

Alkohol umgelöst. Das 2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) (VI) krystallisierte dabei in glänzenden, gelben Prismen. Schmp. 88°.

0.1198 g Sbst.: 0.3390 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.17, H 5.46.

Bei der Aufspaltung mit Permanganat ergab das Chinon Phthalsäure. Die Synthese des β-Äthyl-naphthalins wurde nach der von A. Barbot (a. a. O.) gegebenen Vorschrift ausgeführt: Herstellung von 2-Äthyl-tetrahydro-naphthalin aus Äthylbromid und Tetrahydro-naphthalin mit Aluminiumbromid, Dehydrierung des erhaltenen Kondensationsproduktes mit Schwefel. Der synthetisch gewonnene Kohlenwasserstoff lieferte dasselbe Pikrat und bei der Oxydation mit Chromsäure auch das gleiche α-Chinon wie der aus dem Steinkohlenteer dargestellte. Mischproben der genannten Stoffe erwiesen ihre Übereinstimmung,

### 313. H. Staudinger und E. Dreher: Über hochpolymere Verbindungen, 142. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über das Lignin<sup>2)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 16. Mai 1936.)

#### Ist das Lignin hochmolekular?

Als Lignin bezeichnet man einen Bestandteil des Holzes, der 60—65% C, 5—6% H, 12—16% Methoxyl enthält<sup>3)</sup>; er ist in verschiedenen Holzsorten zu etwa 22—30% enthalten. Die Hauptbestandteile des Lignins sind aromatischer Natur<sup>4)</sup>. R. S. Hilpert<sup>5)</sup> hat in den letzten Jahren darauf hingewiesen, daß aus einer Reihe von Zuckern, wie Fructose und Arabinose durch Behandeln mit Mineralsäuren unlösliche, tieffarbige Produkte entstehen, die im Aussehen den Säure-Ligninen gleichen; es ist aber noch nicht nachgewiesen, ob diese aromatischen Charakter besitzen. Natürlich ist nicht ausgeschlossen, daß die unlöslichen Säure-Lignine solche huminhaltigen Stoffe beigemischt enthalten.

Von dem aromatischen Bestandteil des Lignins entwarf nun in den letzten Jahren K. Freudenberg auf Grund einer genauen analytischen Untersuchung Formeln, die eine Verknüpfung der aromatischen Reste, die sich vom Coniferylalkohol ableiten, wiedergeben<sup>6)</sup>. Er nimmt dabei

<sup>1)</sup> 141. Mitteil. erscheint gleichzeitig in der Ztschr. physikal. Chem.; 140. Mitteil. vergl. B. 69, 1168 [1936].

<sup>2)</sup> vergl. auch die Diskussion über die Konstitution des Lignins bei der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Darmstadt, Angew. Chem. 49, 324 [1936].

<sup>3)</sup> Für besonders gereinigtes Lignin gibt K. Freudenberg (A. 518, 67 [1935]) folgende Analysenwerte an: C 66—67%; H 6.1%; Methoxyl 16.8%.

<sup>4)</sup> vergl. die Zusammenstellung von W. Fuchs: Chemie des Lignins (Verlag Springer, Berlin 1926); E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1928; K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.

<sup>5)</sup> vergl. R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. 67, 1551 [1934]; R. S. Hilpert u. R. Wagner, B. 68, 371 [1935]; Angew. Chem. 48, 473 [1935]; Cellulosechem. 16, 92 [1935].

<sup>6)</sup> vergl. K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518, 62 [1935]; Angew. Chem. 48, 474 [1935]; 49, 140 [1936].

an, daß das Lignin ein ähnliches Bauprinzip wie andere hochpolymere Naturstoffe besitzt, daß also im Lignin die Grundbausteine zu sehr großen Molekülen verbunden sind. Er sagt z. B. folgendes<sup>7)</sup>:

„Das Lignin vereinigt den Typus des Tannins mit dem der Cellulose. Mit dem Tannin hat es gemeinsam die Freiheiten der Variation innerhalb gewisser Grenzen, die abzustecken der eine Teil der Aufgabe ist; mit der Cellulose hat es gemeinsam das praktisch endlose Molekül.“

und weiter<sup>8)</sup>:

„Diese Hinweise, die sich vermehren ließen, genügen, um eine gewisse Periodizität der Gruppen sicherzustellen, wie sie bei hochpolymeren Substanzen vorliegt. Damit schließt sich das Lignin den übrigen hochpolymeren Naturkörpern an.“

In einer früheren Arbeit spricht K. Freudenberg von kettenförmigen Molekülen des Lignins<sup>9)</sup> und neuerdings von polymerhomologen Kondensationsketten<sup>8a)</sup>.

Die hochmolekularen Naturstoffe wie Cellulose und andere Polysaccharide besitzen nicht praktisch endlose Moleküle<sup>10)</sup>, sondern ihre Moleküle haben eine bestimmte Größe, deren Feststellung für die Kenntnis der Eigenschaften dieser Stoffe wesentlich ist<sup>11)</sup>; dagegen können Bakelite oder Resite<sup>12)</sup> und ähnliche synthetische Hochpolymere praktisch endlose, 3-dimensionale Makro-moleküle enthalten; denn bei der Bildung des unlöslichen Bakelits werden die primären löslichen Kondensationsprodukte, die aus Molekülen einer begrenzten Größe bestehen, so weit kondensiert, daß in einem Bakelitstück schließlich alle Grundbausteine durch Hauptvalenzen zu einem großen 3-dimensionalen Makro-molekül verbunden sein können<sup>13)</sup>.

Was nun das Lignin betrifft, so kennt man sowohl lösliche wie unlösliche Produkte. Eine Bestimmung der Molekülgröße läßt sich nur bei ersteren ausführen. Diese sind relativ niedermolekular, und ihre sämtlichen Eigenschaften sprechen dafür, daß sie ein anderes Bauprinzip als Cellulose und andere ähnliche Hochpolymere besitzen, daß sie also nicht aus längeren Ketten aufgebaut sind. Über die Konstitution der unlöslichen Lignine lassen sich heute noch keine weiteren Aussagen machen, als daß sie ebenfalls anders als die Cellulose aufgebaut sein müssen, also nicht aus Faden-Molekülen bestehen können.

<sup>7)</sup> K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, S. 115.

<sup>8)</sup> K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, S. 132.

<sup>8a)</sup> K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, B. **62**, 1821 [1929].

<sup>9a)</sup> vergl. A. **518**, 84 [1935].

<sup>10)</sup> K. Freudenberg hat in einer früheren Arbeit verallgemeinernd auch dem Inulin einen Aufbau aus langen Ketten zugeschrieben, vergl. z. B. K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **63**, 1530 [1930]. Das Inulin ist dagegen ein relativ niedermolekulares Polysaccharid, vergl. H. Schlubach, B. **62**, 1494 [1929]; E. Berner, B. **66**, 397 [1933]; vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2319 [1930].

<sup>11)</sup> vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag Springer, Berlin 1932); ferner Naturwiss. **1934**, 797.

<sup>12)</sup> K. Freudenberg zieht an anderer Stelle Vergleiche zwischen Bakelit und Lignin, vergl. Tannin, Cellulose, Lignin, S. 137; A. **518**, 84 [1935].

<sup>13)</sup> Über die Konstitution der Bakelite vergl. R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934; M. Koebner, Angew. Chem. **46**, 251 [1933]; A. E. Blumenfeldt, Chem.-Ztg. **1929**, 493; **1931**, 551.

## Die löslichen Lignine.

Lösliche Lignine werden bekanntlich in der Technik<sup>14)</sup> durch Aufschluß von Holz mit Sulfit- oder Alkalilauge<sup>15)</sup> gewonnen. Im Laboratorium werden sie aus Holz durch eine Reihe von Extraktionsverfahren hergestellt, z. B. durch Extraktion mit Glykol<sup>16)</sup>, Methyl-glykol<sup>17)</sup>, Alkohol, Phenol<sup>18)</sup>, Ameisensäure oder Essigsäure<sup>19)</sup> und schließlich Dioxan<sup>20)</sup> bei Gegenwart von geringen Mengen Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure. Die so gewonnenen Lignine sind keine einheitlichen Substanzen<sup>21)</sup>, sondern Gemische. Durch Fraktionieren können sie in leichter oder schwerer lösliche Anteile getrennt werden, wie dies z. B. von H. Pauly und seinen Mitarbeitern gezeigt worden ist, die durch Extraktion des Holzes mit verschiedenen Lösungsmitteln Lignine verschiedener Löslichkeit<sup>22)</sup> erhielten. Von einigen dieser löslichen Lignine wurden Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol und Eisessig ausgeführt, und es wurden dabei Molekulargewichte von 400—3000 beobachtet<sup>23)</sup>. Nach der Raststchen Methode in Campher wurden von H. Pauly und H. Bailom Molekulargewichte von 900—5000 erhalten<sup>24)</sup>. Da bei hochmolekularen Substanzen die kryoskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung in manchen Fällen versagt<sup>25)</sup>, ist durch obige Ergebnisse der niedermolekulare Bau der Lignine noch nicht unbedingt bewiesen.

Wir untersuchten deshalb die spezif. Viscosität verdünnter Lösungen von einigen löslichen Ligninen; schon ihre 1-proz. Lösungen sollten hochviscos sein, falls die Lignine aus langen Kettenmolekülen wie Cellulose und andere hochpolymere Naturkörper aufgebaut wären. Tatsächlich geben aber diese löslichen Lignine niederviscose Lösungen; die spezif. Viscosität dieser 1-proz. Lösungen schwankt zwischen 0.03—0.065<sup>26)</sup>.

<sup>14)</sup> Über die Herstellung von Lignin vergl. W. Fuchs: *Chemie des Lignins* (Verlag Springer, Berlin 1926); E. Hägglund: *Holzchemie*, Leipzig 1928.

<sup>15)</sup> Über die Alkali-Lignine vergl. E. Beckmann u. Mitarbeiter, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 285 [1921]; *Biochem. Ztschr.* **139**, 491 [1923].

<sup>16)</sup> R. S. Hilpert u. E. Littmann, *B.* **67**, 1551 [1934]; B. Rassow u. H. Gabriel, *Cellulosechem.* **12**, 227, 249, 290, 368 [1931]; B. Rassow u. P. Neumann, *C.* **1936** I, 2748.

<sup>17)</sup> W. Fuchs u. R. Daur, *Cellulosechem.* **12**, 103 [1931]; *B.* **62**, 2125 [1929].

<sup>18)</sup> H. Hibbert u. Mitarbeiter, *C.* **1935** II, 2368, 3774, 3775; E. Hägglund, *Cellulosechem.* **8**, 69 [1927]; **9**, 50 [1928]; ferner E. Wedekind u. Mitarbeiter, *Cellulosechem.* **12**, 163 [1931]; E. Wedekind u. J. R. Katz, *B.* **62**, 1172 [1929]; L. Lemmel, *C.* **1933** I, 933; **1935** I, 708; Th. Kleinert u. R. Tayenthal, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 788 [1931].

<sup>19)</sup> H. Pauly u. Mitarbeiter, *B.* **67**, 1177 [1934]; H. Pauly, *Dtsch. Reichs.-Pat.* 309551 [1917].

<sup>20)</sup> E. Wedekind, *Naturwiss.* **23**, 70 [1935].

<sup>21)</sup> z. Tl. liegen Reaktionsprodukte mit den Lösungsmitteln vor.

<sup>22)</sup> *B.* **67**, 1177 [1934].

<sup>23)</sup> vergl. z. B. E. Wedekind u. J. R. Katz, *B.* **62**, 1172 [1929]; H. Pauly u. Mitarbeiter, *B.* **67**, 1177 [1934] u. a. m.

<sup>24)</sup> H. Bailom: *Zur Kenntnis der Xylogene*, Dissertat. Würzburg 1930.

<sup>25)</sup> vergl. z. B. E. Wedekind u. Mitarbeiter, *Cellulosechem.* **12**, 163 [1931]; vergl. auch K. Freudenberg, *I. c.*, S. 109; H. Staudinger u. E. Dreher, *A.* **517**, 194 [1935]; ferner H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, *B.* **68**, 2346 [1935].

<sup>26)</sup> Die spezif. Viscosität von 1-proz. Lösungen kugelförmiger Moleküle ist nach Einstein 0.025; vergl. auch H. Staudinger u. E. Husemann, *B.* **68**, 1691 [1935].

Tabelle 1.  
Spezif. Viscosität verschiedener Lignine in 1-proz. Lösung bei 20°.

Material	Lösungsmittel	$\eta_{sp}$ (1 %)
Phenol-Lignin <sup>27)</sup> .....	Aceton	0.034
Acetyl-phenol-Lignin .....	Aceton	0.028
<i>o</i> -Kresol-Lignin .....	Aceton	0.042
Acetyl- <i>o</i> -kresol-Lignin .....	Aceton	0.031
Lignin aus Buchenholz <sup>28)</sup> .....	Aceton	0.043
	Ameisensäure	0.061
Lignin-sulfonsaures Natrium .....	Ameisensäure	0.064

Viscositätsuntersuchungen an Lignin-Lösungen wurden schon früher von E. Wedekind und Mitarbeitern<sup>29)</sup> vorgenommen. Durch Umrechnung dieser Messungen ergibt sich für eine 1-proz. Aceton-Lösung von Phenol-Lignin bei 22°  $\eta_{sp} = 0.06$ , von Acetyl-phenol-Lignin  $\eta_{sp} = 0.06$ , für 1-proz. Chloroform-Lösungen von Acetyl-phenol-Lignin  $\eta_{sp} = 0.07$ , von Acetyl-resorcin-Lignin  $\eta_{sp} = 0.06$ .

Nach diesen Viscositätsmessungen können also die Lignine keine langen Ketten-Moleküle enthalten. Ihre spezif. Viscosität entspricht ungefähr der des Cellopentaose-acetates vom Molekulargewicht 1542, das in 1-proz. *m*-Kresol-Lösung eine spezif. Viscosität von 0.055 besitzt<sup>30)</sup>. Ein abgebautes Cellulose-acetat vom Polymerisationsgrad 100 besitzt schon in 0.1-proz. Lösung, also 10-mal verdünnterer Lösung, eine spezif. Viscosität von etwa 0.1. Lösungen von abgebauten Cellulosen sind also schon weit höher viscos als die Lösungen des Lignins. Falls die löslichen Lignine aus Ketten-Molekülen beständen, müßten diese Ketten sehr kurz sein und könnten nur etwa 5—6 Coniferyl-alkohol-Reste enthalten<sup>30a)</sup>. Ob aber das Lignin-Molekül überhaupt einen derartigen kettenförmigen Bau besitzt, läßt sich heute noch nicht sagen. Nach Untersuchungen von E. Wedekind und J. R. Katz<sup>31)</sup> haben die Lignin-Moleküle nicht fadenförmige, sondern plättchenförmige Gestalt. Für die niedermolekulare Natur der löslichen Lignine spricht auch ihr physikalisches Verhalten im festen Zustand. Sie sind pulverförmig und lösen sich ohne Quellung, unterscheiden sich also dadurch von hochmolekularen Produkten, wie z. B. der Cellulose. Diese ist infolge ihres Aufbaues aus langen Faden-Molekülen sehr zäh und löst sich unter starken Quellungserscheinungen zu hochviscosen Lösungen.

<sup>27)</sup> Die Phenol-Lignine wurden uns von L. Lemmel, Madrid, in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt. Dieser Autor hat ebenfalls Viscositätsmessungen an verdünnten Lösungen dieser Lignine durchgeführt und ist laut brieflicher Mitteilung zu ähnlichen Resultaten gekommen.

<sup>28)</sup> Diese Lignine wurden uns von Hrn. Prof. Wedekind, Hann.-Münden, zur Verfügung gestellt und wurden durch Extraktion von Holz mittels Dioxans und Salzsäure gewonnen. <sup>29)</sup> E. Wedekind u. Mitarbeiter, *Cellulosechem.* **12**, 173 [1932].

<sup>30)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, *B.* **67**, 479 [1934].

<sup>30a)</sup> A. **518**, 84 [1935] sagt K. Freudenberg, daß 5—10 Einheiten in geregelter Weise kondensiert sein könnten.

<sup>31)</sup> E. Wedekind u. J. R. Katz, *B.* **62**, 1176 [1929].

## Extraktion von Lignin mit Ameisensäure.

Da wir auf Grund der vorstehenden Überlegungen die löslichen Lignine für relativ niedermolekular ansehen, so suchten wir nach organischen Lösungsmitteln, durch die Lignin ohne Verwendung von Mineralsäuren herauszulösen ist<sup>33)</sup>, und fanden ein solches in konzentrierter Ameisensäure. Diese löst bei etwa 100° auch ohne Zusatz von Mineralsäure<sup>32a)</sup> etwa 50% des Lignins des Fichtenholzes heraus. Das so erhaltene Lignin ist in Dioxan löslich und verhält sich ähnlich wie die löslichen Lignine, die mit Ameisensäure oder Dioxan bei Gegenwart von Mineralsäuren aus Holz gewonnen werden. Es besteht aus einem Gemisch von aromatischen, methoxylreichen Stoffen. Durch allmählichen Zusatz von Wasser zur Lösung in Dioxan wird es in Fraktionen zerlegt, die sich nur wenig im Methoxylgehalt unterscheiden. Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan nach der kryoskopischen Methode ergaben Werte von ungefähr 1000. Auch diese Lignine geben niederviscose Lösungen, und zwar beträgt die Viscosität einer 1-proz. Lösung in Dioxan oder Ameisensäure 0.065—0.07, es liegt also ein relativ niedermolekularer Stoff vor. Da dieses neue „Ameisensäure-Lignin“ durch Behandlung des Holzes ohne Mineralsäure erhalten wird, so halten wir es zu Untersuchungen über die Konstitutionsaufklärung des löslichen Lignins für geeignet.

Bei der Behandlung von Fichtenholz mit Ameisensäure werden nicht nur die wasserunlöslichen, methoxylreichen Lignine herausgelöst, sondern es entstehen dabei auch erhebliche Mengen wasserlöslicher, zuckerartiger Stoffe dadurch, daß die Ameisensäure in der Hitze auf Polysaccharide des Holzes einwirkt. Auch die Cellulose des Holzes wird dabei — allerdings nur langsam — angegriffen. Durch 10-stdg. Erhitzen von gereinigter Baumwolle mit Ameisensäure auf 100° werden z. B. ihre Cellulosemoleküle ungefähr auf die Hälfte abgebaut. Bei mehrtägigem Kochen von Baumwoll-Cellulose mit Ameisensäure geht ein Teil in Lösung; der beim Abdampfen der dunklen Lösung verbleibende Rückstand ist methoxylfrei, ebenso enthält der in Ameisensäure ungelöste Teil der Cellulose kein Methoxyl. Bei der Behandlung von Cellulose mit Ameisensäure in der Wärme entstehen also keine methoxylhaltigen Stoffe.

## Über das unlösliche Lignin.

Das Lignin wie die Cellulose des Holzes sind vor dem Behandeln mit Säuren größtenteils unlöslich. Es wird deshalb vielfach angenommen, daß Lignin und Cellulose im Holz unter sich gebunden seien; man kann so mit einer gewissen Berechtigung sagen, daß im Holz die verschiedenen Holzbestandteile zu 3-dimensionalen Makro-molekülen verknüpft sind. Ob aber das unlösliche Lignin, das z. B. von K. Freudenberg<sup>33)</sup> nach Behandeln mit Säure durch Herauslösen der Cellulose mit Schweizers Reagens erhalten wurde, ein 3-dimensionales Makro-molekül von großen Dimensionen darstellt, läßt sich nicht sagen<sup>34)</sup>. Jedenfalls muß das Lignin im Holz locker ge-

<sup>33)</sup> vergl. auch Th. Kleinert, Ztschr. angew. Chem. 44, 788 [1931] über die Extraktion von Lignin mit 50-proz. Alkohol.

<sup>32a)</sup> Nach Pauly, Dtsch. Reichs-Pat. 309551 [1917].

<sup>33)</sup> K. Freudenberg, A. 518, 64 [1935]; ferner: Tannin, Cellulose, Lignin, S. 140, vergl. auch Abb. 7 und 8.

<sup>34)</sup> Es läßt sich heute nicht entscheiden, ob nicht ein Lignin vom Molekulargewicht 10000 bis 20000 schon unlöslich ist.

bunden sein, da sich durch Ameisensäure etwa 50% desselben extrahieren lassen. Einblick in die Konstitution der unlöslichen Lignine wird man wohl erst gewinnen, wenn die der löslichen, die aus Holz durch schorrende Behandlung gewonnen sind, aufgeklärt ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion von Fichtenholz mit Ameisensäure.

Fichtenholzmehl, das durch ein feines Haarsieb gesiebt ist, wird je 15 Stdn. mit Alkohol, Benzol und Aceton extrahiert. Je 50 g des so gereinigten und getrockneten Holzmehles werden mit 500 ccm 92-proz. Ameisensäure, die frei von Mineralsäure ist, in einem Schliffkolben unter Stickstoff-Atmosphäre auf etwa 100° erwärmt. Die Extraktion wird nach jeweils 20, 40, 96, 156 Stdn. unterbrochen, das Ungelöste durch Zentrifugieren abgetrennt und nach dem Auswaschen mit wenig Ameisensäure von neuem mit 500 ccm Ameisensäure extrahiert. Die ersten 2 Extrakte sind tiefbraun gefärbt, die letzteren gelb. Der extrahierte Rückstand ist eine tiefbraune Masse, aus der sich mit Schweizer Reagens stark abgebaute Cellulose extrahieren läßt. Die Ameisensäure-Extrakte werden getrennt im Vakuum auf etwa 100 ccm eingengt, dann mit 1/2 l destilliertem Wasser versetzt und aufgekocht. Dabei setzt sich das Lignin als brauner, flockiger Niederschlag ab, der auf einer Jenaer Glasnutsche abfiltriert und mit viel heißem Wasser ausgewaschen wird. Die so erhaltenen Lignine sind frei von Zucker und Cellulose. Die Prüfung auf Cellulose wurde nach K. Freudenberg<sup>35)</sup> vorgenommen.

Nach 156-stdg. Extraktion wurden auf diese Weise etwa 12—15% an methoxyreichem Lignin gewonnen, also etwa 50% der im Fichtenholz enthaltenen Menge (28—29%). Die Hauptmenge dieses in Ameisensäure löslichen Lignins wird dabei schon in den ersten 10 Stdn. extrahiert. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung und die spezif. Viscosität der bei verschiedener Extraktionsdauer erhaltenen Lignine.

Tabelle 2.

Zusammensetzung und spezif. Viscosität der durch Extraktion mit Ameisensäure erhaltenen Lignine.

Extraktionsdauer	Ausbeute an in Wasser unlöslichem Lignin in %	Methoxylgehalt in %	% C	% H	Spezif. Viscosität einer 1-proz. Lösg. in Ameisensäure
20 Stdn.	9.2	13.01	63.51	5.36	0.07
40 „	2.0	13.07	63.68	6.65	0.068
96 „	0.4	10.36	65.46	5.43	0.079
156 „	0.2	9.83	66.27	5.31	0.073

#### Fraktionierung der Lignine.

Die aus den Ameisensäure-Extrakten durch Wasserzusatz gewonnenen Lignine sind braune Pulver, die sich in Chloroform, Aceton, Ameisensäure und Natronlauge lösen. Zur weiteren Trennung und Reinigung wurden

<sup>35)</sup> A. 518, 64 [1935].

die Roh-Lignine mit reinem acetalfreien Dioxan extrahiert<sup>36)</sup>, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand war ein braunes Pulver, das nach dem Entfernen der leichter löslichen Teile jetzt auch nicht mehr in Ameisensäure löslich war<sup>37)</sup>. Das in Dioxan gelöste Lignin wurde durch allmählichen Zusatz von Wasser in 3 Fraktionen zerlegt. Die 3. Fraktion wurde dabei durch Eindampfen der wäßrigen Aceton-Lösung als pulvriger Rückstand erhalten. Die drei Lignine, ebenso der in Dioxan unlösliche Anteil, hatten ungefähr die gleiche Zusammensetzung. Sie gaben in Dioxan niederviscose Lösungen.

Tabelle 3.  
Fraktionierung der Lignine mit Dioxan.

	Anteil der Fraktion in %	Methoxygehalt in %	% C	% H	$\eta_{sp} 1\%$ in Dioxan bei 20°	Eigenschaften	Mol.-Gew. kryosk. in Dioxan
Ausgangs-Lignin ...	100	14.15	64.33	5.56	—	Hellbraunes, feines Pulver, z. Tl. in Dioxan löslich	—
Dioxan-Lignin 1. Fraktion.....	etwa 50 %	13.02	63.16	5.63	0.077	desgl., in Dioxan ohne Rückstand löslich	etwa 1000
2. Fraktion	etwa 20 %	13.75	62.38	5.38	0.059 0.066	desgl.	etwa 1000
3. Fraktion aus Dioxan und Wasser	etwa 15 %	14.20	63.16	5.63	0.063 0.060	braunes Pulver, in wäßrig. Dioxan löslich	—
In Dioxan unlöslicher Rückstand	etwa 7 %	14.19	63.37	5.81	—	braunes Pulver, unlöslich in Dioxan und HCO <sub>2</sub> H	—

Von Fraktion 1 und 2 wurden Molekulargewichtsbestimmungen in reinem acetalfreien Dioxan ausgeführt<sup>38)</sup>.

<sup>36)</sup> Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, sprechen wir an dieser Stelle den besten Dank für die liebenswürdige Überlassung dieses Präparates aus.

<sup>37)</sup> Die Löslichkeit dieses Anteils in Ameisensäure bei der Extraktion wird wohl durch die Beimengung von leicht löslichem Lignin bewirkt.

<sup>38)</sup> Die kryoskopische Konstante für Dioxan ist 5.01; vergl. W. Hertz u. E. Lorenz, Ztschr. physikal. Chem (A) 140, 406 [1929].

Tabelle 4.

Molekulargewichtsbestimmungen von Ligninen in Dioxan.

	Substanz g	Lösungsmittel g	$\Delta$	Mol.-Gew.
1. Fraktion	0.176	25.80	0.0333	1020
	0.0982	20.67	0.024	1000
	0.1012	20.67	0.024	1020
2. Fraktion	0.0720	20.67	0.017	1020
	0.092	20.67	0.022	1015
	0.0462	20.67	0.011	1020
	0.142	20.67	0.036	960

## Untersuchung der wasserlöslichen Ameisensäure-Extrakte.

Die Ameisensäure-Extrakte des Fichtenholzes waren nach dem Ausfällen des Lignins durch Zusatz von Wasser tiefbraun gefärbt; nach Abfiltrieren des wasserunlöslichen Lignins wurde die stark verdünnte Ameisensäure-Lösung zur Gewinnung dieser wasserlöslichen Extrakte eingedampft und die Ameisensäure durch mehrmaligen Zusatz von Wasser und Verdampfen völlig entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 60° stellten die wasserlöslichen Anteile dunkelbraune, schmierige, süß schmeckende Massen dar, die Fehlingsche Lösung stark reduzierten. Folgende Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Menge und Zusammensetzung dieser wasserlöslichen Anteile. Nach ihrer Zusammensetzung stellen diese Substanzen Umwandlungsprodukte von Kohlenhydraten dar. Der geringe Methoxylgehalt rührt wahrscheinlich von sehr leicht löslichen Lignin-Anteilen her; diese bedingen wohl den etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt dieser Produkte. Ihre Lösungen sind wie die der Lignine niederviscos.

Tabelle 5.

Zusammensetzung und spezif. Viscosität der wasserlöslichen Anteile der Extrakte aus Fichtenholz mit Ameisensäure.

Extraktionsdauer	%-Gehalt des wasserlöslichen Anteils	Methoxylgehalt in %	% C	% H	$\eta_{sp}$ 1% in Ameisensäure	Eigenschaften
20 Stdn.	31	0.79	44.70	6.23	0.037	braunes, lockeres Pulver, hygroskop. stark zuckerhaltig
40 Stdn.	9.6	0.35	45.59	5.90	0.036	braune, süß schmeckende Masse, an der Luft zerfließend
96 Stdn.	4.2	0.35	45.42	6.32	0.051	Glasige, sehr hygroskop. Masse, an der Luft zerfließend
156 Stdn.	4.0	0.26	44.56	5.92	0.059	desgl.



CH-Gehalt des Lignins	ber. für $C_6H_{10}O_6$	ber. für $C_6H_{12}O_6$
C 66—65	C 44.4	C 40.0
H 5—6	H 6.2	H 6.7
OCH <sub>3</sub> 13—16		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Untersuchungen unseren wärmsten Dank aus.

### 314. Huang-Minlon (Yangchow, China): Über die Alkaloide der chinesischen Corydalisknollen (*Corydalis ambigua* „Yen-Hu-So“).

[Aus d. Pharmazeut. Institut u. Laborat. für angew. Chemie d. Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 18. Juni 1936.)

Die Wurzelknollen der Corydalisarten enthalten eine große Anzahl verschiedenartig konstituierter Alkaloide. Gadamer und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben *Corydalis cava* eingehend bearbeitet und konnten die meisten der aufgefundenen Alkaloide in ihrer Struktur aufklären. Nicht so weit fortgeschritten ist die Erforschung der Alkaloide der chinesischen *Corydalis* (*Corydalis ambigua* Yen-Hu-So), die ebenfalls zahlreiche Alkaloide enthält, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Während *Corydalis cava* etwa 5% an Basen aufweist, wird von Makoshi<sup>2)</sup> der Prozentgehalt bei *Corydalis ambigua* mit 0.09 angegeben. Makoshi<sup>2)</sup>, der als erster die chemische Untersuchung der chinesischen *Corydalis* durchführte, konnte an tertiären Basen das Corydalin, Corybulbin, Protopin und eine Substanz vom Schmp. 197—199° isolieren. An quartären Basen fand er Dehydro-corydalin, das bei der Reduktion 2 isomere, optisch inaktive Corydaline vom Schmp. 135° und 159° lieferte, und einen Körper, der ein rotes, nadelförmiges Hydrochlorid bildet und durch Reduktion in eine tertiäre Base vom Schmp. 218—219° übergeführt werden kann. Weiterhin hat sich T. Q. Chou<sup>3)</sup> mit der Isolierung der Alkaloide von *Corydalis ambigua* befaßt. Insgesamt stellte er 13 Alkaloide fest, wie folgende Tab. 1 zeigt.

Nur 4 von den von T. Q. Chou isolierten Basen sind bis jetzt in ihrer Konstitution erkannt. Es schien daher von Interesse, die chinesische *Corydalis* systematisch zu untersuchen, um so mehr, als ihre Knollen stark gelb gefärbt sind, was auf einen reichlichen Gehalt an quartären Basen hindeutet, die bis jetzt noch wenig bearbeitet worden sind. Die Auffindung von Beziehungen zwischen tertiären und quartären Basen ist phytochemisch von Bedeutung.

<sup>1)</sup> Zusammenstellung der Literatur s. bei R. Seka in G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [1933], S. 693 Ziffer 140 a.

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **246**, 381 [1908].

<sup>3)</sup> Chin. Journ. Physiol. **2**, 203 [1928]; **3**, 69, 301 [1929]; **7**, 35 [1933]; **8**, 155 [1934].