

**461. K. Storch: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Fichten- und Buchenholz.**

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]  
(Eingegangen am 12. November 1935.)

## I.

Nach den üblichen Bestimmungs-Methoden für Lignin erhält man bei Fichtenholz einen Gehalt von etwa 29% und bei Buchenholz einen solchen von etwa 24%. Diese Werte werden gefunden, wenn man starke Säuren auf Holz einwirken läßt. Am gebräuchlichsten ist die Anwendung 41-proz. Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister und 72-proz. Schwefelsäure nach Klason.

C. G. Schwalbe<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß bei Verwendung von Schwefelsäure eine Konzentration von 62.5%, die sog. Guignet-Konzentration, genügt, um Fichtenholz im Laufe von 5 Stdn. bis auf den Lignin-Anteil in Lösung zu bringen. Unter diesen Bedingungen wird die Cellulose in den kolloiden Zustand übergeführt.

Wir haben 64-proz. Schwefelsäure angewandt und erhielten bei 15—20° für Fichtenholz, einerlei ob die Säure nur 3 Stdn. oder 8, 16, 24 oder gar 48 Stdn. einwirkte, stets Lignin-Werte, die zwischen 28 und 30% schwankten. Dabei waren die Unterschiede, die sich dadurch ergaben, daß in einer Untersuchungsreihe (I) die Säure direkt filtriert und in einer anderen (II) zunächst das 5-fache Volumen Wasser zugegeben und dann filtriert wurde, von einem gewissen Zeitpunkt an nur gering. Dieser Zeitpunkt ist erreicht, wenn die Hydrolyse der Cellulose so weit fortgeschritten ist, daß das Filtrat beim Verdünnen klar bleibt. Sonst erhält man beim Ausfällen (nach dem Verfahren II) zu hohe Lignin-Werte.

Anders als Fichtenholz verhält sich das Holz der Rotbuche. Werte von etwa 24% Lignin werden nur gefunden, wenn vor dem Filtrieren des Rückstandes die 64-proz. Schwefelsäure verdünnt und event. aufgekocht wird. Im anderen Fall, d. h. wenn man, ohne zu verdünnen, filtriert, betragen bei 15—20° die Rückstände nach einer Einwirkungszeit der Säure zwischen 3 und 48 Stdn. stets nur etwa 12%.

Genauer untersucht wurde der Stand der Hydrolyse des Fichten- und Buchenholzes nach 16-stdg. Einwirkung von 64-proz. Schwefelsäure. Bei Fichtenholz ergab sich nach dem Abfiltrieren der Säure im Glasfilter-Tiegel ein Faser-Struktur besitzender brauner Rückstand, das Filtrat war fast wasserhell und klar. Bei Buchenholz hatte der Rückstand ebenfalls noch Faser-Struktur, aber das klare Filtrat war tief rotbraun gefärbt.

Die Rückstände wurden mit 5-proz. kalter Natronlauge gewaschen. Dabei ging in beiden Fällen nur wenig Substanz (mit hellbrauner Farbe) in Lösung. Die Elementar-Analysen ergaben für Fichte 65.0% C und 5.4% H und für Buche 63.0% C und 5.6% H. Der Methoxyl-Gehalt wurde für Fichte zu 14.9% und für Buche zu 19.2% ermittelt.

Um einen besseren Einblick in die Erhaltung der Holzstruktur im Verlauf der Hydrolyse zu bekommen, wurden mit Hilfe eines Mikrotoms Radial- und Tangential-Schnitte von Fichten- und Buchenholz in einer Stärke zwischen 50 und 100  $\mu$  angefertigt. Es gelang, ohne den Zusammenhang der Blättchen

<sup>1)</sup> Schwalbe u. Lange, Ztschr. angew. Chem. **39**, 608 [1926].

zu zerstören, Lignin-Präparate von beiden Holzarten darzustellen, die, als dünne Scheibchen unter dem Mikroskop betrachtet, noch deutlich die Faserstruktur des Holzes zeigten.

Wenn bisher das Fehlen der Faser-Struktur bei der Buche als ein wichtiger, schon äußerlich erkennbarer Unterschied zwischen Buchen- und Fichten-Säurelignin angesehen wurde, so ist dies darauf zurückzuführen, daß bei den üblichen Lignin-Bestimmungsmethoden der in der Säure gelöste Anteil des Buchen-Lignins nach dem Verdünnen amorph ausfällt und die Faser-Struktur des ungelöst gebliebenen Anteils überdeckt.

## II.

Bis in die jüngste Zeit hinein wurde von einigen Autoren der gesamte Methoxyl-Gehalt des Holzes als typisch für die Lignin-Komponente angesehen. Unter Zugrundelegung des Methoxyl-Gehaltes von Holz wurden indirekte Lignin-Bestimmungsmethoden ausgearbeitet. Sie haben allerdings wenig Anklang gefunden. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß nie in den Präparaten, die bei quantitativen Lignin-Bestimmungen erhalten werden, der berechnete Methoxyl-Gehalt ermittelt wurde und andererseits Präparate mit dem berechneten Gehalt an Methoxyl nie in befriedigender Ausbeute dargestellt wurden.

Über den Verbleib des bei der Hydrolyse des Holzes nicht im Rückstand gebundenen Methoxyls ist noch wenig bekannt. So mußte schon eine Feststellung darüber wertvoll erscheinen, ob der nicht im Lignin festgelegte Anteil des Holz-Methoxyls als Methylalkohol, bzw. wieviel davon in Form beständiger methoxyl-haltiger Verbindungen, in das Hydrolysat geht. Beim Fichtenholz waren nach 16 Stdn. 84% des Holz-Methoxyls im Rückstand nachzuweisen, im Filtrat wurden nur etwa 5% als Methylalkohol<sup>2)</sup>, die übrigen 11% wurden als in gelösten methoxylhaltigen Verbindungen vorliegend gefunden. Anders verhielt sich Buchenholz. Im Rückstand (12% vom Holz) waren nur 37% vom Methoxyl des Holzes festgelegt. Nach dem Verdünnen des Filtrats schieden sich mit weiteren 12% Substanz weitere 39% des Methoxyls ab. In der verbleibenden Lösung konnten nicht mehr als 9% als freier Methylalkohol<sup>2)</sup> nachgewiesen werden, in methoxylhaltigen Verbindungen wurden die restlichen 15% gefunden.

Die Ergebnisse lassen erkennen: 1) Wenn es zutrifft, daß sämtliches Methoxyl des Holzes an das Lignin gebunden ist, dann wird bei der Einwirkung 64-proz. Schwefelsäure nicht nur Methylalkohol vom Lignin abgespalten, sondern in beträchtlicherem Maße gehen methoxylhaltige Spaltstücke in Lösung. 2) Legt man zu einer Überschlags-Rechnung für Lignin Methoxylwerte von 16—17% bei Fichte und von 21—22% bei Buche zugrunde — Werte, die für in befriedigender Ausbeute dargestellte Präparate schon gefunden sind —, so reicht der bei beiden Holzarten als nicht festgebundenes Methoxyl im Hydrolysat nachgewiesene Anteil etwa aus, um das Defizit zu decken.

<sup>2)</sup> Es ist möglich, daß dieser zum Teil erst unter den bei der Bestimmung eingehaltenen Versuchs-Bedingungen aus dem Hydrolysat frei wird, jedoch erscheint es ausgeschlossen, daß ein bemerkenswerter Anteil von freiem Methylalkohol in die Fraktion gelangt, die nach dem Verseifen der methoxylhaltigen Verbindungen erhalten wird.

Holzart	Lignin %	höchster Methoxygehalt %	% ber.	Methoxyl vom Holz gef.
Fichte .....	27.6	16.5	4.55	4.11 + 0.24
Buche .....	23.3	21.5	5.01	4.47 + 0.55

## III.

R. S. Hilpert glaubt den Nachweis erbracht zu haben, daß das Buchen-Lignin ein Reaktionsprodukt der Kohlenhydrate des Holzes sei und erst während der Hydrolyse mit konzentrierten Säuren entstehe<sup>3)</sup>. Hilperts Anschauung gründet sich im wesentlichen auf die Beobachtung, daß bei tiefen Temperaturen Buchenholz bis auf 12% in Lösung zu bringen ist, und daß bei partieller Hydrolyse ein Rückstand (61 bzw. 70% des Holzes) von etwa der gleichen Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial erhalten wird. Bei 15—20° gewinnt dann Hilpert aus den Lösungen methoxylhaltige, lignin-ähnliche Substanzen von etwa 60% C und 6% H.

Bekanntlich wird der Verlauf der Hydrolyse des Holzes in gewissen Grenzen durch erhöhte Temperaturen beschleunigt. Der bei unseren Untersuchungen bei 15—20° — auch mit 72-proz. Schwefelsäure — erhaltene unlösliche, nie unter 12% betragende Anteil des Buchenholzes besitzt, wie oben erwähnt, noch Faser-Struktur. Er ist viel kohlenstoffreicher als Holz. Es muß dahingestellt bleiben, ob er sich aus dem Holz durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildet hat. Doch kann er in keinem Stadium der Hydrolyse gelöst gewesen sein. Sonst müßte man die Annahme machen, daß die Holzstruktur während des Lösungsvorganges erhalten geblieben wäre.

Der nach verschieden langer Dauer der Hydrolyse (nach 16, 24 und 48 Stdn.) gelöste Anteil des Buchen-Lignins scheidet sich zwar zum mindesten teilweise von selbst ab, läßt sich aber am besten durch Verdünnen mit Wasser und Aufkochen gewinnen. Er beträgt 10—12% vom Holz und ist nach dem Isolieren im Gegensatz zu dem Faser-Struktur besitzenden Anteil — auch wenn er noch längere Zeit, etwa 96 Stdn., der Einwirkung der unverdünnten Schwefelsäure ausgesetzt war — löslich in verdünnter kalter Natronlauge, in Pyridin und wäßrigem Aceton.

Bestimmt man — wie schon erwähnt — den Lignin-Gehalt der Buche in der üblichen Weise mit 64- oder 72-proz. Schwefelsäure, so erhält man nach dem Trocknen bei 105° einen Niederschlag von 24%. Behandelt man dieses Präparat mit verd. kalter Natronlauge, so geht die Hälfte der Substanz in Lösung. Der in Schwefelsäure gelöst gewesene Anteil des Lignins behält also auch nach scharfem Trocknen seine Löslichkeit.

Es liegt nahe anzunehmen, daß zumindest der unlösliche, Faser-Struktur besitzende Anteil des Buchen-Lignins, der ein Verhalten zeigt wie das gesamte Fichten-Lignin, im Buchenholz genau so vorgebildet ist, wie es für die Fichte durch die Versuchs-Ergebnisse von Freudenberg<sup>4)</sup> nachgewiesen ist. Vom Fichten-Schwefelsäure-Lignin sind nur unbedeutende Anteile in verd. kalter Natronlauge löslich.

<sup>3)</sup> R. S. Hilpert u. H. Hellwege, B. 68, 380 [1935]: Buchenholz-Lignin, ein Reaktionsprodukt der Kohlehydrate bei der Lignin-Bestimmung.

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518, 62 [1935], Weitere Untersuchung des Lignins, 14. Mittel.

Ähnliche Unterschiede wie die Lignine beider Holzarten zeigen schon die Ausgangsmaterialien. Vom Buchenholz lassen sich beträchtliche Anteile durch Einwirkung 5-proz. Natronlauge in Lösung bringen, bei Zimmer-Temperatur etwa 28% und bei Wasserbad-Temperatur etwa 35%. Bestimmt man den Lignin-Gehalt von dem unter diesen Bedingungen behandelten Buchenholz nach der üblichen Methode, so erhält man etwa denselben Prozentsatz Lignin wie im Ausgangsmaterial. Es findet also beim Herauslösen eines beträchtlichen Anteils vom Holz keine Anreicherung des Lignins statt. Dementsprechend ergibt die Elementar-Analyse des mit Natronlauge digerierten Holzes etwa dieselben Zahlen, wie sie für nicht behandeltes Holz gefunden werden.

Mit 5-proz. Natronlauge bei Wasserbad-Temperatur erschöpfend digeriertes Buchenholz: 48.9% C und 6.2% H, 7.4%  $\text{OCH}_3$ ; unbehandeltes Ausgangsmaterial: 49.1% C und 6.1% H, 6.2%  $\text{OCH}_3$ .

Die Schlußfolgerung, daß eine kohlenstoff-reiche unlösliche Substanz im Buchenholz nicht vorhanden sei, liegt zwar nahe (wenn man sich an die Hilpertschen Gedankengänge anlehnt), sie würde aber erst hinreichende Sicherheit bekommen, wenn der Nachweis gelänge, daß der von uns als unlöslich gefundene Lignin-Anteil sich ebenfalls anteilmäßig verringert. Die Untersuchung zeigt das Gegenteil. In der berechneten Menge reichert sich während der Digestion der unlösliche Lignin-Anteil im Buchenholz an.

Gef. vor der Behandlung mit Natronlauge: 12.0% unlösl. Lignin.

Gef. nach der Behandlung mit Natronlauge: 17.8% unlösl. Lignin.

Ber. für einen Holzrückstand von 65% : 18.5% unlösl. Lignin.

Diese Befunde lassen sich einfach erklären, wenn man annimmt, daß die beiden Komponenten des Buchen-Lignins (unlöslicher und löslicher Anteil) bereits im Holz irgendwie (möglicherweise sogar anatomisch) gegeneinander abgetrennt sind.

Die Isolierung des löslichen Lignin-Anteils bereitet in einem frühen Stadium der Hydrolyse Schwierigkeiten, solange nämlich sich beim Verdünnen der Säure Kohlenhydrate mitabscheiden. Dies ist bei guten Zellstoffen unter den angegebenen Bedingungen noch nach 24 Stdn. der Fall. Den Elementar-Analysen, die wir von Präparaten erhielten, welche nach 16 Stdn. aus der Schwefelsäure isoliert wurden, und die z. B. 56.8% C und 5.9% H ergaben, ist daher wenig Wert beizumessen.

Wichtiger scheint uns die Feststellung zu sein, daß der unlösliche Anteil des Buchen-Lignins, einerlei ob er nach 16 oder 48 Stdn. isoliert wird, die gleiche Zusammensetzung hat, und daß ihm der lösliche Anteil nach Beendigung der Hydrolyse sowohl in der Elementar-Analyse als auch im Methoxyl-Gehalt sehr nahe kommt.

Unsere Ergebnisse lassen sich mit der von R. S. Hilpert vertretenen Ansicht nicht in Übereinstimmung bringen, nach der das gesamte Buchenholz-Lignin ein Reaktionsprodukt der Kohlenhydrate bei der Lignin-Bestimmung sei. Ob bzw. inwieweit diese Theorie für den löslichen Anteil des Buchenholz-Lignins zutrifft, dafür scheint uns der Beweis noch nicht geführt zu sein, solange nicht die Kohlenhydrate isoliert und näher beschrieben werden, aus denen sich im Falle des Buchenholzes unter den bekannten Bedingungen Lignin bildet oder anderes überzeugenderes Untersuchungsmaterial mitgeteilt wird.

Unsere Arbeiten über das Buchenholz-Lignin, für deren Förderung wir der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft zu Dank verpflichtet sind, werden in anderer Richtung fortgesetzt.

**Beschreibung der Versuche.**

## Lignin-Bestimmungen.

## A) Fichtenholz.

## I) Filtration der unverdünnten Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Einwaage g	Menge Konzentrat. der Schwefelsäure		Ein- wirkungszeit Std.	Rückstand	
		ccm	%		g	%
1	2.0008	50	63.7	3	0.6142	30.7
2	2.4506	50	72.2	17	0.6740	27.5
3	2.7460	60	64.6	18	0.7589	27.6
4	2.4599	60	64.6	18	0.6806	27.7
5	1.9519	50	63.8	48	0.5650	29.0

## II) Filtration nach Verdünnen der Schwefelsäure auf das 5-fache Volumen.

6	2.0194	50	63.8	4	0.7916	39.2
7	2.0044	50	63.8	8	0.5636	28.1
8	1.8078	50	64.0	24	0.5178	28.6
9	2.5016	60	64.6	24	0.7240	28.9
10	2.3016	60	64.6	48	0.6592	28.6
11	1.9770	50	64.6	48	0.5740	29.0
12	1.8440	50	72.0	48	0.5500	29.8

## B) Buchenholz.

## I) Filtration der unverdünnten Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Einwaage g	Menge Konzentrat. der Schwefelsäure		Ein- wirkungszeit Std.	Rückstand	
		ccm	%		g	%
1	2.0025	50	63.7	2 $\frac{1}{2}$	0.3480	17.4
2	2.0030	50	63.7	3 $\frac{1}{2}$	0.2753	13.8
3	2.3098	60	63.8	8	0.3045	13.2
4	2.0238	50	63.8	16	0.2432	12.0
5	2.0152	50	63.8	17	0.2429	12.1
6	2.0101	50	63.8	17	0.2366	11.8
7	2.3166	60	63.8	17	0.2800	12.1
8	1.9740	50	72.2	16	0.2448	12.4
9	2.3183	60	63.8	48	0.3104	13.4
—	1.9576 <sup>5)</sup>	50	64.3	16	0.3541 <sup>6)</sup>	18.1
—	2.0202 <sup>5)</sup>	50	64.3	28	0.3536 <sup>6)</sup>	17.5

## II) Filtration nach Verdünnen und Aufkochen.

10	2.3061	60	63.8	8	0.8223	35.7
11	2.0176	50	64.2	16	0.4640	23.0
12	2.0014	50	63.7	16	0.4706	23.5
13	1.9580	50	64.5	48	0.4831	24.7
14	1.7982	50	64.6	48	0.4481	24.9
15	2.0036	50	63.8	96	0.5056	25.2

<sup>5)</sup> Buchenholz mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade erschöpfend digeriert.<sup>6)</sup> Rückstand nach der Hydrolyse mit verd. Natronlauge, ohne zu erwärmen, ausgewaschen.

## Methoxyl-Bestimmungen.

Lfd. Nr. 1 und 2 nach Ender<sup>7)</sup>, die übrigen nach Vieböck und Schwappach<sup>8)</sup>.

Lfd. Nr.	Holzart	Präparat	Einwaage g	Verbrauch $n_{10}$ -Thios. ccm	OCH <sub>3</sub> % der Einwaage
1	Fichte	Holz	2.0716	33.18	4.97
2	"	"	2.3994	37.43	4.84
3	"	"	0.0703	6.63	4.87
4	"	Schwefels.-Lignin	0.0468	13.40	14.80
		Nr. 3			
5	"	" Nr. 4	0.0378	10.95	14.98
6	Buche	Holz	0.0783	9.24	6.10
7	"	"	0.0632	7.61	6.22
8	"	} Holz, mit 5-proz. Natronlauge digeriert	0.0509	7.30	7.43
9	"		0.0479	6.85	7.41
10	"		Schwefels.-Lignin	0.0433	16.04
		Nr. 4			
11	"	" Nr. 5	0.0421	15.70	19.29
12	"	" Nr. 6	0.0395	14.65	19.18
13	"	" Nr. 11	0.0440	16.99	19.97
14	"	" Nr. 9	0.0444	16.75	19.51

Methylalkohol-Bestimmungen<sup>9)</sup>.

1) Der gesamte, in das Hydrolysat gegangene Anteil des Holz-Methoxyls läßt sich am einfachsten auf folgende Weise als Methylalkohol bestimmen: Etwa 2 g Holzmehl werden mit 50 ccm 64-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach Ablauf der Einwirkungszeit (16 Stdn.) wird vom Ungelösten abfiltriert und mit Schwefelsäure nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird quantitativ in einen Destillierkolben gebracht, langsam erhitzt und 1 Stde. in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen des Kolben-Inhalts werden 80 ccm Wasser hinzugegeben, 70 ccm abdestilliert, dann 2-mal weitere 40 ccm und je 30 ccm abdestilliert. Als Vorlage werden 5 g Ätzkali in 20 ccm Wasser verwendet. Nach dem Ansäuern des Destillats wird der Methylalkohol in der von Ender angegebenen Apparatur bestimmt.

2) Etwa 2 g Holzmehl werden in einen Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, eingewogen. 50 ccm Schwefelsäure werden zugegeben. Nach 16 Stdn. wird mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten wird durch eine Nutsche vom Ungelösten abfiltriert. Vom Filtrat (einschließlich Waschflüssigkeit) werden  $\frac{2}{3}$  abdestilliert. Unter diesen Bedingungen geht der in der Lösung vorhandene Methylalkohol über, wie der folgende Versuch zeigt. Er wird für sich bestimmt.

Versuch: 50 ccm einer Lösung von Methylalkohol in Wasser verbrauchen bei direkter Bestimmung in der von Ender angegebenen Apparatur 3.10 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat. Andere 50 ccm derselben Lösung werden unter guter Kühlung mit 50 ccm 64-proz.

<sup>7)</sup> Methoxyl-Bestimmung im Holz, *Angew. Chem.* **47**, 227, 257 [1934].

<sup>8)</sup> Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe: *B.* **63**, 2818 [1930].

<sup>9)</sup> vergl. W. Ender, a. a. O. und K. Storch, *Angew. Chem.* **48**, 513 [1935]: Die Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz.

Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Nach Einengen des Volumens auf  $\frac{1}{3}$  verbraucht das Destillat bei der Bestimmung des Methylalkohols 2.85 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

3) Die verbleibende Lösung,  $\frac{1}{3}$  des Filtrats, wird zwecks Verseifung von Methoxygruppen durch Einengen auf eine Schwefelsäure-Konzentration von 64—72% gebracht und 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach portionsweiser Zugabe von insgesamt 120 ccm Wasser wird 3-mal bis auf das Ausgangsvolumen abdestilliert. Als Vorlage werden 5 g Ätzkali in 20 ccm Wasser verwendet. Man neutralisiert das Destillat und bestimmt den Methylalkohol in der angegebenen Weise.

	Holzart	Einwaage g	Filtrat einschl. Waschflüssigkeit ccm		Destillat ver- braucht ccm $n_{10}$ -Thiosulf.	OCH <sub>3</sub> % d. Einw.	
zu 1)	Fichte	2.4290	70	} 64-proz. Schwefel- säure	nach 1-stdg. Sieden	6.03	0.77
	"	2.6375	70		"	7.06	0.83
	"	2.2040	70		"	6.18	0.87
zu 2)	"	2.5563	330		220 ccm abdest.	1.73	0.21
	"	2.0281			bis auf 50 ccm eingeengt	1.57	0.24
	Buche	2.0313	300		175 ccm abdest.	3.34	0.51
	"	2.0008	340		225 ccm abdest.	3.42	0.53
	"	2.0317			bis auf 50 ccm eingeengt	3.78	0.58
	"	2.0133			"	3.58	0.56
zu 3)	"	2.0133	} eingeengt auf 50 ccm		nach 1-stdg. Sieden	5.97	0.92
	"	2.0386			"	5.85	0.89

Löslichkeit von Buchen-Schwefelsäure-Lignin  
in 5-proz. Natronlauge.

Präparat	Einwaage g	Gesamt-lignin nach 16 Stdn. % vom Holz	Unlöslich in verd. kalter Natronlauge g	% vom Holz
Buchenholz . . . . .	2.0007	23.3	0.2394	11.97
" . . . . .	2.0021	23.3	0.2346	11.72

Löslichkeit von Buchenholz in Natronlauge.

Einwaage g	Rückstand g	gelöst % vom Holz	angewandte Menge 5-proz. Natronlauge ccm	Temp. °	Lignin. % vom Rückstnd.
3.013	2.201	26.9	160	20	27.2
3.019	2.159	28.5	—	20	26.8
2.741	1.792	34.6	520	90	26.1
2.723	1.713	37.1	520	90	25.4

Präparat	Elementar-Analysen <sup>10)</sup> .					
	Einwaage	Gefunden		Rückstd.	Auf asche-freie Subst. berechnet	
	mg	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	mg	% C	% H
Fichten-Schwefelsäure-Lignin Nr. 3 .....	4.609	10.960	2.240	0.010	65.0	5.4
Fichten-Schwefelsäure-Lignin Nr. 10 .....	4.527	10.685	2.240	0.025	64.7	5.6
Buchenholz, mit 5-proz. Natron- lauge auf dem Wasserbade di- geriert .....	4.749	8.510	2.620	Spur	48.9	6.2
Buchen-Schwefelsäure-Lignin, lösl. Anteil nach 16 Std. ....	4.873	10.030	2.520	0.060	56.8	5.9
Buchen-Schwefelsäure-Lignin, lösl. Anteil nach 48 Std. ....	4.920	11.330	2.350	Spur	62.8	5.3
Buchen-Schwefelsäure-Lignin, unlöslicher Anteil .....	4.741	10.850	2.350	0.045	63.0	5.6
Buchen-Schwefelsäure-Lignin, Nr. 13 .....	4.962	11.145	2.410	0.060	62.0	5.5

#### 462. Richard Kuhn und Hellmuth Vetter: Isolierung von Nicotinsäure-amid aus Herzmuskel.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 13. November 1935.)

Aus Konzentraten einer Vitamin-B-Komponente (frei von B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>) haben wir durch langdauernde Extraktion mit Chloroform bei schwach alkalischer und neutraler Reaktion und Erhitzen des Chloroform-Rückstandes auf 150—160° unter 5 × 10<sup>-4</sup> mm ein wachsartig erstarrendes, gelbliches Destillat gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Benzol erhielten wir diese Substanz in schneeweißen, feinen Nadeln vom konstanten Schmp. 129° (Kcr.), die sich als Nicotinsäure-amid (Pyridin-β-carbonsäure-amid) erwiesen.

4.051 mg Sbst.: 8.75 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O. — 2.013 mg Sbst.: 0.400 ccm N (20° 749 mm). — 0.459 mg Sbst. in 5.049 mg Campher: Δ = 25.8°.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (122.05). Ber. C 58.99, H 4.96, N 22.94, Mol.-Gew. 122.  
Gef. „ 58.91, „ 5.14, „ 22.82, „ 137.

Das Absorptions-Spektrum der wäßrigen Lösung ist in Abbild. 1 dargestellt. Aus etwa 15 kg frischem Rinderherz haben wir 147 mg reines Nicotinsäure-amid erhalten. Das Gemisch mit einem synthetischen Präparat vom Schmp. 128° schmolz bei 128°.

<sup>10)</sup> Von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, ausgeführt.