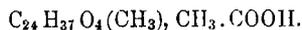
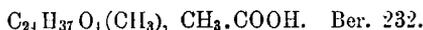


Durch Umkrystallisieren des Esters aus 75-proz. Essigsäure erhält man schöne große Prismen vom Schmp. 87—88° (geringes Sintern bei 85°).

Die Verseifungszahl deutet auf die Verbindung



0.5270 g Sbst. brauchten zur Verseifung 22.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 233. — 0.4534 g Sbst. brauchten zur Verseifung 19.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 233. — 0.5058 g Sbst. brauchten zur Verseifung 21.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 236.



Bei der Durchführung eines großen Teiles der Versuche erfreute ich mich der ausgezeichneten Mitarbeit von Hrn. Dr. H. Volk, mit dem ich die Arbeiten gemeinsam fortsetze. Über die inzwischen neu gewonnenen Ergebnisse hoffen wir demnächst zu berichten.

219. Peter Klason: Über Lignin und Lignin-Reaktionen (II).

(Eingegangen am 18. August 1920.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß das Fichtenholz-Lignin eine Acrolein-Gruppe, R.CH:CH.CHO, enthält, die, an schwellige Säure gebunden, in der Sulfit-Ablauge als die Säure R.CH₂.CH(CHO).SO₂.OH vorhanden ist, welch letztere unter geeigneten Bedingungen mit aromatischen Amibasen ein cyclisches Salz, z. B. R.CH₂.CH $\begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix}$, gibt, das im Gegensatz zu dem normalen Salz eine intensiv dottergelbe Farbe hat. Das cyclische Salz kann nicht bei Anwendung tertiärer Basen, z. B. Pyridin und Chinolin, entstehen. Chlorwasserstoffsäures Chinolin ruft zwar auch in salzsaurer Lösung von Lignosulfonsäure eine Fällung hervor, diese ist aber weiß und geht nicht sekundär in gelb über. Die weiße Fällung, die z. B. ein Naphthylamin-Salz in erster Linie hervorruft, ist demnach das normale Salz der Sulfonsäure, das dann in saurer Lösung durch Ringschließung in das gelbgefärbte cyclische Salz übergeht. Die Ringschließung geschieht bisweilen so leicht in stark salzsaurer Lösung, daß das an die Aldehydgruppe locker gebundene SO₂ nicht erst entfernt zu werden braucht, sondern sie geschieht unter Freimachung von SO₂.

Es gilt nun die Frage nach dem Vorkommen dieser Acrolein-Gruppe innerhalb der ganzen unendlichen Pflanzenwelt zu entschei-

¹⁾ B. 53, 706 [1920].

den. Was zunächst das Holz der Bäume betrifft, so habe ich das Sulfit-Kochen mit dem Holz einiger unserer gewöhnlichsten Baumarten vorgenommen, nämlich Kiefer, Birke, Buche, Eiche, Linde, Erle, Espe und Salweide. Es zeigte sich dabei, daß das Lignin aus sämtlichen Holzarten vollständig herausgelöst werden konnte. Aus den Lösungen konnten cyclische gelbgefärbte β -Naphthylamin-Salze erhalten werden von im wesentlichen demselben Aussehen und denselben Eigenschaften wie von der Fichte und nach derselben, bei der gewöhnlichen Sulfit-Abfallsäure aus Fichtenholz angewandten Methode.

Bei Analyse werden von den betreffenden Naphthylamin-Salzen erhalten in Prozenten:

	N	S
Fichte	2.07 %	5.22 %
Kiefer	1.95 »	5.34 »
Birke	2.40 »	4.84 »
Eiche	1.82 »	5.02 »
Erle	1.87 »	4.84 »
Salweide	2.04 »	5.43 »
Buche	2.00 »	5.26 »

Die Zusammensetzung ist demnach, was den Stickstoff und den Schwefel betrifft, im wesentlichen dieselbe bei ihnen allen. Wenn auch das Lignin in diesen cyclischen Salzen in allen diesen Holzarten sicherlich nicht identisch ist, so kann man doch vermuten, daß es in ihnen allen nach demselben Typus gebaut ist.

Aber auch in krautartigen Pflanzen wird das Lignin beim Sulfit-Kochen gelöst, und es können aus den Lösungen, soweit ich habe feststellen können, ähnliche gelbe cyclische Arylammoniumsalze erhalten werden. Diese haben jedoch eine wesentlich andere Zusammensetzung, wie bei einer späteren Gelegenheit des näheren gezeigt werden soll.

Man erhält also aus dieser vorläufig allerdings sehr unvollständigen Untersuchung die Auffassung, daß die Lignin-Reaktionen an den genannten Acrolein Komplex gebunden sind, der demnach präliminär als ebenso allgemein vorkommend wie jene angenommen werden kann. Dies gilt vor allem für die phanerogamen Pflanzen.