

es schmolz dann nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 73–74° und gab mit Keto-manoyloxyd vom Schmp. 76–77° keine Schmp.-Depression.

Trioxy-diterpenoxyd: Die beim Erkalten der konz. Benzol-Extrakte aus dem Sägemehl erhaltene, neutrale, kristalline Substanz belief sich auf 8% des Harzes. Sie wurde durch wiederholtes Umlösen aus Essigester und schließlich aus verd. Methanol gereinigt, wobei etwa 10–12-maliges Umkrystallisieren nötig war, bevor die Substanz mit dem konstanten Schmp. 208–209° erhalten werden konnte.

0.1541, 0.1451, 0.1073, 0.1435 g Sbst.: 0.4033, 0.3802, 0.2804, 0.3755 g CO₂, 0.1332, 0.1258, 0.0926, 0.1247 g H₂O. — 0.0570, 0.0129 g Sbst. in 0.5774, 0.1906 g Campher (Rast): $\Delta^t = 12.0^{\circ}$, 7.9° .

C₂₀H₃₂O₄. Ber. C 71.37, H 9.59, Mol.-Gew. 336.

Gef. „ 71.38, 71.46, 71.27, 71.37, „ 9.68, 9.71, 9.66, 9.72, „ 329, 343.

$[\alpha]_D^{23} = -0.25^{\circ} \times 100/4.0 \times 0.5 = -12.5^{\circ}$ (4-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Bestimmung der Oxygruppen (Zerewitinoff): 0.2402 g Sbst.: 50.95 ccm CH₄ bei Normal-Temp. und -Druck.

C₂₀H₃₂O₄. Ber. für 3(OH) 15.2. gef. 16.2.

Acetylierung: Die Substanz wurde 10 Stdn. mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in Xylol-Lösung unter Rückfluß erhitzt. 0.7060 g des acetylierten Produktes erforderten 10.1 ccm einer 0.5-n. alkohol. KOH-Lösung zur Verseifung; ber. für C₂₀H₂₈O(O.CO.CH₃)₃ 10.0 ccm 0.5-n. KOH.

Katalytische Hydrierung: 1.35 g Sbst. absorbierten in Alkohol und Essigester unter Verwendung von Platinoxid 90 ccm Wasserstoff, die 1 Doppelbindung äquivalent sind. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Essigester und Methanol schmolz das Dihydro-Derivat bei 211° und verhielt sich gegen die üblichen Reagenzien wie eine gesättigte Substanz.

229. Hermann Pauly: Scheidung von Lignin-Komponenten. (Mitarbeitet von Arthur Foulon¹⁾, Otto Hansen²⁾, Otto Haberstroh³⁾, Heinrich Bailom⁴⁾ und Joseph Sextl⁵⁾.)

[Aus d. Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Eine vor nicht langer Zeit erschienene Arbeit von Leo Marion über „Lignine aus Getreidestroh, Isolierung und Fraktionierung aus Hafer- und Weizenstroh“⁶⁾ veranlaßt mich, schon jetzt über die Ergebnisse zur Scheidung von Lignin-Bestandteilen aus Winter-Roggenstroh und im Anschluß daran von solchen aus Hölzern zu berichten. Marion behandelt mit Alkohol-Benzol entfettetes und mit Wasser behandeltes Haferstroh mit Glykol-methyläther, der 0.1% konz. HCl enthält⁷⁾. Er zieht dann das Roh-Lignin mit 3-proz. Natronlauge aus und erhält ein durch Alkohol in zwei nach seiner Ansicht nicht einheitliche Fraktionen von verschiedenem Methoxyl-Gehalt trennbares Gemisch. Mit Hilfe von Äther, Äthylacetat, Aceton und Methanol gewinnt er 5 Fraktionen. Der Rückstand löst sich nur

¹⁾ Dissertat. Würzburg, 1921.

²⁾ Dissertat. Würzburg, 1923.

³⁾ Dissertat. Würzburg, 1924.

⁴⁾ Dissertat. Würzburg, 1930.

⁵⁾ Dissertat. Würzburg, 1933.

⁶⁾ C. 1932, II 722.

⁷⁾ Fuchs u. Daur, C. 1931, I 3109.

in dem ursprünglichen Lösungs-Gemisch. Mit Ausnahme der äther-löslichen Fraktion sollen die aus Haferstroh erhaltenen Lignine Verbindungen mit Lösungsmitteln sein.

Die Befunde von Marion stimmen insofern mit meinen eigenen überein, als auch ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Sextl festgestellt habe, daß ebenso im Winter-Roggenstroh ein aus mindestens 5, vielleicht 7 oder noch mehr Ligninen bestehendes Gemisch vorliegt. Nur glaube ich, daß das von mir eingeschlagene Verfahren zur Trennung derselben sich einer systematischeren Methode bedient und daher zu reineren Substanzen führt. Es muß ja bei der Aufarbeitung eines solchen Stoff-Gemisches eine Art von analytischem Gang angewandt werden, wie es etwa bei der Trennung der Elemente üblich ist, und wobei die besonderen Löslichkeits-Verhältnisse zu berücksichtigen sind. Das Verfahren von Marion enthält nach meinen Erfahrungen an Stroharten zwei grundsätzliche Fehler in der Methode, nämlich erstens, daß es sich zur „Entfettung“ des üblichen Alkohol-Benzol-Gemisches bedient, und zweitens, daß es unmittelbar darauf ein hydrolytisch wirkendes, organisches Lösungsmittel anwendet. Letzteres mag, sofern ein solches Lösungsmittel milde genug arbeitet, bei Hölzern schließlich zur Not angehen, da diese im allgemeinen kaum erhebliche Mengen Lignin enthalten, das durch indifferente organische Lösungsmittel und durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien ausziehbar wäre, und hier die Verunreinigung der gewonnenen Produkte durch die kleinen Mengen direkt lösbarer Lignine nicht nennenswert ins Gewicht fällt. Beim Stroh dagegen ist nicht allein das alkohol-lösliche Lignin nicht zu vernachlässigen, sondern noch viel weniger die erhebliche, in kaltem Alkali lösliche Menge desselben.

Wir haben festgestellt, daß im Winter-Roggenstroh grundsätzlich 3 Gruppen von Ligninen unterschieden werden müssen und eine gruppenweise präparative Behandlung verlangen, nämlich: 1) eine alkohol-lösliche Gruppe, 2) eine infolge von leicht erfolgender Verseifung alkali-löslich werdende Gruppe, 3) eine unter Mitwirkung hydrolytisch wirkender Mineralsäure durch organische Lösungsmittel ausziehbare, schwer ablösbare Gruppe.

In einheimischen Hölzern ist fast nur die letztere enthalten⁸⁾. In den Gruppen 2 und 3 werden bei den Lösungs-Verfahren Lignine und ligninartige Anteile in Freiheit gesetzt, die mit ähnlichen Löslichkeits-Verhältnissen ausgestattet sind, wie diejenigen, die man durch direkten Auszug mit Alkohol gewinnt, die aber durch ihre übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich von ihnen unterscheidbar sind. Verfährt man also so, daß man zunächst mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch „entfettet“ — wobei das Benzol das Inlöslichwerden der ersten Gruppe, die darin nicht löslich ist, in dubio unvollständig macht — und dann mit einem hydrolytisch wirkenden organischen Lösungsmittel die Gesamtmasse behandelt, so ist die unausbleibliche Folge, daß das die Lignine aller drei obigen Gruppen enthaltende Rohgemisch später durch organische Lösungsmittel nicht mehr sauber trenn-

⁸⁾ Bei den in meinem Laboratorium untersuchten einheimischen Hölzern handelt es sich bei Gruppe 1 und 2 meist um weniger als 1 % vom Holzgewicht. Nur die Ulme machte davon eine Ausnahme. Hier gingen zwischen 5 und 12 % in Alkali hinein, wovon vielleicht $\frac{1}{3}$ auf Lignin kommt. Solche leicht ausziehbare Lignine haben A. Friedrich und seine Mitarbeiter (Monatsh. Chem. 53/54, 989 [1930]) untersucht.

bar ist. Das würde ähnlich, wie wenn man im analytischen Gang der Metall-Trennung mit Ammoniumsulfid anfangen würde, statt erst mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu fällen, eine analytische Schwierigkeit veranlassen. Bei dem Lignin-Gemisch der Gräser wird es schlechthin unmöglich, die wirklichen Fraktionen auseinanderzuklauben. Daher muß eben auch Marion selbst zugeben, daß seine Fraktionen nicht rein gewesen sind.

Der gleiche Fehler haftete dem alten Verfahren von E. Beckmann und seinen Mitarbeitern⁹⁾ an, bei dem die Lösung der Lignine und ihrer Komponenten ausschließlich durch Alkali bei gewöhnlicher und bei höheren Temperaturen bewirkt wird. Hier gelangt die alkohol-lösliche erste Gruppe mit in die Lösung der zweiten Gruppe, wenn man nur vorsichtig kalt verseift, und es geraten die Bestandteile der ersten und der zweiten Gruppe in die Lösung der Bestandteile der dritten Gruppe mit hinein, wenn man sofort mit Alkali bei erhöhter Temperatur behandelt. Auch hier erscheint die Möglichkeit einer nachträglichen Trennung der erhaltenen Stoffe vollkommen ausgeschlossen, auch abgesehen davon, daß man damit rechnen muß, daß das bei hoher Temperatur angewandte Alkali zu starker Verunreinigung durch Zersetzungsprodukte von Polysacchariden führt.

Der im folgenden darzulegende Arbeitsgang besteht aus den Operationen: A. Erschöpfender Auszug mit Methanol; B. Behandlung des ungelösten Rückstandes mit einer 1.5-proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur; C. Behandlung des letzten Rückstandes mit siedender, 0.3 % Schwefelsäure enthaltender 85-proz. Essigsäure¹⁰⁾.

A. Erschöpfender Auszug von Winter-Roggenstroh mit Methanol.

Von den mit reinem Methanol ausziehbaren Stoffen wurden nachgewiesen: Neben kleinerer Menge fettiger Stoffe Cerotinsäure, K- und Mg-Formiat, wasser-lösliches Gummi (vermutlich als Salz vorhanden) und Lignin, das als nativ anzusehen ist und kurz als N-Lignin bezeichnet sei. Nach anderen außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung liegenden geringen Bestandteile wurde nicht gefahndet.

1) Die bisher im Wachs von Getreidefasern nicht nachgewiesene Cerotinsäure fiel teils schon beim Abkühlen der eingeengten Methanol-Lösung aus, teils wurde sie aus dem mit Petroläther gewonnenen Auszug des eingedampften Rückstandes durch ein umständliches Behandlungs-Verfahren mit Methanol gewonnen¹¹⁾. Die rohe Cerotinsäure wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst und durch Schütteln mit möglichst wenig einer 1-proz. Permanganat-Lösung entfärbt. Sie wurde dann wiederholt aus Methanol umkrystallisiert, in ihr Alkalisalz übergeführt und wieder abgeschieden. Nach nochmaligem Umlösen aus Methanol zeigte die Cerotinsäure den richtigen Schmp. 81°

⁹⁾ *Angew. Chem.* **34**, 285 [1921]; *Biochem. Ztschr.* **39**, 491 [1923].

¹⁰⁾ Über alle Methoden, Lignin-Bestandteile durch organische Lösungsmittel unter Hinzuziehung von „Katalysatoren“ auszuziehen, fällt K. Kürschner (*Technol. u. Chem. d. Pap.-Zellst.-Fabr.* **31**, 10 [1934]) ein summarisches abfälliges Urteil, das schon seiner Verallgemeinerung wegen gewagt erscheinen muß. Warum immer ein solcher Vorgang nicht quantitativ verlaufen soll, und warum er einheitlich verlaufen muß, ist nicht zu verstehen. Auch die sich anschließenden, weiteren, kritischen Bemerkungen Kürschners scheinen von gewissen unbewiesenen Prämissen auszugehen. Solange er nicht in der Lage ist, streng sachlich zu beweisen, daß eine Methode mit Fehlern behaftet ist, wird er sie als brauchbar bestehen lassen müssen. Analogie-Schlüsse hinken leicht.

¹¹⁾ vergl. *Dissertat. Sextl* (l. c.).

und gab bei einer Mischprobe mit einem Vergleichs-Präparat (Kahlbaum) keine Depression.

$C_{26}H_{54}O_2$. Ber. C 78.79, H 13.13. Gef. C 79.23, 79.34, H 13.13, 13.18.

Molgew. in Campher nach Rast ber. 396, gef. im Mittel 413. Titration: ber. 14.14, gef. 13.9% KOH.

2) Das Lignin-Gemisch fällt aus, wenn der von Cerotinsäure, Wachsen und Fetten befreite Methanol-Extraktionsrückstand mit dem doppelten Vol. Wasser 3-mal hintereinander digeriert wird. Es bildet nach dem Waschen ein bräunliches Pulver von den Eigenschaften eines Phenols (löslich in Alkali, fällbar durch Kohlendioxyd und sonstige typische Phenol- und Lignin-Reaktionen). Es hat einen Methoxylgehalt von 14.87%. Bei der wiederholten Behandlung mit der 10-fachen Menge Chloroform in der Kälte, dann in der Wärme, läßt sich das rohe Lignin leicht in einen in Chloroform löslichen und einen darin unlöslichen Anteil scheiden, die als N-Lignin A_1 und N-Lignin A_2 unterschieden seien (N = nativ, s. o.).

Trennung, Reinigung und Eigenschaften der beiden N-Lignine.

Eine Gesamtmenge des nach dem Ausziehen des Methanol-Extraktes mit Petroläther und Behandeln mit Wasser erhaltenen rohen Lignins aus 5.3 kg absolut trocknen (= 6 kg luft-trocknen) Strohs wog 68 g. Diese wurden mit 680 g¹²⁾ Chloroform in einer Schale kalt verrieben und 1 Tag damit stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und, nachdem das gleiche Verfahren 5-mal, anfangs mit 300, dann mit 200 g Chloroform wiederholt war, wurde die Substanz trocken und pulverisierbar. Dann wurde 5-mal mit 200 g auf 30° erwärmtem Chloroform angerieben und abgegossen und schließlich mit je 300 g siedendheißem Chloroform in einer Schale 6-mal durchgerührt und ausgezogen¹³⁾. Nach den beschriebenen Manipulationen gingen 34 g N-Lignin A_1 in Lösung, die durch Abdampfen bei mäßigem Druck zurückgewonnen wurden. Der Rückstand von ebenfalls 34 g ist rohes N-Lignin A_2 .

Zur weiteren Scheidung wurde das N-Lignin A_1 fein gepulvert, in 1.8 l Benzol suspendiert, abgesaugt, und dasselbe Verfahren 4-mal mit 1 und dann mit $\frac{1}{2}$ l Benzol wiederholt. Der letzte Auszug enthielt nichts mehr. Der Rückstand wog 20 g. Die vereinigten Lösungen wurden auf 80 ccm eingeeengt und in einer Schale der Verdunstung überlassen. Danach wurde die dicke, rückständige Masse mit Petroläther durchgearbeitet. Dieser löste 8.9 g Wachs und Fett weg. Häufig durchknetet, zuerst mit reinem Petroläther, dann mit Benzin, unter regelmäßigem Dekantieren, wurde der Rückstand fest und pulverig, wog 4 g und erwies sich als ein Rest von N-Lignin A_1 . Endlich wurden die so zusammengewonnenen 24 g desselben staubfein gepulvert und langsam unter Umrühren in 350 ccm Chloroform eingetragen. Hierbei scheidet sich nochmals eine kleine Menge N-Lignin A_2 in Gestalt

¹²⁾ Die Entmischung der Lignine von einander und von den ihnen noch anhaftenden Spuren fett- und wachs-artiger Stoffe gelingt nur, wenn man mindestens die etwa 10-fache Menge Lösungsmittel anwendet.

¹³⁾ Im Soxhlet-Apparat ließ sich das Lignin mit Chloroform schlecht extrahieren, da es selbst nach 16-maligem Ausziehen mit kalten und dann 30° warmem Chloroform bei Siedetemperatur des Lösungsmittels immer wieder zu einer zähflüssigen Masse zusammenfloß, solange es eben unrein war.

unlöslicher Flocken aus, die mit 40 ccm Chloroform durchgearbeitet, körnig werden (5 g). Sie werden mit dem vorher erhaltenen Anteil von A₂ weiterverarbeitet (s. u.).

N-Lignin A₁.

Das Filtrat des so roh geschiedenen Lignins A₁, nunmehr 19 g enthaltend, wurde zur Feinreinigung auf etwa 60 ccm eingeengt und nach dem Abkühlen in 120 ccm Benzol eingerührt. Dabei fiel A₁ als langsam erstarrender Körper in einer Menge von 6.1 g aus. Bei einer zweiten Umfällung blieben noch Spuren dunkler Flocken im Chloroform ungelöst, die Substanz selbst wird heller. Die Umfällung wurde danach noch 3-mal in der gleichen Weise wiederholt, und das nunmehr 5-mal umgefällte N-Lignin A₁ vorsichtig im Toluol-Bade und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.2286 g Stbst.: 0.0001 g Glührückstand = 0.029 % Asche. — 0.0456 g Stbst.: 0.1061 g CO₂, 0.269 g H₂O. — 0.096 g Stbst.: 0.1156 g CO₂, 0.0292 g H₂O. Gef. C 63.51, 63.46, H 6.60, 6.60.

Methoxylzahl: 0.1433 g Stbst.: 0.1765 g AgJ. — 0.1427 g Stbst.: 0.1644 g AgJ. Gef. OCH₃ 16.25, 15.97.

Jodadditionszahl¹⁴⁾. 1 g Stbst.: 31.8 ccm n/10-Jod. Gef. Addiert J 40.4 %. Molgew. in Campher nach Rast. 0.0143 g Stbst. in 0.1197 g Campher: Δ = 5.9, 6.0, 6.2; gef. M 809, 796, 784. — 0.0121 g Stbst. in 0.1028 g Campher: Δ = 5.9, 5.4, 6.0. Gef. M 798, 872, 784. M im Mittel 794.

Die dunkelgelbe, pulverige Substanz löst sich glatt und einheitlich in kaltem Chloroform. Bei 100° beginnt sie zu sintern, bei 140° ist sie stark zusammengesunken, und wird gegen 160° flüssig, eine dunkle weiche Masse bildend. Sie ist kaum löslich in Wasser und Äther, löslich in Essigester und Phenol, leicht-löslich in Alkohol, Chloroform und geschmolzenem Campher, spielend leichtlöslich in Aceton. Mit Indol- und Phloroglucin-Salzsäure, ferner mit Anilin- und Benzidin-Acetat liefert sie starke Färbungen, kuppelt mit Diazokörpern, gibt die Pfeiffersche Phenol-Reaktion. Sie ist acetyl-frei und gibt keine Brenzcatechin-Reaktion. Durch Methylierung und Acetylierung wird sie alkali-unlöslich, in letzterem Falle vorübergehend. Eine 0.15-proz. Lösung in Eisessig erwies sich als optisch inaktiv. Röntgenographisch war keine Struktur erkennbar. In verd. Alkali ist das Lignin mit tiefgelber Farbe löslich und wird auch etwas von Sodalösung aufgenommen. Doch fällt es daraus durch überschüssige Kohlensäure aus. p_H = 8–9. Es reduziert weder selbst Fehlingsche Lösung, noch gibt es nach Kochen mit einer 0.3 % H₂SO₄ enthaltenden 85-proz. Essigsäure reduzierenden Zucker ab. Nach 4-maligem je 10-stdg. Erwärmen auf 98° mit einer 4-proz. Nabisulfit-Lösung verloren 0.5117 g nur 0.1087 g an Gewicht¹⁵⁾. In konz.

¹⁴⁾ vergl. Otto Haberstroh, Dissertat. (l. c.) und den letzten Abschnitt dieser Abhandlung.

¹⁵⁾ Diese Schwerangreifbarkeit, die sich bei den weiteren aus Stroh isolierten Ligninen und lignin-artigen Bestandteilen wiederholt, erklärt, warum Stroh durch Sulfit schlecht aufgeschlossen wird. Die Forderung Kürschners (Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart 1925, S. 44), daß ein unverändertes Lignin sich glatt durch Sulfit lösen lassen müsse, ist deswegen eine unzulässige Verallgemeinerung. Hierzu sei darauf hingewiesen, daß doch überhaupt noch gar nicht feststeht, ob die Bindung der sauren schwefligsauren Salze durch den agluconischen oder einen anhängenden polysaccharidischen Teil des Lignins oder auch durch beide vor sich geht. Aus Versuchen von

Schwefelsäure löst sich Lignin A₁ bordeauxrot (im Gegensatz zu Coniferylaldehyd, der sich orange, und zu Coniferin, das sich violett darin löst).

Mit Bezug auf die hier angewandten analytischen Methoden sei allgemein bemerkt, daß vorerst die Frage, ob die Werte absolut richtig sind, zurückgestellt wurde. Es kam ja vorläufig nur darauf an, den Nachweis der zuverlässigen Trennung und Klassifizierung der Stoffe zu erbringen. Deswegen wurde auf der anderen Seite Wert daraufgelegt, mit inöglichst den nämlichen Methoden die verschiedenen erhaltenen Substanzen zu prüfen. Ein Wechsel in jenen muß natürlich sofort die Frage der Zuverlässigkeit für den vorliegenden Fall aufwerfen. Wo es vereinzelt aus Löslichkeits-Gründen nicht anging, blieb nichts anderes übrig, als mit der Methode zu wechseln, z. B. bei Molgewichts-Bestimmungen.

N-Lignin A₂.

Die gesammelten chloroform-unlöslichen Anteile von N-Lignin A₂ aus 68 g rohem Gesamt-Lignin wogen 39 g. Sie wurden in 180 ccm Eisessig aufgenommen und von dunklen, sich nicht lösenden Flocken abfiltriert. Die Lösung wurde mit 35 ccm Chloroform versetzt, nochmals von dem Ausfallenden getrennt, im Vakuum auf 70 ccm eingeengt und mit 650 ccm Methanol und 100 ccm Äther versetzt. Das abgeschiedene Lignin A₂ wog abgesaugt 35.5 g. Es wurde von neuem in 50 ccm Eisessig aufgenommen, die Lösung abermals von geringen Spuren ungelöster dunkler Flocken durch Filtrieren befreit und langsam in 200 g Chloroform eingetragen. Das ausfallende N-Lignin A₂ erstarrt nach kurzer Zeit zu leicht filtrierbaren, lockeren, hellen Flocken. Diese wurden noch 3-mal in entsprechender Weise umgefällt und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 105° analysiert.

0.1858 g Sbst.: 0.0008 g Glührückstand = 0.042 % Asche. — 0.0442 g Sbst.: 0.0957 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.0379 g Sbst.: 0.0820 g CO₂, 0.0197 g H₂O. Gef. C 59.01, 59.05, H 5.82, 5.82. — Methoxylzahl: 0.1436 g Sbst.: 0.1482 g AgJ. — 0.1472 g Sbst.: 0.1552 g AgJ. Gef. OCH₃ 13.62, 13.91. — Jod-Addition. 1 g Sbst.: 17.6 ccm n/10-J-Lösg. Gef. addiert. J 22.35 %.

Die Molgröße des Lignins A₂ konnte nicht nach Rast in Campher, worin es unlöslich ist, bestimmt werden. Sie wurde ebullioskopisch in Eisessig nach Swietoslawski¹⁶⁾ im geschlossenen Apparat ermittelt. 0.3113 g Sbst.: 35.31 g Eisessig: Δ = 0.021°. Auf Nachgabe von 0.4531 g Sbst. weitere Erhöhung: 0.033°. Gef. M = 1273, 1198, Mittel 1235.

Das blaßgelbe Pulver beginnt bei 190° zu sintern, ist aber bei 250° und auch darüber nicht schmelzbar, sondern zersetzt sich, stärker erhitzt, unter Entwicklung eines nach Holzteer riechenden öligen Destillates. N-Lignin A₂ gleicht in seinen allgemeinen phenolischen und lignin-artigen Eigenschaften vollkommen N-Lignin A₁, ist aber in einer Reihe spezieller von ihm verschieden, wie folgende Gegenüberstellung ersehen läßt:

Dr. Bailom (Dissertat., l. c.) geht hervor, daß die Verminderung der Löslichkeit von Fichtenholz in Bisulfit mit der Abnahme der durch wäßrige Hydrolyse was.er-löslich werdenden und verschwindenden kohlenhydrat-artigen Bestandteile direkt Schritt hält. Umgekehrt geht bei der Hydrolyse von Lignin-sulfonsäure mit Säuren in wäßriger, dann in essigsaurer Lösung eine Ablösung von Kohlehydraten immer mit einem Freiwerden von schwefliger Säure einher. Beides spricht für Bindung des Sulfit durch kohlenhydratische Anteile.

¹⁶⁾ C. 1928, I 942.

Schmp.	% C	% H	M.-G.	OCH ₃	J-Addit.	Löslichkeit in					PH
						A.	Ac.	Chf.	Bzl.	Eg.	
A ₁ etwa 160°	63.5	6.6	794	16.1	40.4	ll.	sl.	l.	wl.	l.	8—9
A ₂ unschmelzbar	59.0	5.8	1235	13.8	22.4	ziemll.	wl.	unl.	unl.	l.	8—9

Auch in anderen Lösungsmitteln zeigen sich entsprechende Unterschiede.

3) Formiate. Die nach Entfernung von Cerotinsäure und Ligninen hinterbleibende, wäßrige Mutterlauge wurde im Vakuum zum dicken Sirup eingedampft und schied bei mehrwöchigem Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure Krystalle aus, die nach verdünnendem Anreiben des Sirups mit kleinen Mengen Methanol abgesaugt und auf dem Filter mit wenig Methanol und Äther gewaschen wurden. Das weiße Salz — aus 6 kg luft-trocknem Stroh (11.7% Feuchtigkeit) wurden etwa 10 g erhalten — erwies sich als ein Gemisch von viel Kalium- und wenig Magnesiumformiat und als frei von essigsäuren Salzen. Auch im Filtrat waren keine Acetate vorhanden, dagegen noch Formiate¹⁷⁾.

4) Die Zusammensetzung des zuletzt hinterbleibenden Gummis wurde nur qualitativ durch Hydrolyse annähernd ermittelt. Bei der hydrolytischen Spaltung mit 5-proz. Schwefelsäure wurden aus diesem in Wasser sehr leicht löslichen Gummi etwa 20% eines neuen Lignin-Gemisches gewonnen, das durch wiederholtes Auskochen mit Aceton in eine darin lösliche und eine unlösliche Fraktion getrennt werden konnte (Fraktion I gef. C 63.1, H 6.8, OCH₃ 15.2; Fraktion II gef. C 55.6, H 6.3, OCH₃ 14.7). Wegen ihrer zu geringen Menge — nur 0.1% vom ursprüngl. Strohgewicht — blieben diese kleinen Restanteile ununtersucht.

An Kohlenhydraten konnte in der wäßrigen hydrolysierten Lösung die Anwesenheit einer Uronsäure — Schwalbe und Feldtmann¹⁸⁾ haben Glucuronsäure in der Strohfaser nachgewiesen —, sowie Galaktose erkannt werden.

In dem vorliegenden Abschnitt A dieser Abhandlung werden zwei durch unmitteldbaren Auszug mit einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel erhaltene Lignine geschildert, die nicht für ursprünglich zu halten, keine Veranlassung vorliegt. Doch taucht hier das Problem „Harz“ oder „Lignin“ auf, und daneben das morphologische. Hierzu ist folgendes zu sagen: Man kann sich auf den Standpunkt stellen, auf Grund der Entwicklungs-Geschichte der inkrustierten Faserzelle, daß eine Morphologie des gewachsenen Lignins

¹⁷⁾ Kaliumformiat als solches ist bis jetzt in Pflanzenfasern direkt noch nicht nachgewiesen worden, obwohl bekannt ist, daß freie Ameisensäure in Pflanzenteile verbreitet ist. Dadurch, daß man Stroh nie unmittelbar ausgezogen hat mit indifferenten Lösungsmitteln, sondern stets sofort Alkali-Behandlung zur Lignin-Trennung vornahm, wurde die Ameisensäure immer in Begleitung von Essigsäure gefunden, und es blieb die Form, in der sie ursprünglich vorlag, unklar. Ich habe qualitativ nachgewiesen, daß Formiate auch aus anderen Pflanzenfasern direkt ausgezogen werden können. Der Umstand, daß die Ameisensäure als Salz zirkuliert, legt den Gedanken nahe, daß sie bei der Mineral-Aufnahme aus dem Boden eine Rolle spielt, wozu sie als starke, wasserlösliche Salze bildende Säure besonders geeignet erscheint. Es ist auch darauf hinzuweisen, daß K-Formiat nach einer Beobachtung von Lieben die Eigenschaft besitzt, Aldehyde zu kondensieren. Vielleicht spielt es außerdem bei der Synthese in der Pflanze eine Rolle.

Weiteres Formiat findet man, wenn man den mit Alkohol ausgezogenen Stroh-Rückstand mit lauwarmem Wasser auszieht. In diesem Falle liegt hauptsächlich das Calciumsalz vor. Aber man findet mehr löslichen Kalk, als der vorhandenen Ameisensäure entspricht, auch ist noch lediglich in Wasser lösliches Kaliumsalz vorhanden. Die Eigenschaften des Eindampfrückstandes erwecken den Eindruck, als wenn Salze von Uron- oder Gummisäuren vorliegen. Eine nähere Untersuchung dieser vom Thema abliegenden Frage unterblieb.

¹⁸⁾ B. 58, 1534 [1925].

von dem Bau der zuvor gebildeten, aus Cellulose bestehenden Zelle mitbedingt und abhängig ist, und eine spezifische Morphologie des Lignins nur in soweit in Frage kommt, als vielleicht lignin-artige Stoffe unabhängig von der Zelle sich vorfinden. Der organisch-präparativ arbeitende Chemiker muß sich, wenn er den Umfang des Lignin-Gebietes abgrenzen will, zunächst die Frage vorlegen, ob die aufgefundenen einzelnen Teile nach chemischen und physikalischen Gesichtspunkten zusammengehörig sind oder nicht — solange nicht erwiesen ist, daß einer dieser Stoffe sich an einer Stelle befindet, die mit der inkrustierten Faser nichts zu tun hat.

Es ist unverkennbar, daß die beiden beschriebenen methanol-löslichen Lignine in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den in den folgenden Abschnitten zu beschreibenden, durch milde Verseifung und durch vorsichtige Hydrolyse in siedender starker Essigsäure erhaltenen lignin-artigen Stoffen durchaus ähnlich sind, und daß eine Zurechnung zur Klasse der eigentlichen Lignine solange nicht abgelehnt werden kann¹⁹⁾, als ihre Morphologiefrage nicht geklärt ist.

B. Auszug des Strohrückstandes mit 1.5-proz. Natronlauge.

Die Weiterverarbeitung des mit Methanol erschöpfend ausgezogenen Stroh, das auch an den sonst Lignine gut lösende Eisessig nichts mehr abgab, auf Lignine geschah durch die übliche Extraktion mit 1.5-proz. Natronlauge. Bei der Abscheidung und Trennung des hierbei auftretenden Gemisches von „Lignin“ und „Xylan“ erwies es sich als zweckmäßig, sie nicht so herbeizuführen, daß man mit Beckmann und Liesche (l. c.) den alkalischen Auszug mit Alkohol versetzte und dann ansäuerte, sondern daß man erst das Lignin-Xylan-Gemisch durch Säure-Zugabe im Ganzen ausfällte, und erst dann trennte, wodurch eine bequemere Untersuchung der wasser-löslichen, vorhandenen Stoffe ermöglicht wurde. Dies bedingt allerdings ein etwas schwierigeres Abfiltrieren des schleimigen Niederschlages, wobei zu anfang lange spitze Kolierbeutel beste Dienste taten. Dann wurde auf breiter Nutsche äußerst langsam abgeseugt.

a) Saures, wäßriges Filtrat. In diesem fand sich noch Ameisensäure, die ursprünglich, wie erwähnt (s. Anmerk. S. 1183), als Ca-Salz im Stroh verblieben und natürlich ins Na-Salz übergegangen und aus diesem frei geworden war. Ihre Gesamtmenge wurde zu rd. 1.2% vom Trockengewicht des Stroh gefunden. Infolge der verseifenden Wirkung des Alkalis tritt neben Ameisensäure Essigsäure auf in einer Menge von 1.3%, ebenso berechnet. Endlich scheint in der wäßrigen Lösung noch ein Pentosan enthalten zu sein. Jedenfalls wurde nach erfolgter wäßriger Hydrolyse mit 2-proz. Schwefelsäure darin das Vorhandensein von Xylose mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts an Methylpentose und zwar in einer Menge von 2.8% auf ursprüngliches trocknes Gesamtstroh berechnet, festgestellt.

Bei der Einwirkung von 1.5-proz. Natronlauge in der Kälte auf das methanol-extrahierte Stroh verbrauchte letzteres zur Fällung seiner Erdalkalien und zur Verseifung etwa 4.8% seines Gewichts an Natronlauge. Das wurde bei der Berechnung der Menge Schwefelsäure, die in einem Überschuß von nur 1% (zwecks Schonung der Lignine) zur Ausfällung des Lignin-Xylan-Gemisches angewandt wurde, berücksichtigt. Das Lösen in Alkali und das Fällen mit Säure geschah unter sorgfältigem Luft-Abschluß.

¹⁹⁾ vergl. hierzu A. Friedrich u. Salzberger, Monatsh. Chem. **53/54**, 989 [1930]; s. a. Friedrich, Ztschr. physiol. Chem. **168**, 50 [1827], **176**, 127 [1928].

b) Niederschlag. Lignin-Xylan-Trennung. Der graue, schleimige Niederschlag wurde durch wiederholtes Anreiben mit Wasser, Kolieren, Absaugen und Dialysieren von der Mutterlauge befreit und in sehr dickkleisterigem Zustande mit Methanol angerührt. Dies geschah so oft, bis sich die Masse in eine feine, gelbliche, leicht filtrierbare Suspension verwandelt hatte. Letztere wurde an der Luft leicht klebrig; deshalb wurde sie so rasch als möglich abgesaugt und im Soxhlet-Apparat 4 Tage mit siedendem Methanol ausgezogen.

Der Rückstand von rohem Xylan, der getrocknet einer Menge von 11.6%, auf ursprüngliches trocknes Stroh berechnet, entsprach, ist als nicht frei von Lignin anzusehen, da sein C-Gehalt (gef. 52.9, H 5.0) um 8% zu hoch lag (OCH_3 gef. 3.0%). Bei der Hydrolyse mit 2-proz. Schwefelsäure lieferte das Xylan, entsprechend den bekannten Beobachtungen von Tollens, Häuser und Salkowski, krystallisierbare, durch Osazon und Bromcadmium-Doppelsalz nachweisbare Xylose in einer Menge von etwa 74.5%. Daneben traten auf 0.37% „Lignin“ und 2.2% eines Polysaccharids (beides auf trocknes ursprüngl. Stroh berechnet), dessen Schwerangreifbarkeit schon von den erwähnten Forschern bemerkt worden ist. Dieses Polysaccharid wird durch Kochen mit Säuren kaum angegriffen. Nach eignen Beobachtungen blieb es selbst bei 14-tägiger Einwirkung von 42-proz. Salzsäure, auch unter Zusatz von Chlorzink, unhydrolysiert. Dagegen wird es von Salpetersäure zu Oxalsäure abgebaut. Hydrolylisieren läßt es sich ferner durch die nämliche, 0.3% Schwefelsäure enthaltende 85-proz. Essigsäure, die in dem sich anschließenden Abschnitt C dieser Untersuchung zum Aufschluß der schwerangreifbaren Lignin-Anteile benutzt wird. Nach 10-stdg. Kochung hiermit waren schon 40% des Polysaccharids verzuckert worden. In der Lösung wurde Xylose aufgefunden²⁰⁾.

Aus den, wie oben beschrieben, erhaltenen gereinigten Methanol-Auszügen wurden die Lignine nach Entfernen des größten Teiles des Methanols durch Versetzen mit Wasser abgeschieden. Sie wurden dann noch mit einer 2-proz. Na-Bicarbonat-Lösung und danach gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Ausbeute betrug aus 5300 g (6000 g luft-trockn.) absolut trockenem Stroh 328 g, entspr. 6.2%.

Dieses Roh-Lignin, das der Kürze halber als „Alkali-Lignin“ von den vorher beschriebenen N-Ligninen unterschieden sei, gibt nach einer Angabe von Dr. Feuerstein bei der Oxydation mit Eisessig-Chromsäure 3.5% präparaten-reines Vanillin.

Reinigung und Scheidung der Alkali-Lignine.

32.8 g ($=\frac{1}{10}$ der gewonnenen Menge) wurden zunächst durch Auszug mit siedendem Petroläther und darauf durch Lösen in der 5-fachen Menge absol. Alkohol von allenfalls noch vorhandenen Spuren Fett und anhaftendem Xylan gereinigt. 32.5 g des so verbleibenden, fein gepulverten und getrockneten Lignin-Gemisches wurden zur Scheidung mit 350 g Chloroform in einer geschlossenen Flasche bei 15° 2 Tage stehen gelassen; dann wurde die Lösung abgesaugt. Das wurde 10-mal erst mit 250 g, dann mit 150 g Chloroform wiederholt, und endlich wurde noch 4-mal mit 150 g CHCl_3 ausgekocht.

²⁰⁾ Die Kochung wurde nicht fortgesetzt, um noch die Möglichkeit eines Nachweises allenfalls entstandenen Zuckers zu haben. Denn die Essigsäure-Schwefelsäure-Mischung wirkt stark zerstörend auf Monosaccharide ein. So fand Dr. Hansen in meinem Laboratorium, daß eine 1.5% Schwefelsäure enthaltende Essigsäure nach 30-stdg. Kochung zerstört von Xylose 97%, von Arabinose 86%, von Mannose 79%, von Glucose 70%.

Diese umständliche Maßnahme war notwendig, weil schon bei geringem Erwärmen ein Zusammenschmelzen des Materials stattfindet, solange nicht durch eine vorsichtige Entmischung der leichtlösliche Anteil größtenteils fortgeschafft ist. Aus den gesammelten und auf etwa 90 ccm eingeeengten Auszügen wurde erst eine kleine Vorfällung durch Zugabe von 7 ccm Benzol gemacht, und nach deren Beseitigung das gesamte gelöste Lignin durch Einlaufenlassen der Chloroform-Lösung in 35 ccm Benzol abgeschieden. Von den bräunlichen, abgesetzten Flocken dekantierte man die Flüssigkeit und entfernte das noch anhaftende Chloroform durch wiederholte Zugabe von Benzol und Abgießen, worauf die Substanz filtrierbar wurde und auf dem Filter in Gestalt eines blassen Pulvers hinterblieb (7.7 g). Diese chloroform-lösliche Fraktion sei bezeichnet als

Alkali-Lignin B₁.

Zur Feinreinigung wurde die letztgenannte Menge in 10 ccm Chloroform aufgenommen und nach einer durch 1 ccm Benzol bewirkten Vorfällung mit Benzol ganz ausgefällt. Nach 3-maliger Wiederholung des gleichen Reinigungs-Verfahrens bildete das Produkt ein lockeres, blaßgelbes Pulver.

Es wurde zur Analyse sehr vorsichtig im Vakuum und im Toluolbade getrocknet. 0.2028 g Sbst.: 0.0001 g Glührückstand = 0.028% Asche. — 0.0566 g Sbst.: 0.1304 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 0.0578 g Sbst.: 0.1328 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 0.2270 g AgJ. — 0.1429 g Sbst.: 0.2303 g AgJ. Gef. C 62.84, 62.67, H 5.97, 6.20, OCH₃ 20.80, 21.27. — 1 g Sbst.: 18.1 ccm *n*₁₀-Jodlösung. Gef. addiert J 22.97%. — Molgew. nach Rast in Campher. 0.0120 g Sbst. in 0.1093 g Campher, 0.0105 g Sbst. in 0.1191 g Campher. Gef. M 618, 636, 611; 580, 588, 588, 618. Im Mittel 606.

Alkali-Lignin B₁ beginnt in trockenem Zustande bei 102° zu sintern und ist bei 120° zu einem dunkelgelben, dicken Öl geschmolzen. Es ist unlöslich in Äther, Benzol und nur spurenweise löslich in kochendem Wasser; es löst sich wenig in Essigester, glatt dagegen in Aceton, Chloroform, Eisessig, Phenol, geschmolzenem Campher, es wird von Alkoholen sehr leicht aufgenommen. Mit Indol- und Phloroglucin-Salzsäure, Anilin-, Benzidin-Salzen und Diazosalzen usw. gibt es die bekannten Färbungen der Lignine; ferner gibt es die Pfeiffersche Reaktion.

Eine 0.65-proz. Lösung in Eisessig gab keine Drehung des polarisierten Lichtes zu erkennen. Das Röntgen-Diagramm ließ auf keine krystallinische Struktur schließen.

In wäßrigen, verd. Alkalien und in verd. Ammoniak löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe und fällt daraus kolloid durch Kohlensäure. $p_H = 8-9$.

Alkali-Lignin B₂.

Die gesammelten, in Chloroform unlöslichen Rückstände von B₂ in Menge von 24.3 g wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, vom Ungelösten getrennt und durch Zusatz von 5 ccm Chloroform geringfügig wieder ausgefällt. Nach Beseitigung der Vorfällung wurde die Gesamtmenge durch 25 ccm Chloroform zur Abscheidung gebracht. Durch mehrmaliges Übergießen der ausgeschiedenen Flocken erst mit Chloroform, dann mit Äther und Dekantieren wurden anhaftender Eisessig und Chloroform möglichst weg-gewaschen. Nunmehr ließen sich die Flocken, ohne auf der Nutsche zu verkleben, absaugen. Nach 5-maliger Wiederholung des gesamten beschrie-

benen Reinigungs-Verfahrens wurde die B₂-Fraktion in Gestalt eines schwach rosa-grauen, lockeren Pulvers erhalten.

Es wurde zur Analyse im Vakuum im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Aschengehalt war 0.028%. — 0.0616 g Sbst.: 0.1390 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.0565 g Sbst.: 0.1271 g CO₂, 0.0277 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 0.1978 g AgJ. — 0.1462 g Sbst.: 0.1902 g AgJ. — Jodadditionszahl: 1 g Sbst.: 17.4 ccm n₁₀-Jodlösung. — Gef. C 61.54, 61.36, H 5.67, 5.49, OCH₃ 17.8, 17.2, J 22.08. — Molgew. ebullioskopisch nach Swietoslawski in Eisessig. 0.2589 g Sbst.: 34.52 g Eisessig: Δ = 0.016. Auf Nachgabe von 0.7769 g Sbst. weitere Erhöhung von 0.048°. Gef. M.-G. 1439, 1440.

Alkali-Lignin gleicht in seinen allgemeinen Eigenschaften als Lignin und Phenol den bisher beschriebenen Ligninen vollständig. Alkali-Lignin B₂ sintert nur geringfügig gegen 190° und schmilzt auch später nicht. Bei höherer Temperatur gibt es ein holzteer-ähnliches Destillat. Es löst sich in schwacher Alkalilauge mit citronengelber Farbe und fällt durch CO₂ daraus in fast farblosen Flocken. Nach dem Kochen mit 0.3% H₂SO₄ enthaltender 85-proz. Essigsäure spaltet es keinen reduzierenden Zucker ab; es gibt auch keine Furol-Reaktion. Bei 98° wurde die Substanz von 4-proz. Natriumbisulfit-Lösung nach 4-maligem je 10-stdg. Erwärmen nur zu 16.5% gelöst. PH ~ 8–9.

Von Alkali-Lignin B₁ ist B₂ durch folgende Merkmale unterschieden:

Schmp.	% C	% H	M.-G.	OCH ₃	J-Addit.	Löslichkeit in				
						A.	Ac.	Chlf.	Bzl.	Eg.
B ₁ etwa 120°	62.8	6.0	606	21.0	23.0	l. l.	l.	l.	unl.	l.
B ₂ unschmelzbar	61.5	5.6	1440	17.5	22.1	l.	z. l.	unl.	unl.	l.

Die Unterschiede zwischen B₁ und B₂ sind, abgesehen vom Molgewicht und von den Schmelzerscheinungen, im allgemeinen weniger auffallend, als diejenigen zwischen den N-Ligninen A₁ und A₂.

Die beiden, durch Alkali-Einwirkung in der Kälte gewinnbaren Lignine sind nicht selbst als eigentliche, primäre Lignine zu betrachten, weil sie ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erst der vorangehenden Einwirkung von Alkali auf die Strohfasern verdanken. Man könnte annehmen, daß sie ursprünglich in Form ihrer Acetylverbindungen vorgelegen hätten, da ja bei der Verseifung, über die nach den oben beschriebenen Befunden kein Zweifel herrschen kann, Essigsäure frei geworden ist. Allein es wäre nicht zu verstehen, warum ein Acetyl-lignin sich so grundsätzlich in seinen Löslichkeits-Verhältnissen von dem entacetylierten Lignin unterscheiden müßte, und es, gleich diesem, nicht durch organische Lösungsmittel herauszuholen wäre. Ich stehe unter dem Eindruck, daß ursprünglich ein Acetyl-xylan mit den aromatischen Lignin-Anteilen verestert war, und sehe mich in dieser Annahme in Einklang mit der für andere ähnliche Fälle heute geltenden Auffassung²¹⁾. Es ist auch nicht gut denkbar, daß ursprünglich die beiden, sicher nicht carboxylierten „Alkali-Lignine“ unter einander gebunden waren und so von Anfang an nur ein einziges Lignin gebildet hätten. Hier würde nur äther-artige Bindung in Betracht kommen können. Eine solche wird aber bekanntlich durch schwaches, kaltes Alkali nicht gelöst. Übrigens erscheinen auch alle in dieser Abhandlung beschriebenen Lignin-

²¹⁾ Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926, S. 289. Pringsheim, Die Polysaccharide, Berlin 1931, S. 123.

Bestandteile nicht acetyliert, auch wenn sie in konz. Essigsäure, wie weiter unten beschrieben, gewonnen waren. Auf der andern Seite haben neuerdings E. Schmidt und Mitarbeiter²²⁾ festgestellt, daß die durch Chlordioxyd von aromatischen Anteilen befreite „Skelettsubstanz“ des Lignins bei Hölzern wenigstens acetyliert ist.

Nach der Methanol- und der Alkali-Extraktion sind bislang 4 verschiedene aromatische Lignine und Lignin-Anteile als wichtigere Bestandteile der Roggen-Strohfasern zutage getreten, nämlich 2 native Lignine A₁ und A₂ und 2 Alkali-Lignine B₁ und B₂ mit den mittleren Molgewichten und den durchschnittlichen Methoxyl- und Jod-Additions-Werten:

Molgew. 795 und 1235 bzw. 606 und 1440, OCH₃ 13.76 und 16.17 bzw. 21.0 und 17.5%, J 40.4 und 22.4 bzw. 23.0 und 22.1%.

Das seinerzeit von E. Beckmann und Liesche²³⁾ gewonnene Alkali-Lignin des Roggenstrohs war ein untrennbares Gemisch dieser vier Substanzen.

C. Einwirkung von hydrolysierendem Essigsäure-Gemisch auf Stroh- und Holzfasern.

Nach dem Auszug mit Methanol und dann mit kalter 1.5-proz. Natronlauge hat das Stroh im ganzen 28.4% seines Gewichts eingebüßt. Ein Vergleich mit dem von anderer Seite aufgestellten Gesamtgehalt an „Lignin“ des Strohs von 19–22% zeigt, daß noch rund $\frac{2}{3}$ desselben in schwer lösbarer Bindung darin verblieben sein müssen. Wie oben ausgeführt, befindet sich bei den Hölzern fast die ganze Menge des Lignins in diesem Zustande, und es soll bei der weiteren Besprechung die Aufarbeitung des Stroh-Lignin-Rückstandes zugleich mit derjenigen von 5 einheimischen, für die Untersuchung besonders geeignet erscheinenden Hölzern, nämlich denen der Fichte, der Kiefer, des Ahorns, der Linde und der Weißbuche, dargestellt werden. Man wird erkennen, daß hierbei eine merkwürdige Gleichartigkeit einiger Erscheinungen zutage tritt, die darauf schließen läßt, daß die zum Anschluß verwendete Methode als eine für die Erforschung des Lignin-Gebietes wertvolle angesehen werden darf. Ich kann beanspruchen, als erster ein organisches Lösungsmittel unter Mitwirkung einer geringen Menge Mineralsäure als Katalysator benutzt zu haben. In dem österreichischen Patent 83306 vom Jahre 1917 habe ich bereits vor 17 Jahren ein Verfahren beschrieben, welches ermöglicht, die das Lignin zusammensetzenden Stoffe durch siedende 85-proz. Essigsäure oder Ameisensäure sogar wie quantitativ von der Cellulose zu trennen und in Lösung zu bringen. Infolge der relativ niedrigen Siedepunkte (85-proz. Essigsäure siedet bei 106°) besteht eine gewisse Sicherheit, die phenolischen Hydrolysen-Produkte in möglichst wenig veränderter Form zu erhalten. Hierbei wird das Xylan — allerdings unter teilweiser Zersetzung der Monosen, besonders der Pentosen — allmählich vollständig verzuckert, was bei anderen Verfahren wohl nicht immer der Fall ist.

Die Einzelheiten des Prozesses haben Dr. A. Foulon, Dr. O. Hansen, Dr. H. Bailom und Dr. J. SEXTL untersucht. Es ergab sich, daß mit einer 0.3% H₂SO₄ enthaltenden 85-proz. Essigsäure eine genügend schnelle und trotz 25–30-stdg., natürlich vorsichtiger Kochung verhältnismäßig saubere

²²⁾ Cellulose-Chem. **13**, 129 [1932].

²³⁾ l. c.

Trennung der phenolischen von den saccharidischen Anteilen der Faser erfolgt²⁴⁾.

Die gewonnenen Stoffe sind analytisch zunächst dadurch von den nativen Ligninen deutlich unterschieden, daß sie einen teilweise merklich geringeren Gehalt an Methoxyl aufweisen, als diese²⁵⁾. Dies ist namentlich bei der Fichte der Fall. Da Parallelversuche an Guajacol und Pyrogallol-dimethyläther, von denen sich die phenolischen Lignin-Anteile großenteils abzuleiten scheinen, ergaben, daß Kochen mit 85-proz. Essigsäure unter Zusatz von 0.3% Schwefelsäure oder 0.1% Salzsäure nicht im geringsten Methoxyl ablöst²⁶⁾, so ist anzunehmen, daß Methoxyl-Verlust jedenfalls an den aromatischen Ringen sich nicht vollzieht. Bemerkenswert ist ferner, daß die Ausbeuten an diesen Spaltstoffen z. T. merklich kleiner sind, als man für „Lignine“ nach dem sog. Willstätter-Verfahren findet. So ergab wiederum besonders die Fichte nur 17.5—19 statt 29% an solchen. Woher kann dieser Unterschied rühren? Schon jetzt läßt sich deutlich erkennen, daß in der Wirkungsweise von 42-proz. wäßriger Salzsäure und der Spuren Mineralsäure enthaltenden starken Essigsäure ein grundsätzlicher

²⁴⁾ An Stelle von 0.3-proz. Schwefelsäure kann man mit gleicher Wirkung eine 0.1-proz. Salzsäure benutzen, obwohl erstere vorzuziehen ist. Friedrich (l. c.), der ohne mein in Fachschriften erwärmtes Verfahren vom Jahre 1917 anzuführen, mit einem 3 Vol.-Proz. Salzsäure enthaltenden Eisessig auf dem Wasserbade nur 1 Stde. Holzmasse erwärmte, hat im Interesse gut aussehender Präparate den Auflösungsprozeß schon kurz nach seinem Beginn unterbrochen. Solche Maßnahmen bergen nach meinen Erfahrungen die Gefahr des Auftretens von Zwischenstufen in sich. Außerdem scheint mir der Wert eines Verfahrens gerade im Lignin-Gebiet nicht so sehr darin zu bestehen, daß es nur Produkte von gutem Aussehen, — einem doch sehr äußerlichen Kennzeichen — liefert, sondern daß es einen möglichst quantitativen Verlauf des Aufschlusses, wenigstens vom präparativen Standpunkte aus, herbeiführt. Dazu ist aber hier eine Mindesttemperatur von 100° (bei 15—20° genügen selbst 2 Jahre nicht) und eine Anzahl Stunden nötig. Es ist doch wohl bei jedem chemischen Prozeß so, daß wenn man einen Prozeß zu Ende führen will, die Lösungen zum Schluß meist nicht mehr so sauber aussehen, wie zu Anfang, und daß eine mühsamere Reinigung der Reaktionsprodukte damit verknüpft ist. Kein geschulter Chemiker wird sich aber dadurch abhalten lassen, eine Reaktion zu vervollständigen. Daß mein Verfahren eine besonders mühsame Reinigung der erhaltenen Produkte nachher verlangt, will ich nicht abstreiten. Ich glaube aber, daß mir diese einigermaßen gelungen ist, sonst würden, wie erwähnt, nicht gewisse gleichartige Erscheinungen in den Eigenschaften der dargestellten Stoffe aufgetreten sein. Ob das bei unvollständigem Aufschluß der Fall gewesen wäre, habe ich guten Grund zu bezweifeln.

Bei diesem Anlaß kann ich nicht umhin, auf unbegründete Folgerungen Friedrichs hinzuweisen. Aus dem Umstande, daß eine phenolische Substanz, wie die Lignine und ihre Hydrolysate es sind, Eisenchlorid-Reaktion geben, darf man nicht auf das Vorliegen von Enol schließen, und ebensowenig, wenn ein nicht zuverlässig von Resten beigemengter organischer Säuren befreiter Stoff kleine Mengen Phenylhydrazin festhält, auf Hydrazon-Bildung und damit und mit der Eisen-Reaktion auf Tautomerie und Dimerisation!

²⁵⁾ Kürschner (l. c.) sieht in „Humifikation“, d. h. Dunkelfärbung der „Lignine“ eine mögliche Ursache einer analytischen Methoxyl-Verminderung. Da die nach meinem Verfahren hergestellten lignin-artigen Stoffe sich soweit von anhaftenden Huminstoffen befreien lassen, daß sie zwar meist eine deutliche, wenn auch schwache Eigenfarbe besitzen, aber nicht huminartig gefärbt sind, so ist diese Möglichkeit hier ausgeschlossen.

²⁶⁾ Wesentlich größere Konzentrationen an Chlorwasserstoff können dagegen zu einer langsamen Methoxyl-Ablösung führen.

Gegensatz besteht. Während erstere die Eigenschaften hat, Cellulose quantitativ zu verzuckern, verschwinden nach Versuchen von Dr. A. Foulon von bestem, gebleichtem Zellstoff selbst nach 40-stdg. Kochen mit meinem Reagens nur 2%²⁷⁾. Umgekehrt greift, wie schon erörtert, letztere widerstandsfähige Pentosane an, gegen die Willstätters Lösung machtlos sein kann. Wenn daher das Verfahren nach Willstätter etwa 10% mehr an sog. Lignin liefert, so liegt dringender Verdacht einer unvollständigen Lösung von noch anhaftenden Polysacchariden vor.

Nomenklatur: Die Ergebnisse neuerer Forschungen, namentlich von R. Schmidt und seinen Mitarbeitern über den von ihnen als „Skelettsubstanz“ bezeichneten Anteil verholzter Materie, ferner die Tatsache, daß die in dieser enthaltene Cellulose nach Versuchen von Freudenberg, Zocher und Dürr²⁸⁾ erst dann von Schweitzer-Lösung aufgenommen wird, wenn eine Behandlung der Faser mit kalter Natronlauge und ein Kochen mit wäßriger Säure vorausgegangen sind, geben der von mehreren Forschern vertretenen Auffassung, daß in dem schwer aufschließbaren „Ur-lignin“ der phenolische Anteil, Cellulose und acetyliertes Pentosan, verestert bzw. veräthert untereinander vorliegen, eine bemerkenswerte Wahrscheinlichkeit.

Als „natives (N-)Lignin“ wird man alsdann streng genommen nur das gesamte Gebilde bezeichnen dürfen, und es ist zweifellos umso bedenklicher, die nach verschiedenen Verfahren aus den schwer aufschließbaren Ligninen erhaltenen Bestandteile schlechthin als „Lignin“ zu bezeichnen, als sich immer wieder ergibt, daß je nach Art des Verfahrens „Lignine“ von anderen Eigenschaften erhalten werden.

Ich ziehe deswegen vor, die nach meinem Verfahren erhältlichen Produkte phenolischen Charakters mit einem unterscheidenden Namen zu belegen und bezeichne sie mit dem von Powell und Whittaker³⁾ zuerst benutzten kurzen Wort „Lignole“. Die genannten haben darunter allerdings eine allen Ligninen zugrundeliegende gemeinsame Stammsubstanz verstanden. Da aber, wie auch aus dieser Arbeit hervorgeht, dieser Begriff vollkommen wirklichkeitswidrig ist, so steht nichts im Wege, die Bezeichnung in einem veränderten Sinne zu benutzen, nämlich dem, daß darunter die von Polysacchariden völlig abgelösten phenolischen Bestandteile schwer aufschließbarer Lignine verstanden werden. Der Name schließt eine zu erfüllende Forderung in sich, die zu beweisen ist. Hier, wo es sich nur um eine vorläufige Untersuchung handelt, ist dieser Beweis nur dadurch erbracht, daß es nicht möglich ist, das Vorliegen von saccharidischen Bestandteilen noch nachzuweisen.

Man könnte vielleicht daran denken, auch die „Alkali-Lignine“ als „Lignole“ zu bezeichnen. Da sie jedoch einer sehr milden Einwirkung ihre Entstehung verdanken und nur in der besonderen Klasse der Gräser eine wesentliche Rolle zu spielen scheinen, auch in ihren Eigenschaften den nativen Ligninen stark ähneln, so mag im Interesse einer klareren Klassifizierung der Name Alkali-Lignine für die durch kaltes Alkali freiwerdenden ligninartigen Bestandteile beibehalten werden.

²⁷⁾ Eine 20% HCl enthaltende Ameisensäure löst dagegen nach Versuchen von Hrn. G. Lockemann in meinem Laboratorium Cellulose in 4 Stdn. bei 15–20° zu einer viscosen Flüssigkeit.

²⁸⁾ B. 62, 1814 [1929].

Darstellung der Lignole aus Winter-Roggenstroh, Fichte,
Kiefer, Ahorn, Linde und Weißbuche²⁹⁾.

Winter-Roggenstroh war, wie dargelegt, vorher mit Methanol erschöpfend ausgekocht und mit 1.5-proz. Natronlauge vollständig ausgezogen worden. Das Holz der Coniferen wurde zum Zwecke der Öffnung der Spindeln in quer zur Faser gehobeltem Zustande, das der Laubhölzer, wenn möglich in Form von Fournierplatten, direkt in der Schlagkreuzmühle zermahlen. Alle Faserproben wurden durch Sieben durch Drahtnetze von 0.6 mm Maschenweite gleichmäßig zerkleinert und die der Hölzer zuvor mit Benzol, danach mit kalter 2-proz. NaOH oder siedender Essigsäure erschöpfend ausgezogen.

Die Hydrolyse der Fasern mit der 6—8-fachen Menge 0.3% H_2SO_4 enthaltender 85-proz. Essigsäure geschah, nach vorheriger Entfernung der Luft aus den Zellen durch Evakuieren unter dem kalten Lösungsmittel, durch gelindes Siedenlassen. Während die Innentemperatur 106° beträgt, darf die Badtemperatur 115—116° nicht übersteigen, weil infolge örtlicher Überhitzung die an sich schon eintretende Dunkelfärbung sonst stark zunimmt. Deswegen muß darauf geachtet werden, daß dem Bade unter dem Siedegefäß selbst keine Heizquelle unterstellt wird. Bei der Unbeweglichkeit der feinpulverten Fasermasse im Kolben führt das sofort zu örtlicher Überhitzung und Schwarzfärbung. Also Bad rühren! Aus dem gleichen Grunde fand ein andauerndes Umschütteln während des Anwärmens bis zur Erreichung der Siedetemperatur statt. Zur Abhaltung von Luft-Sauerstoff wurde ein indifferentes Gas, z. B. Leuchtgas, durch das Siedegefäß geleitet. Die Kochung ist bei den untersuchten Hölzern nach 25—30 Stdn. beendet, bei dem Winter-Roggenstroh wurde 3-mal hintereinander je 6 Stdn. mit erneutem Lösungsgemisch gekocht. Das ermöglichte eine Feststellung der in Lösung gehenden Kohlenhydrate, die so vor einer längeren, zerstörenden Einwirkung des Lösungsmittels bewahrt bleiben.

Zur Abscheidung des Lignol-Gemisches aus der noch mäßig warm abgessaugten, scharf abgepreßten und mit starker Essigsäure ausgewaschenen Lösung (das hinterbleibende dunkelgefärbte, torfige Material erwies sich stets zu rund 93—99% als aus Cellulose bestehend) wurde sie im luftverdünnten Raum soweit eingengt, daß sie begann dicker zu fließen, und nach dem Abkühlen mit der etwa 3-fachen Menge Wasser langsam verrührt. Die Lignole fielen als dicker, hellgrauer Brei aus. Dieser wurde gut mit Wasser ausgewaschen und dann mit einer 2-proz. Bicarbonat-Lösung von Resten Essigsäure und kleinen Mengen vorhandener saurer Stoffe befreit, getrocknet und zunächst mit kochendem Petroläther gründlich ausgezogen.

In dem von der Lignol-Gewinnung zurückbleibenden, wäßrigen Filtrat befanden sich erhebliche Mengen reduzierender Zucker. Im Falle des Winter-Roggenstrohs bestand die bis zur Trockne eingedampfte Mutterlauge zu 85% aus solchen. Davon waren 26.6% Xylose, 17% Methyl-pentose, 38.5% Mannose + Glucose (>6%) und 2.6% Galaktose. Uronsäuren waren nicht nachweisbar. Während beim Stroh die Menge der freiwerdenden Glucose erheblich war, trat sie bei den untersuchten Hölzern stark zurück. Nach Versuchen von Hrn. Dr. Hansen war Glucose beim Fichtenholz in nur so geringer Menge vorhanden, daß man ihre Entstehung lediglich auf hydrolysierte

²⁹⁾ Einzelheiten in den Dissertationen. Hier sind die Lignole als „Xylogene“ von den nativen und den Alkali-Ligninen unterschieden.

Cellulose zurückzuführen geneigt ist. Hier standen Xylose und Mannose mengenmäßig ganz im Vordergrund.

Scheidung und Reinigung der Lignole C_1 , C_2 und C_3 .

Ein gemeinsames Charakteristikum der aus den bearbeiteten 6 Faserstoffen erhaltenen Lignole ist, daß alle sich in je 3 charakteristisch von einander unterschiedene Fraktionen zerlegen lassen, die als Lignol- C_1 , C_2 und C_3 für jeden Fall bezeichnet seien. Diese zeigen gewisse Analogien unter einander, ohne gruppenweise mit einander übereinzustimmen. Die erste Übereinstimmung besteht darin, daß überall die durch Benzol ausziehbare Fraktion C_1 und danach die durch Chloroform ausziehbare Fraktion C_2 auftritt, während die dritte Fraktion C_3 im allgemeinen nur noch in Eisessig und anderen sie gut lösenden Mitteln, wie Ameisensäure, Propionsäure, gewissen chlorierten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und niederen Fettsäuren, löslich ist, jedoch nicht in Benzol und Chloroform. Alle 3 Fraktionen wurden in ähnlicher Weise, wie das oben für die nativen und die Alkali-Lignine beschrieben ist, unter Bewirkung einer Vorfällung und nachfolgender Ganzfällung mit demjenigen Lösungsmittel, in welchem die leichter lösliche Fraktion löslich ist, mindestens 5-mal umgereinigt. C_1 kann aus seiner Benzol-Lösung nur mit Petroläther gefällt werden. Es schlägt sich dabei leicht ölig nieder und ist nicht immer rasch in den pulverigen Zustand überzuführen. Es hängt dies damit zusammen, daß alle untersuchten Lignole C_1 bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzen. So verflüssigt sich das Lignol C_1 aus Roggenstroh schon bei 90° , nachdem es von 75° ab zu sintern begonnen hat. Auch die entsprechenden Lignole der untersuchten 5 Hölzer schmelzen entsprechend niedrig. Ich sehe aber davon ab, Schmelzpunkte anzugeben. Es könnte leicht der Eindruck erweckt werden, als meinte ich damit physikalische Konstanten. Wenn es auch den Anschein hat, als lägen ziemlich reine Stoffe vor, so ist doch bei unkrystallinen Stoffen eine Schmelzerscheinung nicht als so zuverlässig zu bewerten, wie bei krystallinen. Zersetzungs-Schmelzpunkte, aber bei wesentlich höheren Temperaturen, zeigen im allgemeinen auch die C_2 -Fraktionen. Die Lignole der Klasse C_3 sind hingegen stets unschmelzbar.

Über die sonstigen Eigenschaften der Lignole ist zu bemerken, daß sie sämtlich, im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, auf grund von Bestimmungen nach Freudenberg sich als acetyl- und damit selbstredend als essigsäure-frei erwiesen. Diese wird also im Gegensatz zu anderweitig benutzten andersartigen Lösungsmitteln von den Lignolen nicht aufgenommen. In gut gereinigtem Zustande — das Reinigen ist bei den C_3 -Fraktionen mit besonderer Mühe verbunden — sind sie gleich den beschriebenen „N-Ligninen“ und den „Alkali-Ligninen“ wenig gefärbte, meist creme-farbige, amorphe Pulver, die sich mehr oder weniger gelb in Alkalien lösen. Die C_1 -Fraktionen neigen stellenweise zu einer tiefer gelben Tönung und lösen sich bis zu orange in Alkali. Alle, namentlich die C_1 - und die C_2 -Lignole geben sämtliche Lignin-Farben- und sonstige Reaktionen und erweisen sich in der gleichen Weise als typische Phenol-Abkömmlinge, wie das bei den Ligninen allgemein gefunden worden ist. Auch sind alle optisch inaktiv und geben kein geordnetes Röntgen-Bild. Alle haben $p_H \sim 8-9$.

Man hat geglaubt, die Farbreaktionen der Lignine, wie an dieser Stelle bemerkt sei, wohl auf Verunreinigung der Präparate zurückführen zu müssen, und be-

gleitendem Vanillin, Coniferin u. a. die Schuld daran gegeben. Wenn es nun auch in der Tat richtig ist, daß Vanillin bei unhydrolysiertem rohen Lignin hieran mitbeteiligt ist — bei der Hydrolyse von Fichtenholz mit schwefelsäure-haltiger Essigsäure wurde in meinem Laboratorium etwa 0.2 % vom Holzgewicht Vanillin durch sein Semicarbazon nachgewiesen (es war also vorher in gebundener Form vorhanden³⁰⁾), so kann ich trotzdem obiger Ansicht nicht beitreten. Denn abgesehen davon, daß die Färbungen mit Vanillin, Coniferin, Coniferylaldehyd unverkennbar verschieden sind von denen aller Lignine, die ihrerseits eine auffallende Übereinstimmung darin untereinander zeigen (oben wurde schon auf die Verschiedenheit der Färbungen mit konz. Schwefelsäure hingewiesen), so müßte doch bei den mannigfaltigen Behandlungen, denen gerade die Stroh-faser z. B. hier unterworfen wurde, allmählich das die Färbung veranlassende Nebenprodukt verschwinden, anstatt trotz der sorgfältigen Reindarstellung der einzelnen Fraktionen immer wieder mit erneuter Intensität aufzutreten. Es wäre nicht zu begreifen, wenn derselbe Stoff sich durch alle Phasen der verschiedenartigen Aufarbeitungsprozesse hindurchschleppte.

Die Gemeinsamkeit der Merkmale der Lignole, auf die oben hingewiesen wurde, besteht hauptsächlich darin, daß die Molgewichte der Fraktionen C₂ stets doppelt so groß sind, als die der Fraktionen C₁. Dies zeigt die Durchschnittswerte enthaltende Tabelle I.

Tabelle I.

Faserart	Fraktionen C ₁	Fraktionen C ₂	Zahlen- verhältnis
	M. G.	M. G.	
Winter-Roggenstroh	529	975	1 : 1.9
Fichte	898	1790	1 : 2.0
Kiefer	2743	5539	1 : 2.0
Ahorn	1292	2794	1 : 2.1
Linde	1150	2295	1 : 2.0
Weißbuche	1499	3005	1 : 2.0

Alle Bestimmungen waren nach Rast in Campher nach der Schmelzmethode ausgeführt, in dem sämtliche Fraktionen C₁ und C₂ in der Wärme klar löslich sind. Es wurde hierbei besonders Wert darauf gelegt festzustellen, daß stets die Schmelzmische ebenso rasch wieder erstarrten, wie der angewandte reine Campher³¹⁾.

Die Molgewichte der nicht in Benzol oder Chloroform löslichen Fraktionen der untersuchten 6 Faserarten scheinen sehr hoch zu sein, wie die Ergebnisse einiger ebullioskopischen Bestimmungen nach Swietoslawski anzeigten.

Was bei der obigen Tabelle besonders auffällt, ist die Tatsache der sehr verschiedenartig großen Molgrößen-Paare bei den einzelnen Arten, die den Eindruck erweckt, als lägen jedesmal andere — individuelle — Lignin-Komponenten vor.

Dieser Eindruck tritt auch zutage, wenn wir uns die Werte in Tabelle 2 der prozentischen Zusammensetzung, der Methoxyl- und der Jod-Additionszahlen ansehen (die angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte aus einer Anzahl Bestimmungen).

³⁰⁾ Frei sind davon nur 0.04 % (Pauly, Feuerstein, B. **62**, 298 [1929]).

³¹⁾ vergl. Staudinger, B. **61**, 2579 [1928].

Tabelle 2.

Faserart	C ₁		C ₂		C ₃		C ₁ OCH ₃	C ₂ OCH ₃	C ₃ OCH ₃	C ₁ %J	C ₂ %J	C ₃ %J
	% C	% H	% C	% H	% C	% H						
Stroh ³²⁾	60.4	5.6	62.1	5.7	57.4	5.4	11.3	13.9	10.5	27.0	28.3	27.9
Fichte ..	67.1	5.9	67.9	5.8	57.4	5.5	11.0	11.2	10.4	4.9	5.0	5.4
Kiefer ..	65.4	6.0	66.3	5.8	64.3	5.9	14.4	14.7	13.2	9.2	9.4	11.4
Ahorn ..	63.9	6.7	63.0	5.7	63.2	5.5	18.4	18.5	15.7	27.9	28.3	22.6
Linde ..	63.4	5.9	64.0	6.2	63.6	6.0	18.7	18.8	15.3	32.0	32.2	30.5
Weiß-												
buche.	64.9	5.8	64.7	5.7	62.1	5.4	23.0	22.7	17.1	22.2	21.6	21.3

Es ist bei der Schwierigkeit, die einzelnen Fraktionen zu reinigen, nicht zu erwarten, daß die Gesetzmäßigkeiten überall in demselben eindeutigen Sinne in die Erscheinung treten, aber das ist doch nicht zu verkennen, daß sich im allgemeinen alle Werte einer Faserart meist in einer entsprechenden Höhe bewegen. Das gilt namentlich von denjenigen für die Lignole C₁ und C₂. Die Zahlen für die Lignole C₃ liegen häufig um einige Prozente niedriger. Worin die analytisch zutage tretene nahe Beziehung der Lignole C₁ und C₂ besteht, ob in einer Polymerisation, einer Verätherung zweier Mole C₁ oder einer Kondensation, darüber sich Gedanken zu machen, hieße den sicheren Boden der Versuchs-Ergebnisse verlassen, und sich auf das im Lignin-Gebiet leider schon zu häufig betretene Feld der Phantasie geben.

Eines, scheint mir, beweisen aber die hier mitgeteilten Tatsachen mit aller Deutlichkeit, daß von einem Lignin in der Natur, oder auch nur von einem alle Lignine aufbauenden Grundstoff, nicht die Rede sein kann. Ich kenne keine Tatsache im Lignin-Gebiet, die diesen Schluß auch nur mit einiger Wahrscheinlichkeit zu ziehen erlaubte.

Merkwürdig für sich steht die prozentual meist große Gruppe C₃ der Lignole. Einige Tatsachen sprechen dafür, daß sie nicht, wie man vermuten könnte, Sekundärreaktionen ihre Entstehung verdankt. So hat in meinem Laboratorium Dr. Feuerstein gefunden, daß die Lignole C₁ und C₂ der Fichte 10 und 8% Vanillin, deren Lignol C₃ aber sogut wie gar kein Vanillin bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig gibt. Ferner fällt auf, daß während erstere beim trocknen Erhitzen auf dem Spatel meist guajacol-, eugenol- oder isoeugenol-artige Dämpfe entwickeln, C₃ mehr solche erzeugt, die unverkennbar nach Pyrogallol-dimethyläthern riechen³³⁾. Hier könnten vielleicht trockne Destillationen wertvolle Aufschlüsse geben.

Daß die Lignin-Frage nicht mit so einfachen Vorstellungen, wie sie in den letzten Jahren wiederholt der chemischen Welt aufgetischt worden sind, abgetan ist, wird immer deutlicher, je mehr man in eine vergleichende breitere Untersuchung eintritt. Sicher spielen methylierte Phenole überall eine Rolle, aber wenn man schon das komplizierte Gemisch der bei der trocknen Destillation auftretenden Stoffe, unter denen sich Phenole und Poly-phenole verschiedenster, zum Teil noch unaufgeklärter Art finden, betrachtet, wird man davon abgeschreckt, mit dem Begriff „Lignin“ einfache Vorstellungen zu verbinden. Daß jedenfalls die Phenole der Holzteere nicht aus Cellulose oder Polysacchariden durch trockne Destillation entstehen, davon kann man sich leicht überzeugen, sie stammen wohl sämtlich aus den Ligninen.

³²⁾ Die C₁-Werte für Stroh bedürfen deutlich der Nachprüfung, wie auch aus Tabelle 1 hervorgeht.

³³⁾ vgl. dazu Hillmer, B. **66**, 1600 [1933].

Wenn ich hier noch anführe, daß Dr. Feuerstein in meinem Laboratorium bei schematischer Anwendung eines Chromsäure-Eisessig-Oxydations-Verfahrens auf verschiedene Faserstoffe ziemlich regelmäßig verschiedene, aber für die einzelne Art sich wiederholende Ausbeuten an Vanillin erhalten hat, so stützt auch dieser Befund den je nach Art verschiedenen Aufbau der Lignine. Er erhielt nach seinen mir gemachten Angaben an Vanillin in Prozenten folgende Mengen: aus Winter-Roggenstroh 0.9, aus Jutfaser 0.8, aus Ramiefaser 0.8, aus Hanfschäben 1.0, aus Flachsstäben 1.2, aus Ahornholz 1.4, aus Fichtenholz 1.9, aus Buchenholz 2.7, aus Ulmenholz 3.0, aus Birkenholz 4.3 (wenn vorhydrolysiert mit säurehaltiger Essigsäure 5.8), aus Weißtorf 2.1³⁴⁾. Solche Unterschiede lassen sich nicht aus einem verschiedenen Gehalt an demselben Lignin erklären, denn so groß sind die Unterschiede darin im allgemeinen nicht. Hier kann nur verschiedenartiger Bau angenommen werden. Und damit stehen die sehr verschiedenen großen Jod-Additionszahlen, wie sie bei den einzelnen Arten gleichmäßig erhalten werden, in interessantem Gegensatz. Denn eine Abhängigkeit der Vanillin-Ausbeuten vom ungesättigten Zustand ist nicht erkennbar. Die Jod-Additionszahl der Birke ist z. B. nur halb so groß wie die des Strohs (4.8 gegen 9%), Birke liefert aber rd. 5-mal soviel Vanillin wie Stroh. Wesentlich für die Vanillin-Bildung werden eben lediglich Vanilliden-Gruppen sein.

Hier noch ein Wort zu der Ansicht Freudenberg's und seiner Mitarbeiter³⁵⁾, daß sich Piperonylreste im Lignin fänden. Bei den Oxydations-Versuchen Dr. Feuerstein's³⁶⁾ von Fichten-Lignin-sulfonsäure, die von ihm in Laboratorien der Technik in größerem Maßstabe ausgeführt wurden, und wobei das in Mengen von mehreren hundert Gramm dargestellte Vanillin durch Destillation und Krystallisation gereinigt wurde, ergaben sich niemals Anzeichen für vorhandenes Piperonal. Bei der von den oben Genannten aufgefundenen Menge von 1.2% Formaldehyd aus Fichtenholz-Lignin hätte Piperonal in einer Menge von bis 6% entstehen können. Solche und selbst kleinere Quantitäten können bei Großversuchen der Aufmerksamkeit nicht entgehen, zumal die Ausbeute an Vanillin aus Fichten-Lignin nur etwa das Doppelte erreichen könnte. Piperonyliden-Reste dürften also im Lignin jedenfalls nicht vorhanden sein.

Es bleibt noch zu erörtern, ob die drei Lignol-Gruppen der untersuchten Faserstoffe drei ursprünglich vorhandenen „nativen Ligninen“ jedesmal entsprechen oder nicht. Es wäre ja möglich, daß sie ursprünglich unter einander veräthert gewesen wären (Veresterung kommt wegen der Größe der erwähnten P_H -Werte nicht in Frage), eine Annahme, die man leicht machen könnte angesichts des Umstandes, daß die C_1 -Lignole das doppelte Mol der C_2 -Lignole haben. Wenn aber schon die N-Lignine und die milde gewonnenen „Alkali-Lignine“ sicher ursprünglich verschieden von einander sind, wäre es doch merkwürdig, wenn das Gleiche nicht auch bei den übrigen der Fall wäre. Auch sind ja schon von anderer Seite immer wieder Feststellungen gemacht worden, die auf Nichteinheitlichkeit der Lignine hinwiesen, wenn auch die Produkte noch als unrein erklärt werden mußten. Erwähnt sei besonders die wohl unbestrittene Tatsache, daß Lignin-sulfon-

³⁴⁾ Ferner aus Braunkohle 2.0, aus einer nach einem besonderen Verfahren bereiteten Fichten-Lignin-sulfonsäure von rund 70% Gehalt 7.6% Vanillin.

³⁵⁾ B. 61, 1760 [1928].

³⁶⁾ vergl. Engl. Pat. 319747 [1929]; C. 1930, I 892.

säure durch Naphthylamin in zwei Fraktionen zerlegbar ist (Klason). Ob hier die eine von diesen nicht noch weiter zerlegt werden kann zu einem dem Lignol C₁ entsprechenden Anteil, dessen zugehörige Sulfonsäure leicht der Beobachtung wegen der geringeren prozentischen Menge von C₁ entgangen sein könnte, oder ob nicht in der Mutterlauge eine dritte Sulfonsäure verblieben ist, wäre zu untersuchen.

Übrigens wäre auch nicht zu verstehen, warum bei den einzelnen Faserarten immer wieder drei Lignole auftreten, obwohl die Molgewichte der Gruppen stark verschieden voneinander sind und auch ihr ungesättigter Zustand, der doch häufig nicht ohne Einfluß auf die Form einer Zerlegung zu sein pflegt, starke Abweichungen zeigt. Wie will man diese Einheitlichkeit der Zerlegung anders erklären, als so, daß eben ursprünglich auch entsprechende Lignin-Mischungen vorhanden waren?

Somit wären in der Faser des Roggenstrohs 7 „Ur-lignine“ vorhanden, und es kann über deren Zusammensetzung nunmehr das folgende analytische Gesamtbild in Tabelle 3 aufgestellt werden:

Tabelle 3.
Gesamtanalyse des Winter-Roggenstrohs.

A. Durch Methanol ausziehbar:	Cerotinsäure (0.7%), Fette usw.....	0.93%
	Formiate (K, Mg)	0.2%
	Wasser-lösl. Gummi (Uronsäure, Galaktose)	0.95%
	Ur-lignine (A ₁ 0.36%, A ₂ 0.74%)	1.10%
B. Aus Rückstand mit 1.5-proz. kalter Natronlauge ausziehbar:	Formiate (Ca)	0.9%
	Essigsäure (Acetyl)	1.3%
	Pentosen (d. Hydrolyse erhalten)	2.8%
	Alkali-Lignine (B ₁ 1.54%, B ₂ 4.67%) ...	6.21%
	Xylan	11.59%
C. Aus Rückstand mit katalysierender 85-proz. Essigsäure ausziehbar:	wasser-lösliche Stoffe mit 85% Monosen (Xylose, Methyl-pentose, Glucose, Mannose, Galaktose)	18.55%
	Lignole (C ₁ 3.22%, C ₂ 4.68%, C ₃ 3.50%)	11.40%
D. Rückstand:	Cellulose	38.56%
E. Verlust und nicht nachgewiesene Bestandteile		5.51%
		100.00%

Der Gehalt an Cellulose bleibt etwa um 6% hinter dem von Wolff³⁷⁾ im Roggenstroh gefundenen zurück, während auf der anderen Seite unter den in Abschnitt C aufgeführten wasser-löslichen Stoffen sich Glucose in einer Menge von wenigstens 6% (s. o.) befindet. Entweder ist also die Stroh-Cellulose gegenüber der Essigsäure-Mischung empfindlicher, als Fichten-Cellulose, die, wie früher bemerkt, nur wenig angegriffen wird, oder das Stroh enthält eine glucose-haltige Hemi-cellulose, die von Wolff mitgewogen worden wäre. Der Gesamt-Gehalt der sich aus obiger Zusammenstellung

³⁷⁾ vergl. Schwalbe, *Chemie d. Cellulose*, 3. Aufl., S. 391.

errechnenden Hemi-cellulose deckt sich ungefähr mit der von Wittmann³⁸⁾ angegebenen Menge von 29.1%. Die Summe der Lignine und Lignole ist mit 18.7% ziemlich dieselbe, wie sie von Routala und Soini³⁹⁾ neuerdings zu 19.03% angegeben worden ist.

Der ungesättigte Zustand der Lignine; ihre Addition von Jod.

Die Frage, ob Lignine Doppelbindungen enthalten, war bis vor kurzem noch strittig⁴⁰⁾. Bei der Leichtigkeit, mit der Phenol-Ringe von solchen Reagenzien substituiert und angegriffen werden, mit denen sonst die Anwesenheit von Doppelbindungen untersucht zu werden pflegt, erschwerte die Unterscheidung, ob der Angriff am aromatischen Ring oder außerhalb eines solchen erfolgt. Es wurde behauptet, daß Halogene lediglich substituieren. Merkwürdigerweise hat bisher noch niemand daran gedacht, dasjenige Halogen zur genaueren Untersuchung heranzuziehen, welches am wenigsten imstande ist, in den Phenol-Kern einzutreten, nämlich das Jod. Hier kommt es allerdings sehr darauf an, in welcher Form man es einwirken läßt.

Allgemeines Verhalten organischer Verbindungen gegen Jod.

Nach Untersuchungen von Margosches und seinen Mitarbeitern⁴¹⁾ über die Addition von Jod an Fette erfolgt am besten eine reine Addition an eine Doppelbindung dann, wenn mit einer wäßrigen Lösung gearbeitet wird, in der das Verhältnis KJ:J nicht größer ist, als 1:1. Die Verdünnung ist dabei von ziemlich untergeordneter Bedeutung. Da das Schrifttum im allgemeinen sonst sehr wenige Angaben enthält über die Anlagerung von Jod an ungesättigte Bindungen⁴²⁾, so schien es notwendig, zunächst sich hierüber ein allgemeineres Bild zu verschaffen. Bekannt war, daß Äthylen im Sonnenlicht Jod addiert (Faraday). Allylalkohol lagert schon ohne Belichtung 2 Atome Jod an. Ähnliches gilt von Acetylen (Berthelot). Wenn also eine ungesättigte Verbindung ohne Mitwirkung ultravioletter Strahlen Jod aufnimmt, so darf man daraus schließen, daß ihr ungesättigtes Moment größer ist, als z. B. das des Äthylens. Hr. Dr. Haberstroh hat nun etwa 30 geeignet erscheinende, verschiedenartige organische Verbindungen auf ihr Verhalten gegen $n/10$ -Jod-Jodkalium-Lösung mit dem oben genannten Verhältnis geprüft und gefunden, daß im Dunkeln und bei 15–20° trotz 10–14-tägiger Einwirkung und trotz doppelt berechneter Menge Jodlösung z. B. folgende Substanzen kein Jod aufzunehmen vermögen: Eugenol⁴³⁾, Zimtalkohol, Coniferin, Coniferylaldehyd, ferner Fumarsäure, Benzal- und *p*-Oxybenzal-aceton, Dibenzal-aceton, Di-piperonyliden-aceton, Cinnamal-aceton, Benzal-acetophenon, Cinnamal-acetophenon, Cinnamalbenzal-aceton, Cinnamal-acrylsäure, Cinnamal-brenztraubensäure, Cinnamallävulinsäure, Piperinsäure, Piperin, Furfur-acrylsäure. Addition von ziemlich genau 2 Atomen Jod erfolgt dagegen im Dunkeln und nach wenigen Tagen durch: Isopren, Isopren-dicarbonsäure, Limonen, Terpinen, Cyclopentadien, Pinen, Inden, Kawasäure. Weniger als 2 Atome nehmen

³⁸⁾ Düring, Journ. Landwirtsch. 45, 79 [1897].

³⁹⁾ C. 1931, II 2238.

⁴⁰⁾ vergl. z. B. B. 62, 1814 [1929], 63, 1389 [1930].

⁴¹⁾ Angew. Chem. 37, 202, 334 [1924]; B. 57, 996 [1924].

⁴²⁾ vergl. C. 1924, I 434.

⁴³⁾ vergl. C. 1930, I 1295.

auf: Menthen, Phellandren, Di-cyclopentadien, Kautschuk. Vergleicht man diese Feststellungen mit den von Margosches bei den Fetten gemachten, so kann man ungeachtet dieser nur zu der Schlußfolgerung kommen, daß die Fähigkeit, Jod zu addieren, eine Erscheinung von überaus selektivem Charakter bei den organischen Stoffen ist.

Art der Bindungsweise des Jods durch Lignine.

Wenn daher, wie von meinen Mitarbeitern Dr. Haberstroh und Dr. Bailom zuverlässig festgestellt, alle bisher untersuchten Faserstoffe und aus solchen abgeschiedene Lignine, Alkali-Lignine und Lignole Jod in chemischer Bindung aufnehmen⁴⁴⁾, so kann man nur sagen, daß in der Jod-Addition ein wichtiges Erkennungs- und Untersuchungsmittel für die Lignin-Chemie aufgedeckt worden ist⁴⁵⁾.

Der Beweis, daß die Lignin-Jod-Bindung eine rein chemische und additionelle ist, ergibt sich aus folgendem: 1) das gebundene Jod wird durch Thiosulfat und Sulfite in der Titration bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfernt, 2) die nach der Rücktitration sich berechnende Menge Jod läßt sich nachher gravimetrisch in dem jodierten Produkt feststellen; es erfolgt also keine Substitution oder Oxydation, 3) wenn man die zu jodierenden Stoffe vorher durch Reduktion mit Natrium-amalgam hydriert⁴⁶⁾, addieren sie praktisch kein Jod mehr, 4) die jodierten Stoffe, speziell weiße Hölzer, sehen nach der Rücktitration nicht braun oder blau, sondern gelb aus, auch wenn sie hohe Prozente Jod gebunden halten. Sie gleichen darin zahlreichen organischen Jodverbindungen, über deren Natur kein Zweifel herrscht.

Methodik. Untersuchungen über den Verlauf der Addition von Jod an Lignine ergaben, daß die Anlagerung stets als beendet betrachtet werden kann, wenn man die Substanz in feinsten Verteilung mindestens 4–5 Tage mit wenigstens soviel $n/_{10}$ -Jodlösung stehen läßt, als dem Doppelten des zu erwartenden (und vorher auszuprobierenden) Jodverbrauchs entspricht. Man erhält dann ziemlich gut reproduzierbare Werte.

Ein Zeichen der relativen Zuverlässigkeit der Methode ist, daß gefunden wurde, daß die Summe der Jod-Additionszahlen der einzelnen isolierten Lignin-Bestandteile einer Faser unter Berücksichtigung ihrer darin vorhandenen prozentualen Mengen immer ziemlich genau mit derjenigen Jod-Additionszahl übereinstimmte, die die Rohfaser selbst gibt. Daraus kann man weiter schließen, daß im allgemeinen bei den untersuchten Stoffen außer dem Lignin nichts wesentlich anderes vorhanden war, was Jod-Addition veranlaßte.

Wie weit die erhaltenen Jodwerte bestimmten ungesättigten Gruppen in den Ligninen entsprechen, läßt sich schwer beurteilen. Daß sie aber wert-

⁴⁴⁾ Wenn demgegenüber, wie oben angeführt, Eugenol, Coniferin und Coniferylaldehyd kein Jod addieren, so erkennt man schon hieran, wie haltlos und primitiv Hypothesen sind, die „das“ Lignin auf Polymerisationsprodukte solcher zurückführen wollen.

⁴⁵⁾ Wedekind u. Garre (*Angew. Chem.* **41**, 107 [1928]) haben zwar auch beobachtet, daß sog. Willstätter-Lignin Jod zurückhält, diesem Befund aber keine weitere Beachtung geschenkt. Haberstrohs Dissertation war 4 Jahre vorher erschienen.

⁴⁶⁾ Die Hydrierung gelingt auch bei unlöslichen Stoffen (wie Hölzern), erfordert aber dann reinstes Amalgam, dünne Schichten, längere Zeit und genaue Neutralisation des freierwerdenden Alkalis mit Essigsäure.

volle Dienste für Vergleichs-Zwecke leisten, geht aus dieser Untersuchung wohl zur Genüge hervor.

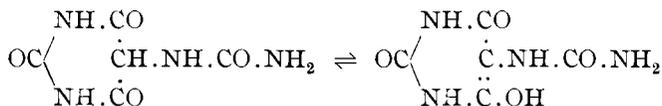
Es ist nicht ganz leicht, einen Schluß zu ziehen, welche bestimmt konstituierte organische Atomgruppen in den Ligninen die Ursache der Addition sind. Am nächsten liegt es, an konjugierte Doppelbindungen zu denken, die ja neuerdings wieder mehrfach in Naturstoffen aufgefunden worden sind. Acetylen-Bindungen schalten wohl aus. Zu beachten ist aber auch, daß einige terpen-artig gebaute Verbindungen ohne solche Bindungen Jod anlagern. Sollten Teile der Lignin-Moleküle dem Kautschuk nahe stehen?

230. Heinrich Biltz und Lotte Loewe: Enolisierung der Pseudo-harnsäuren.

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Breslau.]

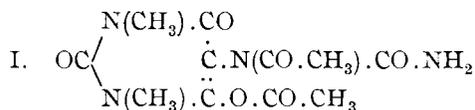
(Eingegangen am 5. Juni 1934.)

Die Säure-Natur der Pseudo-Harnsäuren beruht zweifellos auf einer Enolisierung an der Stelle 4,5¹⁾:



Der Grund ist in der Neigung zur Bildung zweier konjugierter Doppelbindungen zu sehen. Der Hydroxyl-Wasserstoff ist stark acid und kann durch Metalle ersetzt werden. Eine experimentelle Begründung hierfür war erwünscht.

Bisher war nur ein Derivat einer enolisierten Pseudoharnsäure, bei dem der Substituent den Hydroxyl-Wasserstoff ersetzt hat, beschrieben; nämlich der Essigsäure-ester einer *enol*-1,3-Dimethyl-7-acetyl-pseudoharnsäure²⁾ (I). Ein scharfer Beweis dafür, daß er das Acetyl



an Sauerstoff trägt, war nicht erbracht. Deshalb studierten wir die Alkylierung von Pseudo-harnsäuren, weil hier der Sitz eines Alkyls am Sauerstoff durch Alkoxy-Bestimmung nachzuweisen war.

1-Methyl-pseudo-harnsäure nahm mit Diazo-methan leicht 2 Methylene, Pseudo-harnsäure schwerer 3 Methylene auf. In beiden Fällen entstand der gleiche Methyläther der *enol*-1,3-Dimethyl-pseudo-harnsäure. Weniger glatt erfolgte die Einwirkung von Diazo-äthan, bei der eine Schmiere-Bildung unter Entstehen von Polyäthylenen die Ausbeute herabdrückte. Aus den Schmieren war nichts herauszuarbeiten; nur der Teil des Umsetzungs-Produktes, der sich fest abschied, war zu fassen. Interessant war, daß Diazo-äthan wegen seiner geringeren Reaktionsfähigkeit

¹⁾ H. Biltz, A. **404**, 198 [1914].

²⁾ H. Biltz, K. Strufe, A. **404**, 171, 179 [1914].