

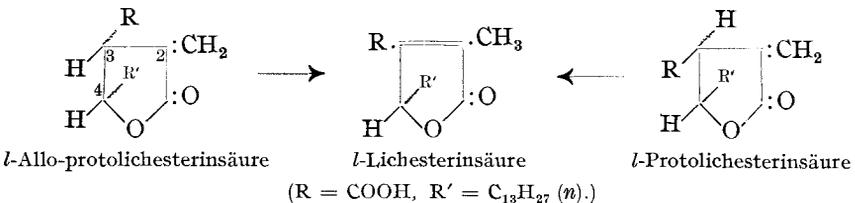
der Titration $\frac{1}{2}$ Stde. in Eiswasser zur Zersetzung des Säurechlorids liegen zu lassen. Chlor-kohlensäure-ester sind in Eiswasser so beständig, daß der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff gut titriert werden kann. Am leichtesten von ihnen wurde der Chlor-kohlensäure- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -ester hydrolysiert. Bei den Versuchen mit Phosgen, den Chlor-kohlensäure-estern und den Chloriden der stärkeren Säuren wurde mit etwa 0.02-n. Ammoniak titriert, bei den übrigen Versuchen mit einer gleich starken Diäthylamin-Lösung. Im ersten Fall wurde Methylrot als Indicator gebraucht, im letzteren Azolithmin³⁵⁾ oder, was noch bessere Resultate zu geben schien, ein Misch-Indicator von Neutralrot und Methylenblau³⁶⁾.

Die oben erwähnten mittleren Geschwindigkeits-Konstanten wurden in gewöhnlicher Weise berechnet; für a kam also die Differenz des Anfangs- und Endtiters zur Anwendung, zu der bei den Versuchen mit Chlor-kohlensäure-estern noch die oben erwähnte durch die Folgereaktion bedingte Korrektur hinzugefügt wurde.

190. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXIX. Mitteil.: Über die Bestandteile von Cetraria islandica (L.) Ach. (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 14. April 1937.)

Vor einiger Zeit haben Asahina und Yanagita¹⁾ aus einem Exemplar von Cetraria islandica aus Hokkaido, welche von der europäischen Art morphologisch kaum verschieden ist, sich aber durch das Fehlen der Fumarprotocetrarsäure chemisch unterscheidet, neben *d*-Proto-lichesterinsäure eine stark linksdrehende, isomere Säure isoliert, die sich wie die *l*-Proto-lichesterinsäure zur *l*-Lichesterinsäure isomerisieren ließ. Da bei der Umlagerung die Konfiguration am 4-Kohlenstoffatom unberührt blieb, so hielten sie die neue Säure für das andere, theoretisch mögliche Isomere der *l*-Proto-lichesterinsäure und nannten sie *l*-Allo-protolichesterinsäure:



Als wir aber mehrere Exemplare der Cetraria islandica aus Hokkaido, die der eine von uns für botanische Zwecke in kleinen Portionen gesammelt hatte, gesondert extrahierten, erhielten wir bei einigen *d*-Proto-lichesterinsäure allein, aber bei anderen eine fast einheitliche, noch stärker linksdrehende, isomere Säure, die sich auch in die *l*-Lichesterinsäure überführen ließ. Im Gegensatz zur früheren, fein krystallinischen *l*-Allo-protolichesterinsäure

³⁵⁾ nach Förster, Ztschr. analyt. Chem. 28, 428 [1889], gereinigt.

³⁶⁾ s. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 64 [Berlin 1931].

1) B. 69, 120 [1936].

(vom Schmp. 88° mit $[\alpha]_D - 49-56^\circ$), deren Trennung von der *d*-Protolichesterinsäure uns große Schwierigkeiten bereitete, krystallisiert die jetzt erhaltene Säure in großen durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 107° mit $[\alpha]_D - 102^\circ$, so daß sie als die reine *l*-Allo-protolichesterinsäure betrachtet werden muß. Mit dieser reinen Substanz bzw. deren Derivaten haben wir die physikalischen Eigenschaften von neuem bestimmt, durch welche die früheren auf Grund der unreinen Substanzen erhaltenen Daten ersetzt werden müssen.

Im Zusammenhang mit diesem Befund haben wir mehrere Exemplare der *Cetraria islandica* und deren Formen verschiedener Herkunft auf ihren Säuregehalt geprüft.

Beim Verdampfen der ätherischen Auszüge verbleiben fast farblose, krystallinische Rückstände (Roh-Säure), deren Schmelzpunkte und besonders spezifische Drehwerte (D.-W.) für die weitere Beurteilung wichtig sind. Wenn die Roh-Säure aus den Exemplaren von *Cetraria islandica* aus Japan (PD-, weißpunktiert) rechtsdrehend ist, so ist in ihr die *d*-Protolichesterinsäure vorherrschend vorhanden. Ist die spezifische Drehung der Roh-Säure stärker als -70° , so läßt sich aus ihr die *l*-Allo-protolichesterinsäure schon nach einmaligem Umlösen fast rein erhalten. Liegt sie aber gegen -50° oder noch schwächer, so besteht die Roh-Säure aus einem Gemisch von *d*-Protolichesterinsäure und *l*-Allo-protolichesterinsäure, deren Trennung mit kleineren Substanzmengen fast unmöglich ist. Mit 10 g Roh-Säure von $[\alpha]_D - 45.62^\circ$ konnten Asahina und Yanagita früher nur die *d*-Protolichesterinsäure rein isolieren. Ihre *l*-Allo-protolichesterinsäure war noch sehr unrein. In wenigen Fällen fanden wir solche Exemplare, deren Drehwerte gegen -12° lagen und deren Roh-Säuren für reine *l*-Protolichesterinsäure gehalten wurden. Aber beim Isomerisieren ergaben sie *d*-Lichesterinsäure, so daß die ursprünglichen Säuren im wesentlichen aus der *d*-Protolichesterinsäure bestehen und ihre D.-W. durch Beimengung von *l*-Allo-protolichesterinsäure maskiert gewesen waren. Es sei noch hinzugefügt, daß die größtenteils aus *l*-Allo-protolichesterinsäure bestehende Roh-Säure immer mit einer kleinen Menge *l*-Lichesterinsäure verunreinigt ist, die sich aber wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit scharf von der *l*-Allo-protolichesterinsäure trennen läßt. Hieraus folgt, daß *Cetraria islandica* aus Japan chemisch recht heterogen ist. Hingegen enthält *Cetraria islandica* f. *tenuifolia* aus Japan, die sich immer durch die positive Paraphenylendiamin-Reaktion auszeichnet, neben Fumar-protocetrarsäure etliche Menge *l*-Protolichesterinsäure oder manchmal Fumar-protocetrarsäure allein.

Die europäische *Cetraria islandica*, die gewöhnlich fumarprotocetrarsäure-haltig (PD+) ist, enthält, nach Zopf als Fettsäure *d*-Protolichesterinsäure. Das primäre Vorkommen der Lichesterinsäure — eine von älteren Forschern verteidigte Meinung²⁾ — stellte Zopf³⁾ in Abrede; er faßte die letztere als Umwandlungsprodukt der Proto-lichesterinsäure auf, entstanden durch gröbere Behandlung bei der Darstellung. Bei den uns zur Verfügung gestellten europäischen Exemplaren (*C. islandica* u. *crispa*) konnten wir die Zopfsche Angabe bestätigen. Dagegen haben wir aus *Cetraria islandica* f.

²⁾ Arch. Pharmaz. **236**, 504 [1898]; ebenda **241**, 1 [1903].

³⁾ Flechtenstoffe, S. 18.

tenuifolia (PD—) aus Norwegen, die wir Hrn. Lynge (Oslo)⁴⁾ verdanken, neben viel *l*-Allo-protolichesterinsäure auch eine kleine Menge *l*-Lichesterinsäure isoliert. Da wir bei der Isolierung möglichst schonend gearbeitet haben, so ist hier von Umlagerung keine Rede. Weiter konnten wir feststellen, daß ein tenuifolia-Exemplar aus Baden (Feldberg) ein Gemisch von *l*-Alloproto- und *l*-Lichesterinsäure, ein anderes aus Norddeutschland (Lausitz) fast reine *d*-Proto-lichesterinsäure enthielt.

Wie wir oben gezeigt haben, enthält die Flechte *Cetraria islandica* (im weiteren Sinne), abgesehen von der Fumar-protocetrarsäure, die sich durch Paraphenylendiamin leicht nachweisen läßt, je nach den Varietäten, Formen und Standorten verschiedene Stereoisomere der Proto-lichesterinsäure, ja sogar deren Isomerisationsprodukt Lichesterinsäure. Hieraus ist ersichtlich, daß die mit blindlings gesammelten oder von Drogenhändlern bezogenen Materialien ausgeführten Untersuchungen widersprechende Ergebnisse liefern mußten.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cetraria islandica* aus Japan (PD—).

Das vorsichtig von Beimengungen befreite Exemplar wird mit Äther 1 Stde. unter Rückfluß extrahiert, der Äther-Auszug mit eiskalter *n*-Sodalösung geschüttelt und der Soda-Auszug sofort in eiskalte, 10-proz. Salzsäure eingegossen. Das dabei Ausgeschiedene wird in Äther aufgenommen, die Äther-Lösung nach einmaligem Waschen mit Wasser und Entfärbung durch Kohle entwässert und verdampft. Dieser Rückstand bildet bald durchsichtige, große Tafeln, bald aber eine weiß getrübbte Krystallmasse, die zerkleinert und im Vak. getrocknet wird (Roh-Säure).

Der von dieser Roh-Säure befreite, ursprüngliche Äther-Auszug hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand, der sterinartige Farbreaktionen zeigt (mit konz. Schwefelsäure violette, mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid rosa-violett-grüne Färbung). Wegen Mangel an Material wurde die Substanz nicht weiter untersucht.

Exemplare aus Hokkaido (PD—, weiß punktiert).

Nr.	Thallus-Menge	Ausbeute an Roh-Säure	$[\alpha]_D$ (Zimmer-Temp.)
I.	23 g	0.860 g (3.7 %)	—92.49°
II.	8 g	0.270 g (3.4 %)	—90.24°
III.	3 g	0.054 g (1.8 %)	—76.38°
IV.	8 g	0.270 g (3.4 %)	—21.0°
		(Schmp. 92—98°)	
V.	7 g	0.150 g (2.15 %)	+10.0°
		(Schmp. 102—104°)	
VI.	11 g	0.31 g (2.8 %)	—71.0°
VII.	6 g	0.13 g (2.1 %)	—79.0°
VIII.	7 g	0.15 g (2.1 %)	—72.0°
IX.	3 g	0.07 g (2.3 %)	—74.0°

(I—III, Berg Tomurausi; IV—V, Berg Asibetu; VI—IX, Berg Daisetu.)

4) Auch an dieser Stelle spreche ich Hrn. Dr. B. Lynge meinen herzlichen Dank aus, Asahina.

l-Allo-protolichesterinsäure.

Die aus den Exemplaren I u. II erhaltenen Roh-Säuren werden vereinigt und aus 20 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen umgelöst, wobei farblose, durchsichtige, oft 3 mm lange Tafeln vom Schmp. 107—108° erhalten werden. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, läßt sich aber am besten aus Eisessig umkrystallisieren.

0.0414 g Sbst., in Chloroform zu 1.1 ccm gelöst, α : —3.83° (1 dm, 18°). Mithin $[\alpha]_D^{18}$: —102.00°.

3.795 mg Sbst.: 9.750 mg CO₂, 3.275 mg H₂O.

C₁₉H₃₂O₄. Ber. C 70.37, H 9.88. Gef. C 70.07, H 9.66.

Setzt man unter dem Deckglas Ammoniak zu, so entstehen granuliert, schneekrystallartige Gebilde.

Isomerisation zu *l*-Lichesterinsäure: 0.15 g *l*-Allo-protolichesterinsäure werden in 5 ccm Acetanhydrid gelöst und im Ölbad 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Das daraus mit Wasser ausgefällte Produkt bildet beim Umlösen aus Eisessig kleine, farblose Schuppen vom Schmp. 124°. Ausb. 0.08 g.

0.0348 g Sbst., in Chloroform zu 1.1 ccm gelöst, α : —0.95° (1 dm, 15°). Mithin $[\alpha]_D^{15}$: —30.03°.

Bei Ammoniak-Zusatz bildet die Lichesterinsäure allmählich lange Nadeln des Ammoniumsalzes — ein scharfer Unterschied gegenüber ihren Isomeren.

Pyrazolin-Derivat: 0.2 g *l*-Allo-protolichesterinsäure werden in überschüss. Diazomethan-Äther gelöst und 6 Stdn. stehen gelassen. Die immer noch gelb gefärbte Lösung wird durch Zusatz von Eisessig entfärbt, dann durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert und verdampft. Der Rückstand bildet bei 2-maligem Umlösen aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 67°.

0.0466 g Sbst. in Chloroform zu 1.1 ccm gelöst, α : —7.89°. (1 dm, 20°.) Mithin $[\alpha]_D^{20}$: —186.24°.

3.740 mg Sbst.: 9.055 mg CO₂, 3.095 mg H₂O.

C₂₁H₃₆O₄N₂. Ber. C 66.30, H 9.47. Gef. C 66.03, H 9.26.

l-Dihydro-alloprotolichesterinsäure: 0.24 g *l*-Allo-protolichesterinsäure absorbieren in Eisessig-Lösung, Palladium-Kohle als Katalysator, 17.2 ccm Wasserstoff (ber. für eine Doppelbindung 16.7 ccm). Das durch Wasser-Zusatz ausgefällte Reduktionsprodukt bildet beim Umlösen aus Eisessig farblose Nadeln, die gegen 111° zusammensintern und sich bei 121—123° verflüssigen. Die Aceton-Lösung ist gegen Permanganat beständig.

0.0463 g Sbst. in Chloroform zu 1.1 ccm gelöst, α : —2.42° (1 dm, 21°). Mithin $[\alpha]_D^{21}$: —57.24°.

3.730 mg Sbst.: 9.570 mg CO₂, 3.510 mg H₂O.

C₁₉H₃₄O₄. Ber. C 69.94, H 10.43. Gef. C 69.97, H 10.52.

l-Lichesterinsäure.

Aus der Eisessig-Mutterlauge der *l*-Allo-protolichesterinsäure fällt durch Wasser die restliche Roh-Säure, die bei erneutem Umlösen aus Eisessig neben breiten, durchsichtigen Tafeln (*l*-Allo-protolichesterinsäure!) winzige, weiße Krystall-Körnchen liefert. Bei gelindem Erwärmen werden nur die ersteren leicht gelöst und sind durch rasches Filtrieren von den letzteren

scharf zu trennen. Die so erhaltenen Körnchen bilden beim Umlösen aus Eisessig farblose Schuppen vom Schmp. 122—124°. Ausb. 60 mg. Die Aceton-Lösung ist gegen Permanganat ziemlich beständig. Beim Zusammenbringen mit Ammoniak auf dem Objektträger bildet die Substanz allmählich lange Nadeln (lichesterinsaures Ammonium!).

0.0357 g Sbst. in Chloroform zu 1.1 ccm gelöst, α : -1.11° (1 dm, 18°). Mithin $[\alpha]_D^{18}$: -31.40° .

3.500 mg Sbst.: 9.060 mg CO₂, 3.150 mg H₂O.

C₁₀H₃₂O₄. Ber. C 70.37, H 9.88. Gef. C 70.60, H 10.07.

Die Roh-Säure III lieferte beim Isomerisieren eine Lichesterinsäure vom Schmp. 119—122° und von $[\alpha]_D^{20}$ -24.68° ; sie bestand also hauptsächlich aus *l*-Allo-protolichesterinsäure.

Die Roh-Säure IV lieferte beim Isomerisieren eine Lichesterinsäure vom Schmp. 113—117° und von $[\alpha]_D^{21}$ $+9.56^{\circ}$; die Roh-Säure bestand hauptsächlich aus *d*-Proto-lichesterinsäure.

Die Roh-Säure V lieferte, bei einmaligem Umlösen aus Eisessig eine Säure vom Schmp. 106° und von $[\alpha]_D^{20}$ $+12.12^{\circ}$. Also war sie ziemlich reine *d*-Proto-lichesterinsäure.

Die vereinigten Roh-Säuren VI—IX (0.66 g) wurden aus Eisessig umgelöst, wobei sich zunächst kleine Krystall-Aggregate vom Schmp. 121—122° ausschieden. Ausb. 0.2 g. Sie bilden farblose, kleine Schuppen vom Schmp. 123—124° (aus Eisessig); $[\alpha]_D^{20}$ -30.37° . Also lag hier *l*-Lichesterinsäure vor. Aus dem Filtrat davon wurde *l*-Allo-protolichesterinsäure vom Schmp. 104—106° und von $[\alpha]_D^{22}$ -101.81° erhalten. Ausb. 0.2 g.

Exemplare aus Hondo (PD—, weiß punktiert).

Nr.	Thallus-Menge	Roh-Säure	$[\alpha]_D$ (Zimmer-Temp.)
X.	49 g	0.30 g (0.6%)	+9.0°
XI.	60 g	0.38 g (0.6%)	+10.0°
XII.	40 g	0.92 g (2.3%)	-94.0°
XIII.	18 g	0.18 g (1%) (Schmp. 90—95°)	-12.9°
XIV.	18 g	0.25 g (1.4%) (Schmp. 88—95°)	-28.1°
XV.	10 g	0.09 g (0.9%) (Schmp. 97—99°)	-96.25°
XVI.	12 g	0.10 g (0.9%) (Schmp. 96—99°)	-96.43°

(X—XII, Berg Sirouma; XIII—XIV, Berg Norikura; XV—XVI, Berg Taro.)

Die Roh-Säuren X + XI bilden beim Umlösen aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 105—106°, $[\alpha]_D^{20}$ $+12.47^{\circ}$. Sie sind also fast reine *d*-Proto-lichesterinsäuren.

Die Roh-Säuren XII liefern aus Eisessig als schwerer löslichen Anteil 11.6 mg *l*-Lichesterinsäure vom Schmp. 123° und $[\alpha]_D^{20}$ -31.29° . Der Rest, der in Form durchsichtiger Tafeln auftritt, besteht aus *l*-Allo-protolichesterinsäure (Schmp. 107—108° und $[\alpha]_D^{20}$ -101.14°).

Die Roh-Säuren XIII + XIV bilden aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 98—102° und $[\alpha]_D^{18}$ -18.5° , die beim Isomerisieren eine Lichesterinsäure vom Schmp. 114—117° und $[\alpha]_D^{17}$ -20.83° liefern; die Roh-Säure

war also ein Gemisch von *l*-Allo-protolichesterinsäure und *d*-Proto-lichesterinsäure (weniger).

Die Roh-Säuren XV + XVI bilden aus Eisessig farblose, durchsichtige, große Tafeln vom Schmp. 104—105° und $[\alpha]_D^{21} -101.95^0$. Also ist sie fast reine *l*-Allo-protolichesterinsäure.

Exemplare aus Sikoku (PD—, weiß punktiert).

Nr.	Thallus-Menge	Roh-Säure	$[\alpha]_D^{21}$
XVII.	4 g	0.03 g (0.7 %)	—11.0°
XVIII.	7 g	0.055 g (0.8 %)	—68.0°
XIX.	8 g	0.08 g (1.0 %)	—56.0°

(XVII—XIX, Berg Isiduti.)

Die Roh-Säure XVII liefert beim Isomerisieren eine Lichesterinsäure vom Schmp. 113—115° und $[\alpha]_D^{20} +14.22^0$. Hieraus ist zu schließen, daß die Roh-Säure keine *l*-Proto-lichesterinsäure, sondern mit etwas *l*-Allo-protolichesterinsäure verunreinigte *d*-Proto-lichesterinsäure ist.

Die Roh-Säuren XVIII + XIX bilden beim Isomerisieren eine Lichesterinsäure vom Schmp. 112—115° und $[\alpha]_D^{20} -14.66^0$; die Roh-Säure ist daher ein Gemisch von *l*-Allo-protolichesterinsäure und etwas *d*-Proto-lichesterinsäure.

Extraktion von *Cetraria islandica* f. *tenuifolia* aus Japan
(PD +, nicht weiß punktiert).

Die Exemplare werden zunächst mit Äther (ätherlösliche Rohsäure) und dann mit Aceton erschöpfend extrahiert (Fumar-protocetrarsäure).

Nr.	Thallus-Menge	äther-lösl. Roh-Säure	$[\alpha]_D^{22}$	Fumarprotocetrarsäure
XX. (Sirouma)	30 g	0.05 g (0.16 %)	—10°	0.26 g (0.82 %)
XXI. (Komagatake)	23 g	0	—	0.44 g (1.4 %)

Die Roh-Säure XX liefert aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 105° und $[\alpha]_D^{22} -12.76^0$. Also ist sie fast reine *l*-Proto-lichesterinsäure.

Extraktion von *Cetraria islandica* aus Europa
(PD +, weiß punktiert).

Nr.	Thallus-Menge	ätherlösl. Roh-Säure	Schmp.	$[\alpha]_D^{15}$	Fumar-protocetrarsäure
XXII. (Norwegen)	45 g	0.08 g (0.2 %)	106°	+12.75°	1.2 g (2.7 %)
XXIII. (f. <i>crispa</i> Norwegen) .	135 g	0.21 g (0.15 %)	106°	+11.4°	1.0 g (0.74 %)

Wie aus dem Schmp. sowie dem D.-W. ersichtlich, sind die beiden Roh-Säuren XXII u. XXIII fast reine *d*-Proto-lichesterinsäure.

Extraktion von *Cetraria islandica* f. *tenuifolia* aus Europa
(PD—, nicht weiß punktiert).

55 g Flechten aus Norwegen ergaben 0.8 g (1.4 %) ätherlösliche Roh-Säure, die nach 3-maligem Umlösen aus Eisessig als schwerlöslichen Anteil 18 mg *l*-Lichesterinsäure (Schmp. 124° und $[\alpha]_D^{18} -30.55^0$) lieferte. Der

Rest bildete bei weiterem Umlösen aus Eisessig breite, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 107—108° und $[\alpha]_D^{15} -102.76^{\circ}$ und erwies sich als reine *l*-Alloprotolichesterinsäure. Das daraus mittels Diazomethans dargestellte Pyrazolin-Derivat bildete farblose Krystalle vom Schmp. 65—67° und $[\alpha]_D^{18} -181.87^{\circ}$.

6 g eines zweiten Exemplars aus der Lausitz (Norddeutschland) ergaben 0.028 g Roh-Säure vom Schmp. 95—102° und $[\alpha]_D^{18} -45.46^{\circ}$, die beim Isomerisieren eine *l*-Lichesterinsäure vom Schmp. 117—121° und $[\alpha]_D^{17} -30.12^{\circ}$ lieferte. Mithin scheint die Roh-Säure ein Gemisch von *l*-Allo- und *l*-Lichesterinsäure zu sein.

7.5 g eines dritten Exemplars vom Feldberg (Baden) ergaben 0.047 g Roh-Säure, Schmp. 102—103° und $[\alpha]_D^{20} +10.74^{\circ}$, die beim Isomerisieren *d*-Lichesterinsäure vom Schmp. 121—123° und $[\alpha]_D^{20} +32.59^{\circ}$ lieferte. Die Roh-Säure war also fast reine *d*-Proto-lichesterinsäure.

191. Hermann Friese: Die Darstellung und Sulfonierung des Lignins aus Roggenstroh und Fichtenholz (V. Mittel. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 17. April 1937.)

In der Chemie des Lignins stehen sich heute zwei Anschauungen diametral gegenüber. Auf Grund langjähriger Versuche und Erfahrungen auf diesem Gebiet schreibt K. Freudenberg¹⁾ dem Lignin aromatischen Charakter zu, während R. S. Hilpert²⁾ die Existenz des ursprünglichen Lignins überhaupt leugnet und es als Reaktionsprodukt säureempfindlicher Kohlehydrate des Holzes aufgefaßt haben will. Eine Zusammenführung dieser beiden Ansichten durch die Annahme, daß bei der Behandlung des verholzten Gewebes mit Säuren, die in ihm enthaltenen und in ihrem Aufbau noch nicht erkannten Kohlehydrate kondensiert und gleichzeitig aromatisiert werden und damit das bis jetzt als Lignin bezeichnete Produkt entstehen lassen, ist wissenschaftlich und auch gefühlsmäßig abzulehnen. Es steht jedoch fest, daß die mittels Säureaufschluß isolierten und in allen Medien unlöslichen Ligninpräparate sämtlichen Versuchen, tiefer in ihr Gefüge und ihren Aufbau einzudringen, einen bis jetzt ungebrochenen Widerstand entgegen gesetzt haben.

Vor einiger Zeit konnte in eigenen Versuchen³⁾ gezeigt werden, daß ein Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Eisessig (1 : 1), welches ungefähr 8—10 Vol.-% Schwefelsäure enthält, imstande ist, Kiefern- und auch Fichtenholzmehl so gut wie quantitativ innerhalb kurzer Zeit in Lösung zu bringen. Die Polysaccharide des Holzes werden zu einfachen Zucker-acetaten abgebaut und sind chloroformlöslich, der Lignin-Anteil wird sulfoniert und wasserlöslich. Es konnte weiter festgestellt werden, daß die als Bariumsalz isolierte Ligninsulfonsäure keine einheitliche Substanz darstellt und daß sie zum Teil mit sulfoessigsäurem Barium, das immer als Nebenprodukt entsteht

¹⁾ K. Freudenberg u. Mitarb., B. **62**, 1554 [1929].

²⁾ R. S. Hilpert u. Mitarb., Cellulosechem. **17**, 25 [1936].

³⁾ B. **63**, 1902 [1930].