durch die folgenden Tatsachen*):

„Cellulose wird durch Bakterien leicht angegriffen, während beim Lignin ähnliche Beobachtungen nicht vorliegen¹⁶²⁾. Die Untersuchung von vermodertem Holz hat ergeben, daß der Ligningehalt dieses Materials gegenüber frischem Holz erheblich zugenommen hat¹⁶³⁾. Auch beim Torf konnte mit zunehmendem Alter eine Anreicherung von Lignin beobachtet werden. Aus Lignin können durch Erhitzen mit Natronlauge auf 180° dunkelbraune Lösungen erhalten werden, die den Lösungen von Huminsäuren in Alkalien völlig gleichen¹⁶⁴⁾. Die Cellulose wird unter gleichen Verhältnissen praktisch nicht angegriffen. Auch der Gehalt der Huminsäuren an Methoxyl, einer Atomgruppierung, die dem Lignin eigentümlich ist und bei der Cellulose fehlt, weist auf die Abstammung der Huminsäuren vom Lignin hin. Durch Druckoxydation von Cellulose, Lignin, Braunkohle und Steinkohle konnte nachgewiesen werden, daß aus Cellulose so gut wie keine Benzolderivate entstehen, während aus Lignin, Braunkohle und Steinkohle Benzolkarbonsäuren, jedoch keine Spur von Furanderivaten gebildet worden waren¹⁶⁵⁾. Die neue Theorie der Entstehung der Kohle steht also mit den beobachteten Tatsachen in völliger Übereinstimmung und führt schließlich dazu, daß die Kohle-Substanz nicht, wie man bisher annahm, den Furanring enthält, sondern daß sie Benzolstruktur besitzt. Mit der Benzolstruktur der Kohle-Substanz ist auch das Verhalten der Kohle bei der trockenen Destillation¹⁶⁶⁾ in Einklang zu bringen, was bei Annahme eines Furanringes nicht möglich ist.“

Die Fischer-Schrader Theorie hat eine große Anzahl Gegner gefunden. Wie aus früher Gesagtem bereits hervorgeht, gehören dazu vor allen Jonass und Marcusson. Während jener der Meinung ist, daß die Gewinnung aromatischer Verbindungen beim Ligninabbau in so geringer Menge, wie sie Fischer und Schrader fanden (nach den Angaben dieser Autoren selbst 3,1 % Benzolkarbonsäuren gegenüber 8,3 % aliphatischen Säuren) nicht beweiskräftig für die aromatische Natur des Lignins sein könne¹⁶⁷⁾, vertritt dieser die Ansicht, daß die Cellulose nicht durch Bakterien aufgezehrt werde, sondern sich vielmehr in Lignin umwandle (Verholzung der Cellulose) und so gleichfalls zur Bildung der Kohle beitrage¹⁶⁸⁾. In ähnlichem Sinne haben sich schon früher Kabisch und Sachs¹⁶⁹⁾, Green¹⁷⁰⁾ und Groß und Bevan¹⁷¹⁾ geäußert.

*161) Fischer u. Schrader: Entstehung u. chem. Struktur d. Kohle. W. Girardet. Essen 1921. Abh. Kohle 5, 543, 559 [1920]; Brennstoffchemie 2, 37 [1921]; 3, 65, 161, 181, 341 [1922]; Abh. Kohle 6, 501, 523 [1921]. Ztschr. f. angew. Chem. 34, 217 [1921]. Die Naturwissensch. 9, 958 [1921].

*162) Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 5, 106—16 [1921]. Fischer u. Tropsch: Ber. 56, 2418 [1923].

*163) Abh. Kohle 6, 173 [1921].

*164) Abh. Kohle 5, 311, 322 [1921].

*165) Abh. Kohle 5, 200 [1920].

*166) Fischer u. Schrader: Abh. Kohle 5, 106—16 [1921].

*167) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289, 373 [1921]; Chem.-Ztg. 42, 437 [1918]; C. 1922, I, 1202.

*168) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 437 [1921]; 35, 165 [1922], Ref. Cellulosechem. III, 112 (1922); Ztschr. f. angew. Chem. 36, 42 [1923], Ref. Cellulosechem. IV, 42 (1923).

*169) Kabisch u. Sachs: Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 6, 17 [1910].

*170) Green: Ztschr. f. Farb.- u. Textilchem. 3, 97 [1904].

*171) Groß u. Bevan: Schwalbe, Die Chemie d. Cellulose 1911, S. 453.

Weiterhin zitiert Marcusson Ausführungen von Keppler¹⁷²⁾, der darauf hingewiesen habe, daß die zugunsten der Ligninhypothese angenommene weitgehende Zersetzung der Cellulose durch Bakterien den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspreche, sowie von Erdmann¹⁷³⁾, der betont habe, daß gegen den Cellulosezerfall die oft völlig erhaltene Holztextur und das mikroskopisch stets nachweisbare Pseudozellengewebe spreche. Eine Stütze für die Behauptung, daß Lignin nicht den einzigen Grundstoff der Kohle bilden, liefern ferner Donath und Lissner¹⁷⁴⁾, indem sie den Nachweis erbrachten, daß unter Mitwirkung von Bakterien auch aus Eiweißstoffen und Cellulose Huminsubstanzen entstehen können. Endlich äußert sich auch Willstätter¹⁷⁵⁾ gelegentlich zu der Frage der Entstehung der Kohle: „Die Kohlen sind im wesentlichen aus den zwei Komponenten des Holzes, der Cellulose und dem Lignin entstanden.“

Erwähnt sei hier noch das Auftreten eines außerhalb der chemischen Forschung stehenden Autors gegen die Fischer-Schrader Theorie, welcher die Ligninabstammung der Kohle als eine geologisch paläontologische Unmöglichkeit bezeichnet. Es ist dies R. Potonié¹⁷⁶⁾, welcher auf Grund geologischer Befunde die Schlüssefolgerung zieht, daß „bei dem gut in allen Übergangsstadien zu beobachtenden Prozeß der Vertorfung und Inkohlung der Pflanzenstoffe die Cellulose wohl sogar die bedeutendere Rolle gespielt hat, während dem Lignin nur in zweiter Linie dabei Bedeutung zukommt“. Eine Erwiderung auf diesen Angriff findet sich in der oben zitierten Veröffentlichung von Fischer und Schrader: „Bemerkungen zur Ligninabstammung der Kohle“¹⁷⁵⁾.

Für die „Ligninhypothese der Kohle“ treten Beckmann und Liesche¹⁷⁷⁾ ein mit der Feststellung, daß viele chemische und biochemische Tatsachen für eine größere Widerstandsfähigkeit des Lignins im Vergleich zur Cellulose, die Ergebnisse der Druckoxydation für eine aromatische Struktur des Lignins sprechen. Ihnen schließen sich H. Pringsheim und W. Fuchs¹⁷⁸⁾ an, welche bei Versuchen „Über den bakteriellen Abbau von Ligninsäuren“ die biologische Resistenz dieser Substanz bestätigen konnten und außerdem fanden, daß die Abbauprodukte des Lignins ärmer an Methoxyl, dagegen kohlenstoffreicher waren als das Ausgangsmaterial, Befunde, die sich „im Sinne der Fischer-Schrader Theorie“ verwertern lassen“.

[A. 7.]

Neuherausgabe von Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie durch die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Von R. J. MEYER.

(Eingeg. 29.12. 1923.)

Der Gedanke, das Tatsachenmaterial der Chemie vollständig und übersichtlich gesammelt und verarbeitet der wissenschaftlichen und technischen Welt zur Verfügung zu stellen, ist alt. Er entsprach bei fortschreitender Entwicklung um so mehr einem dringenden Bedürfnis, je umfassender und unüberschaubarer die Gesamtheit der Einzelkenntnisse wurde. Es hat sich aber immer deutlicher gezeigt, daß die Bewältigung des von Jahrzehnt zu Jahrzehnt mehr und mehr an- schwellenden Stoffes und seine geordnete und einheitliche Behandlung in Sammelwerken die Kräfte eines Einzelnen bei weitem übersteigt, besonders wenn man den berechtigten Anspruch stellt, daß die Berichterstattung den Fortschritten der Wissenschaft in einem nicht allzu großen Abstande folgen soll. Dies trifft auch dann zu, wenn dem Herausgeber ein größerer Stab von Mitarbeitern zur Seite steht, die räumlich voneinander getrennt, mit mehr oder wenigerzureichenden bibliothekarischen Hilfsmitteln ausgerüstet sind und der literarischen Arbeit nur die spärlich bemessenen Mußestunden widmen können, die ihnen ihre Berufstätigkeit läßt. — Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Zentralisierung der literarischen Sammelarbeit.

Dieser Gedanke wurde von der Deutschen Chemischen Gesellschaft zuerst aufgegriffen und verwirklicht, als sie es unternahm, das Handbuch der organischen Chemie von Beilstein herauszugeben

*172) Keppler: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 374 [1921].

*173) Erdmann: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 312 [1921].

*174) Donath u. Lissner: Brennstoffchem. 3, 231 [1922]. C. 1922, IV, 717.

*175) Willstätter: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 374 [1921].

*176) Potonié: Brennstoffchem. 2, 37 [1921].

*177) Beckmann u. Liesche: Biochem. Ztschr. 121, 203 [1921]. Nachschrift. Vgl. auch Klever: Ztschr. f. angew. Chem. 34, 277 [1921].

*178) Pringsheim u. Fuchs: Ber. 56, 2095 [1923].