

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].

und sehr schwer abzutrennen ist, verunreinigt ist. Eine Entscheidung über die Frage, ob die Schwefelsäure nur sulfurierend gewirkt hatte, oder ob Anlagerung an eine Doppelbindung unter Bildung einer Oxy-sulfonsäure eingetreten war, wie dies unter den angewandten Reaktionsbedingungen⁴⁾ hätte der Fall sein können, mußte offengelassen werden.

Die Versuche sind nun weiter geführt worden und wurden auch auf das Roggenstroh ausgedehnt. Wie zu erwarten, setzte die Reaktion weit heftiger, als wie beim Holzmehl beschrieben, ein. Ein 6-Vol.-% Schwefelsäure enthaltendes Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Eisessig (2.5 : 1), dem zur leichteren Lösung der Zucker-acetate etwas Chloroform beigegeben worden war, wirkte so heftig auf Roggenstroh ein, daß die Reaktion durch Eiskühlung gemäßigt werden mußte. Das Stroh nahm zuerst grünliche Färbung an, die bald in Braun umschlug; nach einigen Stunden war eine viscose, bald dünnflüssig werdende Lösung entstanden. Es wurde bei allen Versuchen darauf geachtet, daß auch auf dem Höhepunkt der Reaktion die Innentemperatur nicht über 45° stieg. Die Aufarbeitung geschah zunächst ähnlich, wie früher mitgeteilt; die Reaktionslösung wurde in ein turbinirtes Gemisch von Wasser und Chloroform eingerührt, nach der Schichttrennung die wäßrige Lösung noch erschöpfend mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Lösung blieb einige Tage stehen, war dann völlig blank geworden und hinterließ nach dem Eindunsten einen hellgelben Sirup, der zum Teil krystallisierte und vollkommen frei von Methoxyl und Schwefel war. Die Krystalle erwiesen sich als α -Cellobiose-acetat, während der Rest aus verschiedenen Zucker-acetaten bestand und leicht in Äther löslich war. Nach Eliminierung der Acetylgruppen betrug die Ausbeute an freien Kohlehydraten durchschnittlich 75% des angewandten Strohs. Es muß noch hinzugefügt werden, daß sich bei der Aufarbeitung an der Grenzfläche der Chloroform- und Wasser-Lösung ein voluminöser Niederschlag gebildet hatte, der abzentrifugiert wurde; er machte ungefähr 1% des Ausgangsmaterials aus und war sehr stark aschehaltig.

Die saure, wäßrige Lösung, welche demnach den restlichen Anteil der Strohs substanz enthielt, wurde mit $\frac{3}{4}$ der auf Schwefelsäure berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert und nach dem Absaugen solange mit Wasser unter vermindertem Druck bei höchstens 45° eingedunstet, bis sämtliche Essigsäure mit überdestilliert war, dann mit Bariumcarbonat völlig neutralisiert, abgenutscht und eingedunstet. Für den zurückbleibenden, sulfoessigsäures Barium enthaltenden Salzkuchen erwies sich nach längeren Versuchen folgender Weg als geeignet:

Zunächst wurde mit absolutem, dann mit 80-proz. Methanol erschöpfend extrahiert und die dabei in Lösung gegangenen Anteile getrennt mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Dabei blieb ein Teil ungelöst zurück, der sich bei allen Versuchen als sulfoessigsäures Barium erwies. Die Acetylierungsflüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten unter vermindertem Druck, zuletzt unter Zusatz von 50-proz. Alkohol einen Sirup, der sich in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen, aber chloroform- und gleichzeitig wasserlöslichen Anteil zerlegen ließ. Die ätherlösliche Fraktion erwies sich nach der Analyse als reines Zucker-acetat, frei von Methoxyl und Schwefel. Sie trat in wesentlichen Mengen nur beim Methanol-Auszug auf, während sie

4) H. Friese, B. 64, 2103 [1931].

bei der Auskochung mit 80-proz. Methanol nicht 1% der Substanz ausmachte. Bei der chloroformlöslichen Fraktion war das Verhältnis etwas verschoben. Die Ausbeuten der aus den beiden Auskochungen erhaltenen chloroform- und wasserlöslichen Substanzen, die sich übrigens nicht weiter aufteilen ließen, hängen sehr stark von der anfangs angewandten Schwefelsäurekonzentration ab; mit steigendem Schwefelsäuregehalt vermindern sie sich erheblich. Die Analysendaten zeigen ebenfalls eine gewisse Abhängigkeit, sie schwanken zwischen 0.8% Ba, 0.5% S, 5% OCH₃, 30% Essigsäure und 3.5% Ba, 1.5% S, 7% OCH₃ und 15% Essigsäure. Wie später gezeigt werden soll, sind diese Präparate mittels Schwefelsäure in eine sulfonierte Ligninkomponente und einen Kohlehydrat-Anteil spaltbar, es dürfte hier eine chemische Verknüpfung dieser beiden Bestandteile des Strohes vorliegen. Die Ausbeute schwankt zwischen 4 und 10% des angewandten Ausgangsmaterials.

Der auch in 80-proz. Methanol nicht lösliche Anteil hatte einen durchschnittlichen Bariumgehalt von 32% und gab bei der Acetylierung weder an Äther noch an Chloroform lösliche Bestandteile ab. Wie frühere Versuche bereits gezeigt hatten, führten Umfälloperationen zu keinem wesentlichen Fortschritt; es wurde daher die Methode der Ultrafiltration in wäßriger Lösung eingeführt, und es gelang tatsächlich, auf diese Art und Weise eine saubere Abtrennung des sulfoessigsäuren Bariums zu erzielen. Zur Anwendung gelangte zunächst ein mittels 10-proz. Eisessig-Kollodium-Lösung hergestelltes Filter nach Bechhold und König und später Ultrafilter verschiedener Porenweite. Bei den Versuchen zeigte sich, daß auch bei dem Filter mit größter Porenweite stets eine braune Gallerte als nicht ultrafiltrierbar zurückblieb, die mit viel Alkohol gefällt wurde und dann als braunes Pulver anfiel. Die wäßrige Lösung dieses Präparates war durch ein gewöhnliches Hartfilter filtrierbar; die Ausbeute betrug durchschnittlich 3% des angewandten Ausgangsmaterials, die Analysendaten waren 42.6% C, 3.9% H, 5.5% S, 14.5% Ba und 9% OCH₃.

Zur Feststellung der freien OH-Gruppen wurden Acetylierungsversuche ausgeführt, die erhebliche Schwierigkeiten verursachten. Beim Kochen der freien Säure mit Essigsäure-anhydrid trat teilweise Verharzung ein, die dann zur Reaktion gebrachten Bariumsalze lieferten ganz unregelmäßige Essigsäurewerte. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei einer Temperatur bis zu 80° unter ständigem Rühren der feingepulverten Substanz ließen sich ungefähr 13% Essigsäure einführen, doch streuten auch hier die Werte erheblich. Nun wurde das Bariumsalz in wenig Wasser gelöst, mit viel Alkohol zu einem flockigen Niederschlag gefällt, leicht zentrifugiert, der Alkohol zuerst durch Eisessig und schließlich durch Essigsäure-anhydrid verdrängt. Das so vorbereitete Material nahm bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin etwa 20% Essigsäure auf. Der Methoxylwert war erhalten geblieben, die Farbe des Präparates war hellbraun, ebenso bestand noch die Wasserlöslichkeit. Ob die Acetylierung sämtliche OH-Gruppen erfaßt hatte, blieb zweifelhaft, da sich Oxy-sulfonsäuren erfahrungsgemäß nur unvollständig in ihre Essigsäure-Derivate überführen lassen.

Bei der Aufarbeitung der Ultrafiltrate setzten noch nicht vollständig überwundene Schwierigkeiten ein. Es lag nahe, Ultrafilter mit immer feinerer Porenweite zu verwenden, jedoch filtrierte sämtliche Lösungen ohne Rückstand, das sulfoessigsäure Barium ließ sich also so nicht vom Lignin abtrennen.

Nun wurden die freien Säuren dargestellt und eine Trennung durch Fraktionieren aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln versucht, wobei zwar eine große Anzahl von Fraktionen erhalten wurde, die aber sämtlich uneinheitlich waren. Die Darstellung von Säurechloriden sowie eine Veresterung verlief ebenfalls negativ. Ein Versuch, die OH-Gruppen im Lignin durch Methylierung oder Acetylierung abzudecken, um andere Löslichkeitseigenschaften zu erzielen, war im Hinblick auf die angestrebte Trennung erfolglos. Deshalb kehrte man wieder zu den Bariumsalzen zurück, da sich überdies gezeigt hatte, daß die freie Ligninsulfonsäure empfindlich war.

Durch wahlweises Behandeln mit Methanol verschiedener Konzentration konnte schließlich indizienmäßig bewiesen werden, daß die Ultrafiltrate aus einem ligninsulfonsauren Barium bestehen, welches ähnliche Analysendaten zeigt, wie der nicht ultrafiltrierbare Anteil; daneben ließ sich nur noch sulfonessigsäures Barium nachweisen. Das Ultrafiltrat konnte nämlich auf diesem Wege in zahlreiche Fraktionen zerlegt werden, deren Endwerte zwischen einem Körper mit etwa 14—15% Ba, 9% OCH_3 , 5.5% S und einer anderen Substanz mit etwa 48% Ba, 0% OCH_3 sowie 11.5% S lagen. Die Zwischenfraktionen besaßen einen von 14—45% steigenden Ba- und von 9 auf 0% fallenden Methoxylwert. Sie ließen sich nach den Endwerten hin aufteilen. Ein Haltepunkt wurde nicht beobachtet. War der Bariumgehalt eines abgetrennten Präparates auf über 40% gestiegen, so trat beginnende Wasserunlöslichkeit ein, während die Substanzen mit darunter liegendem Bariumgehalt ihre Wasserlöslichkeit immer beibehielten. In Anbetracht der schwierigen Trennung könnte man beinahe in Versuchung kommen, eine Molekülverbindung zwischen diesen beiden Stoffen anzunehmen.

Wenn man einen Bariumgehalt von 14% zugrunde legt, beträgt die Ausbeute etwa 5—6% der Strohschubstanz.

Vor der Auswertung der geschilderten experimentellen Befunde soll zunächst das Ergebnis eines unter gleichen Bedingungen erfolgten Ansatzes mit Fichtenholzmehl beschrieben werden, dessen Aufarbeitung auf demselben Wege geschah. Aus der Chloroform-Lösung wurden 65% des angewandten Holzes an Kohlehydraten isoliert. Die Methanol-Auszüge des rohen Bariumsalzes lieferten nach der Acetylierung noch 2% an freien Zuckern, während im Gegensatz zum Roggenstrohversuch an chloroform- und gleichzeitig wasserlöslichen Verbindungen keine nennenswerten Mengen (1—2%) entstanden waren. Die dann folgende Ultrafiltration ergab eine wesentlich höhere Ausbeute an nicht ultrafiltrierbarer Substanz, nämlich 8% des Ausgangsmaterials. Die Analysendaten dieses ebenfalls braunen, pulverförmigen Präparates stimmen mit denen der aus Roggenstroh isolierten Verbindung hinlänglich überein, sie sind: 42.5% C, 3.9% H, 5.3% S, 14% Ba und 11.5% OCH_3 . Der Methoxylwert liegt etwas höher, doch ist dies aus der Herkunft des Präparates zu erklären. Nach der Acetylierung hatte die Substanz 28% Essigsäure aufgenommen, also bedeutend mehr als das aus Roggenstroh dargestellte Produkt.

Die Aufarbeitung der Ultrafiltrate ergab ebenfalls das gleiche Bild. Auch hier strebten die erhaltenen Fraktionen den vorhin beschriebenen Endwerten zu.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde bereits die Umsetzung eines nach K. Freudenberg dargestellten Ligninpräparates mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure beschrieben und gezeigt, daß im Gegensatz zum

ursprünglichen Lignin des Holzes nur zum geringen Teil Lösung eintrat; aus der Lösung ließen sich ein Zucker-acetat und wasserlösliche Ligninsulfonsäure isolieren. K. Freudenberg⁵⁾ stellte später bei einem von ihm hergestellten Präparat fast gar keine Löslichkeit fest. Es konnte nun bewiesen werden, daß ein Lignin, welches nach dem Willstätter-Verfahren mit überkonzentrierter Salzsäure oder mit 66-proz. Schwefelsäure dargestellt worden war und keine Kohlehydrate mehr enthielt, unter den mitgeteilten Bedingungen und im Gegensatz zum ursprünglichen Lignin im Holz nicht in Lösung zu bringen war, trotzdem Sulfonierung eingetreten war. Das gleiche Verhalten zeigte das Lignin aus dem Scholler-Tornesch-Prozeß, bei dem die löslichen Anteile etwa 2% betragen.

Ist der Aufschluß des Holzes vorher nicht vollständig geschehen, wie dies bei der Freudenbergschen Lignindarstellung oft der Fall zu sein pflegt, so sind in dem Präparat noch Lignin-Zuckerkomplexe vorhanden, die von dem sauren Sulfonierungsgemisch in ätherlösliche Zucker-acetate und eine wasserlösliche Ligninsulfonsäure gespalten werden. Der bereits vorher durch die Einwirkung von Mineralsäure vollkommen von den Polysacchariden befreite Lignin-Anteil hat unter dem Einfluß der Säure eine Selbstkondensation erlitten und ist auch durch Sulfonierung nicht mehr in Lösung zu bringen.

Diese Vorstellung setzt eine chemische Bindung wenigstens eines Teils des Lignins mit den polymeren Kohlehydraten des Holzes voraus. Sie wird durch die in der nächsten Abhandlung beschriebene Darstellung der Ligninsulfonsäure aus der Sulfitablauge gestützt.

Es wurde vorhin gesagt, daß ein Volumengehalt von 8—10% Schwefelsäure in der Reaktionslösung vorhanden sein muß, um Holzmehl quantitativ in Lösung zu bringen. Bei einer Konzentration der Mineralsäure von 4.5% bleibt ein unlöslicher Rückstand von etwa 1.5%, der bei einem Säuregehalt von 2.3% auf etwa 40% ansteigt. Es war nun zu untersuchen, ob es sich bei diesem Produkt um unverändertes Ausgangsmaterial handelte, oder ob hier eine Komponente stark angereichert war. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß nach beendeter Reaktion von der Lösung abzentrifugiert wurde, der stark gequollene Rückstand zuerst mit Eisessig, dann gründlich mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen wurde. Die hinterbliebene braune Substanz, die keinerlei Holzstruktur mehr aufwies, besaß etwa 48.8% C, 5.1% H, 1.7% S, 4.1% OCH₃ und 32% Essigsäure.

Durch Behandeln mit 5 Vol.-proz. Schwefelsäure im Ölbad trat eine Spaltung in einen Zucker-Anteil, der als ätherlösliches Acetat isoliert wurde, und einen Lignin-Anteil ein, der infolge Einwirkung der Mineralsäure zum größten Teil ungelöst zurückgeblieben war. Das Mengenverhältnis entsprach der Verteilung der beiden Komponenten im Holz.

Wenn die Versuchsergebnisse kurz diskutiert werden, so fällt das ungleiche Verhalten des ursprünglichen Lignins und der isolierten Lignine gegenüber dem Sulfonierungsgemisch auf. Trotz starker Quellung wurden aus den isolierten Präparaten keine löslichen Sulfonsäuren erhalten. E. Hägglund⁶⁾ sowie K. Freudenberg⁷⁾ haben eine ähnliche Erscheinung beim Behandeln ihrer Substanzen mit Sulfitkochlauge beobachtet. Der Schluß liegt tatsächlich

⁵⁾ Cellulosechem. **12**, 263 [1931].

⁶⁾ Biochem. Ztschr. **257**, 467 [1933].

⁷⁾ B. **62**, 1816 [1929].

nahe, daß das mit Mineralsäuren dargestellte Lignin und wahrscheinlich auch das Freudenberg'sche Präparat ein Kondensationsprodukt der ursprünglichen Substanz darstellt.

Es liegt dagegen kein Grund vor, an der Existenz des Lignins an sich zu zweifeln. Bestünde die Hilpertsche Anschauung zu Recht, dann blieben für den Ablauf der geschilderten Reaktion zwei Wege offen. Die empfindlichen Kohlehydrate des verholzten Gewebes müßten entweder unter dem Einfluß des sauren Sulfonierungsgemisches verharzen oder sie müßten gleich den bekannten Polysacchariden zu einfachen Zucker-acetaten abgebaut werden. Beides ist nicht der Fall, die Schwefelsäure tritt vielmehr direkt mit dem Ligninmolekül in Reaktion unter Bildung einer echten Sulfonsäure, und zwar wird nur der methoxylhaltige Anteil des Roggenstrohs oder Fichtenholzes sulfoniert.

Wenn man einmal die nach dem gewöhnlichen Säureaufschluß des Holzes erhaltene Lignin-Ausbeute mit der nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Menge an Ligninsulfonsäure vergleicht, so weichen die Zahlen kaum von einander ab. Nun lassen sich aber, wie gesagt, die Säurelignine sulfonieren, ohne dabei löslich zu werden, der Schwefelgehalt des Tornesch-Lignins beträgt 4.8%, der des mittels 66-proz. Schwefelsäure hergestellten Lignins 4.15%. Rechnet man die infolge gleichzeitiger Acetylierung eingetretenen Essigsäurereste ab, so zeigt es sich, daß diese Präparate fast den gleichen Schwefelgehalt wie die direkt aus Stroh oder Holz gewonnenen Ligninsulfonsäuren haben. Die Atomgruppierung, welche für die Sulfonierung des ursprünglichen Lignins verantwortlich zu machen ist, muß also auch im Säurelignin erhalten geblieben sein und kann die eingetretene Kondensation nicht veranlaßt haben. Der Vorgang der Lignindarstellung wird beim Mineralsäureaufschluß dahin gedeutet, daß infolge der starken Acidität des angewandten Reagens die in der verholzten Faser vorhandenen Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen gelöst werden, wobei im Lignin sauerstoffhaltige Gruppen frei werden, die sich untereinander kondensieren und die ideale Unlöslichkeit der Substanz herbeiführen. Wird der Aufschluß dagegen mit einem Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäuregemisch durchgeführt, bei dem die Schwefelsäure nur bis zu 10 Vol.-% vertreten ist, so findet ebenfalls Spaltung des Lignin-Zuckerkomplexes statt, das vorhandene Essigsäure-anhydrid deckt jedoch sofort die freigelegten Gruppen im Lignin ab, so daß eine Kondensation nicht erfolgen kann.

Es wäre noch zu klären, ob die Schwefelsäure eine sulfurierende oder addierende Einwirkung auf das Lignin ausübt. Nun ist früher beschrieben worden, daß Phenole und deren Äther⁸⁾ durch das Sulfonierungsgemisch aus Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure zwar sehr leicht sulfuriert werden, daß dieses Reagens aber gleichzeitig geeignet ist, an hydroaromatische Verbindungen mit ungesättigter Bindung, Schwefelsäure unter Bildung einer Oxy-sulfonsäure anzulagern⁹⁾. Das Verfahren wurde nun, wie später ausführlich mitgeteilt wird, auch auf aliphatische ungesättigte Alkohole und Zucker ausgedehnt, die ebenfalls in glatter Reaktion Oxy-sulfonsäuren liefern. Wurde dagegen Schwefelsäure allein auf diese Verbindungen zur Einwirkung gebracht, so trat zum größten Teil Verharzung und Spaltung ein. Eine

⁸⁾ H. Friese, B. **64**, 2109 [1931].

⁹⁾ H. Friese, B. **64**, 2103 [1931].

Entscheidung darüber, wie die Verhältnisse beim Lignin liegen, soll noch nicht getroffen werden.

In seinen Arbeiten, die ihn bekanntlich zur Verneinung des Ligninbegriffes geführt haben, hat R. S. Hilpert¹⁰⁾ unter anderem auch 72-proz. Schwefelsäure bei -10° mit Roggenstroh umgesetzt und überraschenderweise eine fast vollständige Löslichkeit erzielt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der nach seiner Zusammensetzung ein Kohlehydrat von der Formel $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ sein soll, also der ungefähren Zusammensetzung des Ausgangsmaterials entsprach. Beim Behandeln mit der gleichen Säure unter gewöhnlichen Bedingungen gab diese Substanz 24% des üblichen Ligninwertes. Weiterhin setzte R. S. Hilpert¹¹⁾ mit Alkali vorbehandeltes Weizenstroh bei $15-20^{\circ}$ mit einem Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Gemisch um, dem als Acetylierungskatalysator etwa 1 Vol.-% Schwefelsäure zugesetzt worden war. Er erhielt in 83-proz. Ausbeute ein acetyliertes Produkt mit 61.6% Essigsäure und 1.3% Methoxyl, während 17% teilweise unlöslich geblieben und teilweise wohl beim Eingießen der Acetylierungslösung in Wasser nicht ausgefallen waren. Das Acetat gab mit 72-proz. Schwefelsäure eine 12-proz. Lignin-Ausbeute.

Der Vergleich mit den eigenen Versuchen an Fichtenholz, bei dem eine zur Lösung unzureichende Menge Schwefelsäure (2.3 Vol.-%) verwendet wurde, liegt nahe. Hier blieb eine Substanz als unlöslich zurück, die zwar Schwefel enthielt, aber in ihrer Zusammensetzung dem ursprünglichen Holz nahezu entsprach. Mit 10-proz. Schwefelsäure wurde sie in Zucker und Lignin gespalten.

Man kann, um die Existenz des Lignins aufrechtzuerhalten, die Hilpertschen Versuche das Stroh betreffend auch folgendermaßen erklären: Zunächst könnte infolge der tiefen Temperatur eine teilweise Sulfurierung des Lignin-Anteils ohne weitergehende Reaktion erfolgen und damit Eintreten der Löslichkeit. Näher liegt jedoch die Annahme, daß bei der Behandlung des Strohes mit Mineralsäuren bei tiefer Temperatur gemeinsam mit der Cellulose, die unter diesen Bedingungen kaum einen Abbau erleidet, auch die Ligninkohlenhydrat-Verbindungen in Lösung gehen, die niedrige Temperatur verhindert dabei eine Spaltung dieses Komplexes und damit eine Kondensation, sowie ein Unlöslichwerden des Lignins. Erst die nachträgliche Einwirkung der konzentrierten Säure bei gewöhnlicher Temperatur löst die chemische Verknüpfung des Lignins mit dem Kohlehydrat-Anteil, so daß jetzt die Kondensation und Unlöslichkeit bewirkt wird.

Für die Hilpertschen Acetylierungsversuche des Strohs gelten dieselben Verhältnisse. Hier findet bereits eine teilweise Acetolyse der Polysaccharide statt sowie eventuell eine geringe Sulfonierung des Lignins, der größte Teil des Ausgangsmaterials bleibt jedoch unangegriffen und wird nur acetyliert.

Ein ähnlicher Vorgang findet übrigens bei der früher beschriebenen Reaktion des Holzes mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid¹²⁾ statt, bei dem ein Teil der Holzsubstanz löslich wird. Neben freiem Cellulose-triacetat treten Verbindungen von noch nicht geklärter Natur auf, deren Bruttoszusammensetzung zwischen der des Lignins und der Cellulose liegt.

¹⁰⁾ R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. **68**, 16 [1935].

¹¹⁾ R. S. Hilpert u. O. Peters, B. **68**, 1575 [1935].

¹²⁾ H. Friese, B. **62**, 2538 [1929].

Eine zwingende Notwendigkeit, die Existenz des Lignins zu verneinen, liegt nicht vor. Im folgenden soll als Lignin derjenige Anteil der verholzten Faser angesprochen werden, der sich mittels eines Gemisches von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure sulfonieren läßt und gleichzeitig Träger des Methoxyls ist.

Beschreibung der Versuche.

Abbau von Roggenstroh mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure.

In ein unter Eiskühlung hergestelltes Gemisch von 750 ccm Essigsäure-anhydrid, 300 ccm Eisessig, 100 ccm Chloroform und 75 ccm Schwefelsäure wurden innerhalb einer halben Stunde 210 g von den Knoten befreites gehäckseltes Roggenstroh (1.33% Asche, 9.2% Wasser, 3.77% Methoxyl) hinzugegeben. Nach ungefähr 15 Min. setzte die Reaktion unter heftiger Wärme-Entwicklung und Grünfärbung des Materials ein, so daß von außen gekühlt werden mußte. Nach 3 Stdn. war eine dunkelbraune, viscose Lösung entstanden, die nach einiger Zeit leichtflüssig wurde. Die Reaktionslösung wurde 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann noch einmal mit einem Gemisch von 150 ccm Essigsäure-anhydrid, 60 ccm Eisessig, 20 ccm Chloroform und 15 ccm Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt, 16 Stdn. bei 45° gehalten und dann in ein Gemisch von 1 l Wasser und 2 l Chloroform eingerührt. Nach der Schichtentrennung wurde die saure wäßrige Lösung noch 3-mal mit je 1.5 l Chloroform ausgeschüttelt. Beide Lösungen hatten geringe Mengen einer flockigen Substanz suspendiert, die durch Zentrifugieren abgetrennt wurde. Das Gewicht betrug 3.0 g (47.91% Asche, 0.0% Methoxyl).

Die Chloroform-Lösung blieb einige Tage stehen und war dann vollkommen klar geworden, der abgeschiedene geringe wäßrige Anteil wurde mit der Hauptlösung vereinigt. Die Chloroform-Lösung wurde unter vermindertem Druck zum leichten Sirup eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehenlassen hatten sich Krystalle abgeschieden, die durch Absaugen auf einer Glasfritte und Waschen mit Methylalkohol isoliert wurden. Ausb. 37.8 g, Essigsäuregehalt 70%, Schmp. 229°.

Das Filtrat wurde mehrmals mit Alkohol unter vermindertem Druck eingedunstet, um noch vorhandenes Essigsäure-anhydrid zu entfernen. Als Rückstand verblieb ein gelber Sirup, der beim scharfen Trocknen fest wurde (214 g). Er war frei von Schwefel und Methoxyl und besaß einen Essigsäurewert von 59.96%.

0.1531 g Sbst. verbraucht, 7.75 ccm n_{15} -NaOH.

Die Essigsäurezahl gibt nicht den Endwert an, denn als eine kleine Probe mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid nachacetyliert wurde, zeigte es sich, daß das Präparat nun 73.6% Essigsäure besaß. Der Verlust an Acetylgruppen ist aus der wiederholten Behandlung der Zucker-acetate mit Alkohol zu erklären, bei der teilweise Umesterung eingetreten war.

Die saure wäßrige Lösung wurde mit 300 g Bariumcarbonat abgestumpft, vom Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und das Filtrat solange bei 45° unter vermindertem Druck und öfterem Zusatz von Wasser eingedunstet, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Auffüllen auf etwa 1 l wurde mit überschüss. Bariumcarbonat zuerst auf dem

Wasserbade und dann im Ölbade (120°) kurze Zeit gekocht, heiß abgesaugt und der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen. Die klare braune Lösung wurde im Vak. eingedunstet. Der feste braune Rückstand (etwa 63 g) gab nach dem Auskochen mit insgesamt 1 l absol. Methanol 36.8 g lösliche Produkte ab, die 30.58% Barium enthielten.

0.1540 g Sbst.: 0.0800 g BaSO₄.

Die anschließende Extraktion mit 80-proz. Methanol (800 ccm) lieferte noch 5 g lösliches Material von 26.13% Ba.

0.1498 g Sbst.: 0.0665 g BaSO₄.

30.0 g des methanol-löslichen Anteils wurden mit 200 ccm Pyridin und 160 ccm Essigsäure-anhydrid 8 Stdn. unter Rühren auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, vom Ungelösten abgesaugt und dieser Anteil noch einmal acetyliert. Der beim Absaugen der Acetylierungsflüssigkeit hinterbliebene Rückstand (17.3 g) besaß 48.3% Barium. Methoxyl war nicht nachzuweisen.

0.1588 g Sbst.: 0.1304 g BaSO₄.

Die vereinigten Acetylierungslösungen wurden im Vak. eingedunstet, zum Schluß unter Zusatz von 100 ccm 50-proz. Alkohol und anschließend erschöpfend mit Äther ausgekocht. Der ätherunlösliche Teil, der glatt in Chloroform löslich war, wog 18.1 g, besaß 3.2% Ba, 9.1% OCH₃ und 15.4% Essigsäure. Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

0.1587 g Sbst.: 0.0086 g BaSO₄. — 0.1523 g Sbst.: 0.1050 g AgJ. — 0.1632 g Sbst. verbraucht. 2.1 ccm *n*/₅-NaOH.

5 g wurden mit 75 ccm 15-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. im Ölbade erhitzt, stark mit Wasser verdünnt, wobei etwa 1 g eines braunen, stark aschehaltigen Produktes anfiel. Die saure Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, eingedunstet, der zurückgebliebene braune Sirup mit 30 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäure-anhydrid bei 60° acetyliert und nach dem Eindampfen mit Äther ausgekocht. Es wurden 3 g einer löslichen Substanz isoliert, die frei von Asche, Schwefel und Methoxyl war und einen Essigsäurewert von 73.17% besaß. Die genaue Bestimmung des Zuckers ist im Gange.

0.1722 g Sbst. verbraucht. 10.50 ccm *n*/₅-NaOH.

4 g der in 80-proz. Methanol löslichen Fraktion wurden ebenfalls mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 70 ccm Pyridin 10 Stdn. bei 80° behandelt, vom Rückstand abgesaugt und gut mit heißem Chloroform gewaschen. Erhalten 3 g, unlöslich in Wasser, mit 44.79% Ba.

0.1536 g Sbst.: 0.1541 g BaSO₄.

Das Filtrat lieferte 0.2 g ätherlösliches Acetat und 1.1 g chloroform- und gleichzeitig wasserlösliche Anteile.

Ultrafiltration der in 80-proz. Methanol unlöslichen Substanz.

Die Ausbeute betrug 20 g. Die Substanz wurde in 250 ccm Wasser durch Schütteln auf der Maschine gelöst; dabei blieben 2 g eines graugefärbten Salzes zurück, das sich als fast reines sulfoessigsäures Barium erwies. Nach dem Auffüllen auf 500 ccm wurde die Lösung durch ein auf einer porösen Porzellannutsche niedergeschlagenes Kollodiumfilter, das nach Bechhold und König aus einer 10-proz. Eisessig-Kollodium-Lösung hergestellt worden war, unter ständigem Rühren und Saugen an der Pumpe filtriert. Der nicht ultrafiltrierbare Anteil wurde weiter unter öfterem Zusatz von Wasser durch

ein Ultrafilter „fein“¹³⁾ gegeben; der Haltepunkt war aber bald erreicht, da nur noch geringe Anteile filtrierten. Die auf dem Filter zurückgebliebene Gallerte gab nach dem Fällen mit Alkohol 4.3 g eines braunen Pulvers, dessen wäßrige Lösung durch ein gewöhnliches Hartfilter glatt hindurchging. Die Analyse zeigte folgende Werte: 42.68% C, 3.95% H, 5.12% S, 8.99% OCH₃, 14.65% Ba.

0.2007 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 0.0507 g BaSO₄ (S). — 0.1521 g Sbst.: 0.1036 g AgJ. — 0.1570 g Sbst.: 0.0391 g BaSO₄ (Ba).

Die Werte der Kontrollanalysen schwankten um 0.5%, was aus der Natur der Substanz zu erklären ist.

Die Acetylierung wurde bei 80° mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid nach der im allgemeinen Teil beschriebenen Vorbehandlung ausgeführt. Ein äther- und chloroformlöslicher Bestandteil trat höchstens in Spuren auf. Der Essigsäurewert des hellbraunen Pulvers betrug 19.49%.

0.4042 g Sbst. verbraucht. 5.2 ccm *n*/₄-NaOH.

Die Ultrafiltrate wurden vereinigt, das Volumen auf 300 ccm zurückgeführt und die Lösung nun durch ein Ultrafilter „feinst“ gegeben. Jedesmal, wenn 250 ccm filtriert waren, wurde unterbrochen, das Filtrat entfernt und eingedunstet, die Lösung wieder auf 300 ccm aufgefüllt, wieder ultrafiltriert und das Verfahren 7-mal wiederholt. Die zur Trockne gebrachten Filtrate zeigten folgende Daten:

1. Filtrat: 3.6 g 42.01% Ba, 0.0% OCH₃. — 2. Filtrat: 2.2 g 39.33% Ba. — 3. Filtrat: 1.0 g 38.96% Ba. — 4. Filtrat: 0.9 g 34.6% Ba, 1.2% OCH₃. — 5. Filtrat: 1.0 g 29.1% Ba. — 6. Filtrat: 1.0 g 28.0% Ba. — 7. Filtrat: 1.5 g 21.6% Ba, 5.6% OCH₃. — 8. Filtrat: 1.0 g 18.9% Ba.

Auf dem Filter blieb 1 g zurück, das 15.4% Ba und 8.04% OCH₃ besaß. 0.1485 g Sbst.: 0.0389 g BaSO₄. — 0.2029 g Sbst.: 0.1263 g AgJ.

Die Lösungsrückstände der Filtrate 2—6 (5.5 g) wurden vereinigt und mit 75 ccm Wasser heiß behandelt, dabei blieben fast 2 g mit einem Bariumgehalt von 43.5% zurück. Die Lösung wurde heiß mit Methanol bis zur Trübung versetzt, abkühlen gelassen und zuletzt kurz in Eis gestellt. Der Niederschlag betrug 1.2 g und hatte 32.2% Ba. Das Filtrat wurde eingedunstet, mit Filtrat 7 und 8 vereinigt und anschließend zuerst mit 50 ccm 50-proz., dann mit 50 ccm 33-proz. Methanol ausgekocht. Unlöslich zurückgeblieben waren 1.1 g mit 18.75% Ba; in 50-proz. Methanol hatten sich 0.5 g (22.58% Ba) gelöst und in 33-proz. Methanol 0.7 g mit 14.3% Ba und 9.63% OCH₃.

0.1725 g Sbst.: 0.0421 g BaSO₄. — 0.2114 g Sbst.: 0.1224 g AgJ.

Aus dem Verlauf der Ultrafiltration ist deutlich ersichtlich, wie zunächst das niedrigmolekulare sulfoessigsäure Barium filtrierte. Acetylierungsversuche, die mit den einzelnen Fraktionen ausgeführt wurden, ergaben weder äther- noch chloroformlösliche Anteile.

2. Abbaubersuch von Roggenstroh.

Dieser Versuch gelangte unter etwas schärferen Bedingungen zur Ausführung. Es kamen 105 g Roggenstroh, 375 ccm Essigsäure-anhydrid,

¹³⁾ Die Ultrafilter wurden stets von der Membranfiltergesellschaft in Göttingen bezogen. Gearbeitet wurde mit Porzellantrichter-Apparaten verschiedener Größe.

150 ccm Eisessig, 50 ccm Chloroform und 50 ccm Schwefelsäure zur Anwendung. Die Reaktionszeit betrug 4 Tage, die Temperatur 45°. Die Aufarbeitung geschah genau so, wie im ersten Versuch beschrieben. Der abzentrifugierte Rückstand wog 1.4 g und war ebenfalls stark aschehaltig. Aus der Chloroform-Lösung ließen sich 16.6 g Cellobiose-acetat und 124.8 g ätherlösliche Zucker-acetate mit einem Essigsäuregehalt von 70.68 % isolieren.

0.1613 g Sbst. verbraucht. 9.50 ccm $n/5$ -NaOH.

Die Auskochung des rohen Bariumsalzes mit Methanol lieferte 5 g lösliche Produkte, aus denen sich nach der Acetylierung 4.4 g ätherlösliches Zucker-acetat isolieren ließen, während 0.6 g sulfoessigsäures Barium zurückblieben. An chloroform- und gleichzeitig wasserlöslichen Bestandteilen waren infolge der angewandten schärferen Reaktionsbedingungen nur 2 g entstanden, die 0.85 % Ba, 5.7 % OCH_3 und 28.78 % Essigsäure besaßen.

0.1534 g Sbst.: 0.0022 g BaSO_4 . — 0.1496 g Sbst.: 0.0644 g AgJ. — 0.1525 g Sbst. verbraucht. 3.65 ccm $n/5$ -NaOH.

Schwefel war deutlich nachweisbar.

Die Auskochung mit 80-proz. Methanol hinterließ 3 g Rückstand, der nach dem Acetylieren 0.4 g Zucker-acetat, 0.9 g sulfoessigsäures Barium und 1.5 g chloroformlösliche Substanz lieferte.

Die Ultrafiltration des in 80-proz. Methanol nicht gelösten Anteils wurde mit einem Ultrafilter „fein“ durchgeführt. Als nicht ultrafiltrierbar erwiesen sich 2.6 g, die 42.10 % C, 3.90 % H, 14.9 % Ba, 9.94 % OCH_3 und 5.71 % S besaßen.

0.2011 g Sbst.: 0.3104 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.1723 g Sbst.: 0.0437 g BaSO_4 (Ba). — 0.1500 g Sbst.: 0.1128 g AgJ. — 0.1616 g Sbst.: 0.0669 g BaSO_4 (S).

Das Acetylierungsprodukt hatte 19.61 % Essigsäure.

0.2019 g Sbst. verbraucht. 3.3 ccm $n/5$ -NaOH.

Die Ultrafiltrate (16.5 g) ließen sich nach Endwerten von 14 % Ba und 44 % Ba nach der gleichen Methode aufteilen.

Abbau von Fichtenholzmehl.

105 g Fichtenholzmehl (mit Aceton extrahiert) wurden mit 450 ccm Essigsäure-anhydrid, 150 ccm Eisessig, 100 ccm Chloroform und 60 ccm Schwefelsäure umgesetzt. Nach einigen Stunden war die Masse dünnflüssig geworden und blieb dann 15 Stdn. in einem Thermostaten bei 50°. Nach dem Abzentrifugieren des geringen Rückstandes, der mit Eisessig und Chloroform gut gewaschen wurde, und Einengen der Reaktionslösung bei 35° und 0.3 mm um $1/3$ des Volumens wurde in 1.2 l Eiswasser gegossen und sofort mit insgesamt 4.5 l Chloroform ausgeschüttelt. Aus der Chloroform-Lösung ließen sich 9.5 g Cellobiose-acetat und 87 g ätherlösliche Zucker-acetate mit durchschnittlich 50 % Essigsäure gewinnen.

0.2272 g Sbst. verbraucht. 9.6 ccm $n/5$ -NaOH.

Die saure wäßrige Lösung wurde im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen nur soweit mit Bariumcarbonat neutralisiert, bis gerade Ba nachzuweisen war, dann durch ein Ultrafilter „feinst“ gegeben. Der zurückgebliebene Sirup ließ sich nach dem Auffüllen auf 500 ccm noch teilweise durch ein Ultrafilter „fein“ abnutschen. Nach dem Kochen der nicht ultra-

filtrierbaren Substanz mit Bariumcarbonat und Eindunsten der wäßrigen Lösung blieben 6.9 g eines braunen Pulvers zurück, das bis auf den Methoxylwert die gleichen Analysendaten lieferte wie das aus Stroh gewonnene Produkt. Fraktionierungsversuche zeigten keine Aufteilung mehr. Die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid, wie vorher beschrieben durchgeführt, ergab einen Essigsäurewert von 28.2%. Die Zusammensetzung der Substanz ist 42.4% C, 3.87% H, 5.34% S, 14.0% Ba, 11.59% Methoxyl.

4.919 mg Sbst.: 7.670 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 16.850 mg Sbst.: 6.555 mg BaSO₄ (S). — 0.2042 g Sbst.: 0.0489 g BaSO₄ (Ba). — 0.2009 g Sbst.: 0.1763 g AgJ.

0.1489 g Sbst. verbraucht. 3.5 ccm *n*/₅-NaOH.

Das Ultrafiltrat „fein“ hinterließ nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat 5.2 g einer braunen Substanz mit 23.14% Ba und 7.16% OCH₃, die sich weiter aufteilen ließ.

Das Ultrafiltrat „feinst“ wurde solange mit Wasser abgedunstet, bis die Essigsäure entfernt worden war, der zurückgebliebene Sirup nun mit viel Aceton verrieben, um auf diesem Wege die Sulfoessigsäure zu entfernen. Als unlöslich blieben 30 g zurück, die sofort ins Bariumsalz übergeführt und anschließend fraktioniert wurden. Die Aceton-Lösung gab nach dem Eindunsten des Acetons und Überführen ins Bariumsalz etwa 10 g eines trocknen Pulvers, das 32% Ba und 4.37% Methoxyl besaß. Da augenscheinlich auf diesem Wege keine größere Trennung zu erreichen war, blieb nichts anderes übrig, als die Bariumsalze der Ultrafiltrate zu vereinigen und sie der üblichen Auskochung mit Methanol und 80-proz. Methanol zu unterwerfen. Die Lösungsrückstände der beiden Extraktionen machten nur 6.5 g aus, die nach der Acetylierung 3 g ätherlösliche Zucker-acetate, 0.8 g chloroformlösliche Anteile und 5.3 g unlöslichen Rückstand ergaben, der aber nur 32% Barium hatte.

Die weitere Fraktionierung der Bariumsalze nach demselben Prinzip, wie beim Stroh beschrieben, zeitigte die gleichen Ergebnisse.

Sulfonierung der Säure-Lignine.

5 g eines mit 66-proz. Schwefelsäure dargestellten Lignins (16.9% OCH₃) wurden in ein Gemisch von 45 ccm Essigsäure-anhydrid, 15 ccm Eisessig, 10 ccm Chloroform und 6 ccm Schwefelsäure eingetragen. Da das Lignin sofort sehr stark zu quellen begann, so daß nicht gerührt werden konnte, mußten noch einmal 45 ccm Anhydrid, 25 ccm Eisessig und 6 ccm Schwefelsäure hinzugegeben werden. Nachdem die Reaktionsmasse 2 Tage bei 42° gerührt worden war, wurde durch eine Glasfritte gesaugt, gut mit Eisessig, anschließend mit heißem Chloroform gewaschen und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Pulver, das 14.01% Methoxyl, 4.15% Schwefel und 7.98% Essigsäure besaß. Ausb. 6.3 g.

0.2014 g Sbst.: 0.2136 g AgJ. — 0.2031 g Sbst. verbraucht. 1.35 ccm *n*/₅-NaOH. — 0.1805 g Sbst.: 0.0546 g BaSO₄ (S).

Die saure Reaktionslösung gab nach dem Aufarbeiten in der üblichen Weise nur 0.1 g chloroformlösliche Bestandteile, Zucker-acetate waren also nicht entstanden. Der Rückstand der wäßrigen Lösung, als Bariumsalz isoliert, betrug 2 g, war fast weiß und besaß 42.28% Ba; er stellte also fast reines sulfoessigsäures Barium dar.

0.2068 g Sbst.: 0.1486 g BaSO₄.

Das Willstätter-Lignin verhielt sich entsprechend, so daß auf eine Beschreibung verzichtet werden kann.

Das Freudenberg-Lignin gab je nach der Darstellung mehr oder minder lösliche Bestandteile ab.

Das Lignin aus dem Scholler-Tornesch-Prozeß verhielt sich ähnlich. Aus 30 g Ausgangsmaterial konnten ungefähr 2 g Zucker-acetate isoliert werden sowie eine etwas geringere Menge von wasserlöslichem, ligninsulfonsaurem Barium, das jedoch noch verunreinigt war. Der unlösliche Ligninanteil hatte 4.84 % S aufgenommen.

0.2028 g Sbst.: 0.0715 g BaSO₄.

Unvollständiger Abbau von Kiefernholz (bearbeitet von Hanni Glaßner).

Die Umsetzung eines Gemisches von 450 ccm Essigsäure-anhydrid, 250 ccm Eisessig, 100 ccm Chloroform und 20 ccm Schwefelsäure mit 102 g Kiefernholzmehl ging selbstverständlich bedeutend langsamer vonstatten. Die Reaktionstemperatur stieg im Verlauf von 3 Stdn. auf 45° und wurde 30 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abzentrifugieren wurde gründlich mit Eisessig gewaschen, der Rückstand in Wasser eingetragen, einige Zeit gerührt, abgesaugt, nochmals gut mit Wasser gewaschen, anschließend mit Methanol und im Exsiccator getrocknet. Es hinterblieben 37.4 g eines braunen Pulvers, das 4.12 % OCH₃, 1.7 % S, 32.37 % Essigsäure, 48.76 % C und 5.05 % H besaß.

0.1454 g Sbst.: 0.0453 g AgJ. — 0.1314 g Sbst.: 0.0162 g BaSO₄ (S). — 0.1520 g Sbst. verbraucht. 4.1 ccm *n*₁₅-NaOH. — 0.2018 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.0911 g H₂O

Zur Spaltung wurden 10 g des Präparates mit 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade zur Quellung gebracht, dann vorsichtig 10 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und 5 Stdn. im Ölbad gekocht. Der Rückstand betrug 2.6 g, hatte 8.5 % Asche und 6.64 % OCH₃. Eine nochmalige Spaltung war erfolglos. Die saure Lösung gab nach dem Neutralisieren, Eindunsten und Acetylieren 7.5 g eines Zucker-acetates von 0% Methoxyl und 76.7% Essigsäure.

0.1627 g Sbst. verbraucht. 10.4 ccm *n*₁₅-NaOH.