

Auch hier wäre eine Variante in dem Sinne möglich, daß man die  $\text{CH}_2$ -Gruppe außerhalb des Ringes zwischen diesem und dem Guajacolring verlegt.

Diese Auffassung hätte den Vorteil, daß ein solcher Ring bereits durch Kostanecki und Freudenberg<sup>1)</sup> in ihren klassischen Untersuchungen über Gerbstoffe, speziell das Gambir-Catechin, in Naturstoffen nachgewiesen worden ist, namentlich durch die meisterhafte Synthese des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy- $\alpha, \gamma$ -diphenyl-propans und die Darstellung derselben Verbindung aus dem Gambir-Catechin. Gegen diese Auffassung kann jedoch angeführt werden, daß das Catechin optisch-aktiv und farblos ist. Außerdem wäre schwierig zu verstehen, wie diese Formel verdoppelt werden kann, wenn man nicht einfach annehmen wollte, daß die Moleküle nur fest miteinander assoziiert sind.

Die Frage dürfte nur entschieden werden können durch eine direkte Synthese des Lignins aus dem Coniferylaldehyd; bei Gelegenheit werde ich einen solchen Versuch ausführen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 52. Peter Klason:

### Über das Lignin, wie es im Holz selbst vorkommt.

(Eingegangen am 24. Dezember 1921.)

Nach einer Untersuchung von Fagerlind und mir<sup>2)</sup> lassen sich durch eine lange Reihe von Auskochungen von Fichtenholz alternierend mit Wasser und Alkohol etwa 12 % vom Gewicht des Holzes herauslösen. Bei diesen Operationen hatten wir das Lösungsmittel schwach mit Essigsäure angesäuert, vor allem um die Einwirkung von Alkali aus dem Glas zu verhindern. Prof. S. Schmidt-Nielsen hat mir jedoch mitgeteilt, daß nach seinen Versuchen der Lösungsvorgang hier in der Hauptsache ein Invertierungsprozeß ist. Fagerlind und ich hatten damals, außer Kohlehydraten, zu etwa 2 % vom Gewicht des Holzes ein Harz erhalten. Nachdem aus diesem die Coniferenharze durch Petroläther entfernt waren, konnte es in einen in Chloroform löslichen Teil und einen in Alkohol und Eisessig löslichen Teil zer-

Der letztere machte etwa 1 % vom Gewicht des Holzes aus. Die Elementaranalyse der im Vakuum bei 50° getrockneten Substanz hatte  $\text{C} = 59.97\%$  und  $\text{H} = 5.66\%$  ergeben.

<sup>1)</sup> B. 53, 1416 [1920].

<sup>2)</sup> Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker, Heft 2.

Glücklicherweise hatte ich die Substanz noch aufbewahrt. Sie zeigte noch dieselbe Zusammensetzung (60.02% C, 5.42% H), war aber nicht wasserfrei, wie damals angenommen wurde. Sie fängt nämlich schon bei 50° an zu sintern, was die Abgabe des Wassers verhindert hat. Erst bei etwa 130° wird sie vollständig wasserfrei. Die berechnete Zusammensetzung ist dann: C = 63.94%, H = 5.74%. Das Mol.-Gew. war von uns zu 362 bestimmt worden, welche Zahl nunmehr wegen des Wassergehaltes auf etwa 380 erhöht werden muß. Vermutlich besteht dieses Lignin wie dasjenige des Holzes zu  $\frac{2}{3}$  aus  $\alpha$ -Lignin und zu  $\frac{1}{3}$  aus  $\beta$ -Lignin. Die berechnete Zusammensetzung des Lignins im Holz ist nach meiner Mitteilung I.<sup>1)</sup> C = 63.91%, H = 5.17%; mit diesen Zahlen stimmt das Lignin von Fagerlind und mir vollständig überein. Nach einem Verseifungsversuch war ein Teil des Acetylkomplexes in dem Lignin bei der Darstellung abgespalten worden, was aber die Zusammensetzung nur sehr wenig ändert. Dieses Lignin gibt nun die prachtvollsten Ligninreaktionen. Als es mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid erwärmt wurde, reagierten, wie sich berechnen ließ, etwa 65% des Lignins mit der Base, d. h. die ganze Menge des darin enthaltenen  $\alpha$ -Lignins. Weniger gut gelang die Sulfit-Kochung damit. Beim Erwärmen auf 100° sinterte die Masse, was die Lösung verhinderte. Stets konnte jedoch soviel in die Ablauge übergeführt werden, daß sich aus dieser das gelbe  $\beta$ -Naphthylamin-Salz ausfällen ließ. Es ist somit offenbar, daß wir hier das  $\alpha$ -Lignin mit unverändertem Acrolein-Komplex, genau wie es im Holz vorkommt, vor uns haben. Dieser Acrolein-Komplex ist vermutlich in Acetalform an die Hemicellulose gebunden und wird frei, sobald letztere in Lösung geht. Das Mol.-Gew. des in dieser Weise erhaltenen Lignins ist nun doppelt so groß, wie das des Coniferylaldehyds. Entweder muß somit beim Entstehen der  $\alpha$ -Lignosulfonsäure beim Sulfitkochen das Lignin bis zum doppelten Mol.-Gew. polymerisiert werden, oder aber wir haben es bei der Säure mit einem Assoziationsphänomen zu tun.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß dieses Lignin ebenso wie die Sulfonsäure optisch-inaktiv ist, wenigstens soweit man dies der Farbe wegen beobachten kann.

---

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920].

---