

**130. Hermann Pauly: Gewinnung huminfreier Essigsäure-Lignole.**

[Aus d. Privatlaborat. v. H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Juni 1943.)

Unter Anwendung der von mir vor 26 Jahren zur Lösung gebundener Lignine eingeführten Essigsäure und unter Zusatz von  $MgCl_2$  als Beschleuniger<sup>1)</sup> haben kürzlich K. Freudenberg und E. Plankenhorn<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß dieses Lösungsmittel von den bisher bekannten das wirksamste zur Öffnung der ätherartigen Bindungen im Lignin ist, ohne daß eine festere Bindung mit dem organischen Lösungsmittel erfolgte, und daß der höchste bisher erreichbare Gehalt an freien Phenol-Hydroxylen in den Produkten erzielt wird.

Nach meiner früheren Mitteilung<sup>3)</sup> ist nach einer Kochzeit von 25 bis 30 Stdn. in Gegenwart von 0.3-proz.  $H_2SO_4$  eine praktisch vollständige Trennung der Cellulose von den Inkrusten erreicht. Aus den aus der essigsäuren Lösung abgeschiedenen Lignin-Komponenten kann ein Zucker nicht mehr in Freiheit gesetzt werden, sie sind also frei von Polysacchariden.

Als neue Feststellung sei angefügt, daß bei dieser Hydrolyse aus Fichtenholz auch Formaldehyd frei wird. Er fand sich neben Furfurol in der abdestillierten Essigsäure zu etwa 0.3% vom Holz (als Dimedon-Verbindung gefaßt<sup>4)</sup>) und ist bekanntlich von Freudenberg und seinen Mitarbeitern im wäßrigen Hydrolysat dieses Holzes längst nachgewiesen worden.

Da nun die Essigsäure bei den angewandten Temperaturen die ätherartigen Bindungen außer den nachweislich damit — wenigstens bei anwesender  $H_2SO_4$  in kleinen Mengen — nicht löslichen phenol-methoxylichen öffnet, so schien es mir schon früher, auch als diese Eigenschaft noch nicht in vollem Umfang erkannt war, nicht berechtigt, solche hochphenolische Hydrolysate noch Lignine zu nennen. Ich habe vielmehr geglaubt, sie richtiger als „Lignole“ zu bezeichnen im Anklang an „Phenol“ (man würde ja auch den Coniferylalkohol niemals ein Coniferin nennen, wenn auch dieser Vergleich sich auf ein ganz einfaches Bild bezieht).

Diese besondere Klassifizierung scheint wegen der heuristischen Bedeutung, die die Lignole als Aglykone für die Lignin-Forschung bei ihren vereinfachten Molekülen zu gewinnen versprechen, voll berechtigt, und ich habe mich deswegen bemüht, die Darstellung der Lignole so zu vervollkommen, daß sie sofort in huminfreiem Zustande gewonnen werden. Wenn die Verunreinigung durch Humine auch nur wenige Prozente betrug, so waren sie bei der Reinigung der Präparate doch lästig und verursachten Zeit- und Substanz-Verlust. Zudem ist es aber auch wichtig, sofort erkennen zu können, ob bei einem Faser-Aufschluß Lignin nachgewiesen werden kann oder ob nur humifizierte Kohlenhydrate vorliegen.

Freudenberg und Plankenhorn setzen ihr mit  $MgCl_2$  als Beschleuniger gewonnenes „Fichten-Essigsäure-Lignin“ in Gegensatz zu natür-

1) F. Schütz u. W. Knackstedt, Cellulosechem. **20**, 15 [1942].

2) B. **75**, 857 [1942].

3) B. **67**, 1191 [1934]. Das gleiche finden auch Freudenberg und Plankenhorn bei Anwendung von Essigsäure- $MgCl_2$  nach genügend langer Kochzeit.

4) Infolge Vernachlässigung des Kolbenrückstandes war die Bestimmung keine quantitative. Außerdem verursachte die durch 50-proz. Essigsäure bewirkte Abtrennung von der dunklen Furfurol-Dimedon-Verbindung Substanz-Einbuße. Schmp. der Mischprobe  $186^\circ$ , des Vergleichspräparates  $187^\circ$  (beide unkorrt.).

lichem und Fichten-Cuproxam-Lignin, weil es nur zu 16—17% löslich in saurem Sulfit ist und erst nach Vorbehandlung mit neutralem Sulfit nach Hägglund mit 48% stärker in Lösung geht.

Diese geringe Löslichkeit besitzt das mit  $H_2SO_4$  als Beschleuniger gewonnene Fichten-Lignol-Gemisch nicht. Es war in der üblichen analytischen sauren Sulfit-Lösung sofort mit 52%<sup>5)</sup> zu verflüssigen.

Es hat sich herausgestellt, daß es sich bei diesem notwendig oberhalb von 100° durchzuführenden Verfahren offenbar um einen recht empfindlichen, Aufmerksamkeit erfordernden Vorgang handelt, bei dem schon Schwankungen von hundertstel Prozent Mineralsäure-Zusatz und wenigen Temperaturgraden, sowie im Wassergehalt der Essigsäure erhebliche Unterschiede in der Ausbeute und der Güte der Erzeugnisse hervorbringen können. Ebenso empfindlich ist aber auch die Xylose, die als größerer Anteil der die Faser aufbauenden Monosaccharide bei der Verunreinigung von Hydrolysaten die erste Rolle spielt. Und die Vorsicht, die man ihr zuteil werden läßt, kommt den Lignin-Präparaten mit zugute. Die Xylose kann geradezu als kontrollierender Wertmesser für die Reinheit der letzteren benutzt werden.

Vergleichende Blindversuche haben gezeigt, daß  $H_2SO_4$  der  $HCl$ , wie sie nach F. Schütz und W. Knackstedt<sup>1)</sup> bei der Benützung von  $MgCl_2$  wirksam ist, unbedingt überlegen ist — sofern man sich ihrer im Essigsäure-Verfahren richtig bedient. Blindversuche mit äquivalenten Mengen  $HCl$  und  $H_2SO_4$  in Essigsäure an Xylose gaben mehr als die 3-fache Menge Humin bei ersterer. Diese schonende, d. h. nicht dehydratisierende Wirkung der  $H_2SO_4$  hat in einer kürzlich erschienenen interessanten Untersuchung von Jayme<sup>6)</sup> ihre volle Bestätigung gefunden, indem  $H_2SO_4$  bei der Faser-Hydrolyse die meiste Hemicellulose zurückläßt und die höchsten Zucker-Ausbeuten gibt.

So ist mit  $H_2SO_4$  bei wirksamer Lösung der glykosidischen Bindungen im Essigsäure-Versuch der Prozeß milde. Er führt nicht sofort zu löslichen Lignolen, sondern erst zu Zwischenprodukten, die nur durch Alkalien ausgezogen werden können und die bisher nicht genauer erforscht sind. A. Foulon<sup>7)</sup> fand, daß nach 1 Stde. Kochen mit 0.3-proz.  $H_2SO_4$  in 85-proz. Essigsäure 7% der Faser zunächst nur alkalilöslich werden. Die Kurve fällt dann rasch ab, weist aber nach 30 Stdn. immer noch 1—2% auf.

Im Vergleich mit den Blindversuchen an Xylose (s. Abbild. 1 unten) ist zu berücksichtigen, daß im Faser-Versuch die Menge an gebildetem Humin weit hinter der des Blindversuchs zurückstehen muß, weil die Xylose erst allmählich entsteht. Das wird im Versuch bestätigt, der infolgedessen selbst dann sauber verlaufen kann, wenn man aus der Huminkurve der Xylose schon eine gewisse Menge Zersetzungsprodukt erwarten würde.

In meiner früheren Mitteilung hatte ich ausgeführt, daß man das erhaltene Lignol-Gemisch in drei Fraktionen, insbesondere unter Benutzung von Chloroform und Benzol, trennen kann. K. Freudenberg und E. Plankenhorn erwähnen bei der Beschreibung ihres Essigsäure-Lignins hiervon nichts,

<sup>5)</sup> Wahrscheinlich zu niedrig, weil das Lignol sich bei der Bestimmung immer wieder harzig zusammenballt. Ich habe sowohl hier, als auch beim Formaldehyd von einer näheren Untersuchung Abstand genommen, weil Hr. Prof. Freudenberg das Essigsäure- $H_2SO_4$ -Verfahren aufnehmen will.

<sup>6)</sup> Chemie 56, 327 [1942].

<sup>7)</sup> Dissertat. Würzburg, 1921.

vielleicht, da diese Trennung mit ihrem Stoff nicht ausführbar war, weil er in seinen Eigenschaften von meinem mit  $H_2SO_4$  dargestellten abwich (vergl. die oben erwähnte verschiedene Löslichkeit in Bisulfit).

Fichten-Lignol kann nach meinem Verfahren in eine in Benzol, Chloroform und Eisessig lösliche, niedrig schmelzende Form  $C_1$ , eine in Benzol unlösliche, aber in Chloroform und Eisessig lösliche Form  $C_2$  und eine in Benzol und Chloroform unlösliche, nur in Essigsäure und gewissen anderen Lösungsmitteln lösliche Form  $C_3$  getrennt werden.

Durch 10—12-maliges Umfällen wurden die Fraktionen  $C_1$  und  $C_2$  so rein, daß sie klar in Campher löslich waren. Ihr Mol.-Gew., nach Rast bestimmt, war 898 ( $C_1$ ) und 1790 ( $C_2$ )<sup>8)</sup>. Beide Zahlen, durch 5 bzw. 10 geteilt, liefern die Einheit 179. Diese Zahl liegt verblüffend genau zwischen den nachher am Cuproxam-Lignin von Freudenberg und seinen Mitarbeitern abgeleiteten Einheitszahlen 180, später 178. Ich halte diese Mol.-Gew. hauptsächlich aus dem Grunde für richtig, weil auch im Heidelberger Forschungsinstitut diese beiden Quotienten bzw. Faktoren immer wieder als bestimmend für Reaktionen erkannt worden sind. Und wenn z. B. auf 5 Einheiten ein Sulfonsäure-Rest oder ein Hydroxylanin geht, so geht in Wirklichkeit auf ein Mol. Lignol je einer dieser Teile bzw. ein oder zwei auf das verdoppelte Molekül. Die Faktoren 5 und 10 sind bisher nur aus reaktionschemischen Verhältnissen abgeleitet worden. Es erscheint mir nicht unwichtig, daß sie auch durch direkte Messung an den einfachsten bisher erreichbaren Lignin-Molekülen des Fichtenholzes ermittelt worden sind. Sie sind nach meinen bisherigen Beobachtungen über die Art und Größe der Addition von Jod nur hier gültig, nicht bei anderen Faserstoffen.

Im Anschluß hieran sei noch auf ein anderes Gebiet der Fichtenfaser hingewiesen, wo ebenfalls der Faktor 5 zutage getreten ist. Hr. Dr. Hansen<sup>9)</sup> fand in meinem Laboratorium, daß bei der Hydrolyse von Fichtenholz die Monosaccharide Xylose, Mannose, Rhamnose und Galaktose (Abbild. 2 unten) stets in ungefähr proportionalen Mengen abgelöst werden. Das dabei auftretende Mengenverhältnis ist z. B. nach 30 Stdn. 6.3% Xylose, 8.4% Mannose, 1.2% Rhamnose und 1.76% Galaktose.

Da die Pentosen bekanntlich stärker beim Kochen mit Säuren angegriffen werden als Aldo-hexosen, so darf man unbedenklich die Werte für beide etwas erhöhen und ein Mengenverhältnis von 7% Xylose, 8.4% Mannose, 1.6% Rhamnose und 1.7% Galaktose aufstellen. Das gibt dann molekular umgerechnet genau ein Verhältnis 5 (Xylose-Mannose) : 1 (Rhamnose-Galaktose).

Nun sind natürlich die beiden letzteren Zucker nicht die Einheiten der beiden ersteren. Aber für die Frage nach der Bindung der Hemicellulose an das Aglykon-Lignin scheint mir diese Erscheinung nicht unbedeutend. Wenn das Lignin-Molekül in seiner einfachsten Form 5 Einheiten enthält, so kann man sich vorstellen, daß jede Einheit mit einem Polysaccharid aus Xylose-Mannose bestehend verbunden ist. Von einem aus Rhamnose-Galaktose bestehenden Polysaccharid würde das ganze dann gehalten werden. Um dies beurteilen zu können, müßten aber vor allem auch die Mol.-Gew. der Polysaccharide neben ihrem Mengenverhältnis zum Aglykon bekannt

<sup>8)</sup> H. Bailow, Dissertat. Würzburg 1924.

<sup>9)</sup> Dissertat. Würzburg 1923.

sein<sup>10)</sup>. Auch hier scheint der Faktor 5 spezifisch für Fichte zu sein, nach den sonst erhaltenen Kohlenhydratmengen zu schließen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Empfindlichkeitsgrenzen und Humine der Xylose.

Mit dem Ziel, aus Kohlenhydraten Humine darzustellen, hat man bisher gemäß dem Schrifttum im allgemeinen mit ziemlich großen Säure-Konzentrationen gearbeitet. Nie unter 4% HCl und 7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei gekocht wurde. Humine aber zu vermeiden, war nie der Zweck. Hilpert<sup>11)</sup> erhielt mit 42-proz. Salzsäure bei 0° und mit 72-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20° beträchtliche Mengen Humine aus Kohlenhydraten. Er folgerte daraus, daß Kohlenhydrate allgemein gegen hochkonzentrierte Säuren empfindlich seien und übertrug diesen Schluß auch auf ihre Lösungen in Essigsäure, die namentlich dann, wenn sie nach Art des ZnCl<sub>2</sub> unter Komplexbildung mit einer sie verstärkenden Mineralsäure vermischt sei, huminbildend wirke. Diese Vorstellung geht fehl. Das physik.-chem. Schrifttum enthält keine Unterlage für die komplexähnliche Verstärkung der Essigsäure durch Schwefel- oder Salzsäure. Vielmehr gelten auch für große Konzentrationen einer schwachen mit einer starken Säure die Gesetzmäßigkeiten „isohydrischer“ (Arrhenius) Säuren, wie sie im Falle der Essigsäure von Wakeman<sup>12)</sup> untersucht sind. Zu dessen Ergebnissen äußert sich R. Luther<sup>13)</sup>, daß die Leitfähigkeit der schwachen Säure in Gegenwart einer starken viel geringer sei, als ohne diese. Hochkonzentrierte Essigsäure, deren Zerfall nach Kohlrausch<sup>14)</sup> — auch um 100° — nur sehr gering ist, wirkt also gerade in Gegenwart einer starken Säure fast nur als Lösungsmittel (ungeachtet ihrer wasserentziehenden Eigenschaft).

Dies zeigt sich auch bei speziellen, unter Sauerstoff-Ausschluß durchgeführten Untersuchungen an Xylose-Lösungen. Bei monatelangem Stehlassen von Lösungen von Xylose (und auch der sehr empfindlichen Fructose) in 85-proz. Essigsäure unter Zusatz von 0.3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemp. findet keine Huminbildung statt, sondern die Lösungen bleiben andauernd wasserhell, und zum Schluß kann man die Xylose durch wasserfreien Äther zur kristallinen Ausscheidung bringen.

Bei geringerer Mineralsäure-Menge steht eben die Temperatur im Vordergrund. Das geht z. B. aus folgender Gegenüberstellung hervor:

Eine 1-proz. Xylose-Lösung in H<sub>2</sub>O, 24 Stdn. auf 155–160° erhitzt, gab 3.8 % Humin.  
eine 1-proz. Xylose-Lösung in 85-proz. Essigsäure 24 Stdn. auf 106° erhitzt, gab 0.8 % Humin, 24 Stdn. auf 150° 44 % Humin<sup>15)</sup>.

In der Nähe von 100° ist also die Huminbildung noch ganz gering. Auch in Anwesenheit sehr geringer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der 85-proz. Essigsäure ist dies, wie das Schaubild zeigt, noch der Fall. Erst von 0.25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an fängt

<sup>10)</sup> Nach Abbild. 2 ist die Lignin-Menge etwa  $\frac{1}{6}$  der von Xylose + Mannose.

<sup>11)</sup> B. 67, 1551 [1934].

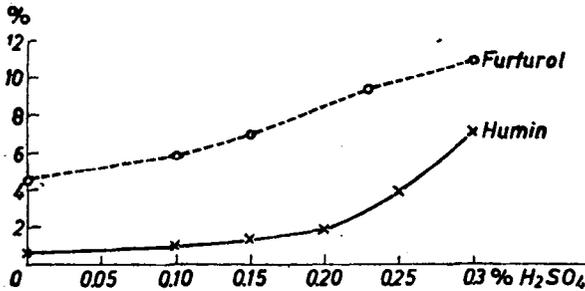
<sup>12)</sup> Ztschr. physik. Chem. 15, 159 [1894].

<sup>13)</sup> In Winkelmann, Handb. d. Physik, Bd. IV, 422 [1905].

<sup>14)</sup> Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

<sup>15)</sup> Arabinose ebenso behandelt gab bei 106° nur unwägbare Spuren, Rhamnose, Dextrose, Mannose, Galaktose gaben kein Humin. Sie können also hier unberücksichtigt bleiben.

die Kurve an sich stärker zu erheben. (Beachtenswert ist, daß die gleichzeitig mit aufgenommene Furfurol-Linie von Anfang an höher beginnt, aber ziemlich linear sich fortbewegt.) Bis 0.20%  $H_2SO_4$  ist die Humin-Linie fast so, als wenn keine Mineralsäure zugegen wäre. Das bestätigt die obigen Ausführungen. Gefährlicher aber werden  $H_2SO_4$ -Mengen von 0.3% aufwärts, und damit ist erkannt, daß diese in meiner früheren Versuchsbeschreibung angegebene



Abbild. 1. 0.5 g Xylose in 10 ccm 85-proz. Essigsäure mit  $H_2SO_4$  24 Stdn. auf  $106^\circ$  erhitzt.

Menge die oberste Grenze darstellt, die empfohlen werden kann.

In den geringen  $H_2SO_4$ -Konzentrationen unter 0.3% liegt nun die Möglichkeit der Darstellung huminfreier Lignin-Präparate. Denn hier entsteht, sofern man sich an die Temperatur von  $106^\circ$  hält oder sie zum Schluß nur um höchstens 1—2° über-

schreitet, allein eine in Essigsäure leicht lösliche Huminsäure bei Luftabschluß, das primäre Produkt der Humin-Bildung. Folgende Humine sind nun hier zu beachten:

1) Xylose-Huminsäure. Rostbraune Flocken, leicht löslich in starker Essigsäure. Fällt daraus beim Verdünnen mit  $H_2O$  selbst bis auf 10%, wenn in kleinerer Menge vorhanden, nicht aus. Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol. Wird von handwarmer  $NaHCO_3$ -Lösung gelöst. Durch Essigsäure daraus abscheidbar. Löslich in konz.  $H_2SO_4$ .

2) Neutraler Xylose-Huminstoff. Schwarzbraun. Entsteht bei Temperaturen oberhalb  $106^\circ$  und Anwendung stärkerer  $H_2SO_4$ , als  $\sim 0.3\%$ . In organischen Lösungsmitteln im allgemeinen wenig oder gar nicht löslich. In konz.  $H_2SO_4$  löslich. Unlöslich in Alkalien.

3) Furfurol-Huminstoff. Blauschwarz. Entsteht aus Xylose nur, wenn auch aus Furfurol, und mit hochprozentiger Essigsäure nach 24 Stdn. selbst bei  $150^\circ$  erst spurenweise, aber bei gleichzeitiger Gegenwart von 2-proz.  $H_2SO_4$  auch bei  $106^\circ$ . Vollkommen unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer in 100-proz. Ameisensäure, die ihn wenig löst. Unlöslich in konz.  $H_2SO_4$  und Alkalien.

Die Humine werden, zumal schon Analysen usw. vorliegen, hier nur wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse betrachtet.

#### Darstellung und Scheidung der Fichten-Lignole.

Die Sauberkeit der Präparate hängt nicht zuletzt von einer sorgfältigen Vorreinigung des Holzes ab. Die Benzol- oder ebenso gut Dichloräthylen-Extraktion nehme ich bei größeren Mengen nicht im Soxhlet-Apparat, sondern im Kolben vor, bis keine lösliche Spur mehr im Lösungsmittel erkennbar ist. Nach einer 3-maligen nicht über 48 Stdn. im ganzen aus-

gedehnten Behandlung mit *n*-NaOH-Lösung, die erst mit kaltem Wasser, dann nach Neutralisieren mit sehr schwacher  $H_2SO_4$  nochmal mit kaltem, dann heißem Wasser vorgenommen wird, ziehe ich noch mit heißer 85-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade aus und wasche damit nach. Diese wird dann mit Wasser entfernt.

Die Angaben über die Vermeidung örtlicher Überhitzung beim eigentlichen, früher schon beschriebenen Auflösungs Vorgang haben sich als noch nicht genügend erwiesen. Das Bad darf überhaupt nicht direkt mit einer Flamme erhitzt werden und ist mit 115—116° zu warm. Erfolgreicher ist eine Erhitzung der 1 Stde. unter dem Lösungsmittel evakuierten und unter einem indifferenten Gase eingeschmolzenen Reaktionsmasse in einem indirekt erwärmten Bade, dessen Temperatur nicht höher als etwa 2° über der der inneren gehalten wird. Recht bequem ist ein in einem Toluolbade befindliches Paraffin als Heizflüssigkeit, die dann die konstante Temperatur von 108° anzunehmen pflegt.

Weiter ist darauf zu achten, daß der Spiegel der Reaktionsflüssigkeit sich nicht unterhalb des der Bad-Flüssigkeit befindet, weil infolge der Nichtflüchtigkeit der Schwefelsäure gerade an der Zwischenschicht sich ein Huminring absetzen kann. Im geschlossenen Gefäß ist auch diese Gefahr vermindert.

Nach 25—30 Stdn. wird die Reaktionsflüssigkeit mit dem gleichen Vol. Eisessig, der eine der freien vorhandenen Menge  $H_2SO_4$ <sup>16)</sup> entsprechende Menge Ca-Acetat enthält, verdünnt und nach mehrstdg. Stehenlassen abgesaugt, und der Faser-Rückstand mit Aceton ausgewaschen.

Die Menge der anzuwendenden  $H_2SO_4$  hängt davon ab, wie weit man die Hydrolyse treiben will. Bei diesem gelinden Erwärmen geht sie nicht so weit, als wenn in 85-proz. Essigsäure gekocht wird, die nur anfangs einen Sdp. von 106° zeigt. Nimmt man einen Zusatz von 0.27%  $H_2SO_4$  (in Form einer *n*-Lösung), so werden z. B. im „Toluol-Paraffin-Bade“ nach 24 Stdn. nur etwa 22% aus dem Holze gelöst, während bei auch nur gelindem Kochen nach 30 Stdn. 44% verschwunden sind. Dann ist aber auch die Zusammensetzung des Lignol-Gemisches eine andere. Während es im ersteren Falle bei einem Versuche 97% Chloroform-Lösliches enthielt, waren es im letzteren nur etwa 55% ( $C_1 + C_2$ -Fraktion).

Die Scheidung der geringen Menge Huminsäure bei der Vermischung des Essigsäure-Konzentrates mit Wasser wird bewirkt, indem man langsam und unter Kratzen mit dem Glasstabe zur Erzielung einer raschen Ausflockung mit ganz kleinen Mengen Wasser versetzt (nicht umgekehrt, wie dies Freudenberg und Plankenhorn getan haben, in Wasser gießt) und nach vollständiger Ausfällung 24 Stdn. unter Luftabschluß stehen läßt. Während dieser Zeit geht die zunächst mitgefällte Huminsäure in die sich dadurch rötlich färbende Mutterlauge, und das frisch ausgeschiedene Lignol-Gemisch erscheint weiß mit einem Stich nach Salmrot mit violetter Fluoreszenz. An der Luft aber, namentlich in essigfeuchtem Zustand, ist es empfindlich, es kann abgesaugt in einer Nacht grau, ja an den Rändern schwarz werden. Deswegen muß die Essigsäure aus dem abgesaugten Niederschlag durch mehrfaches alsbaldiges Verreiben mit einer 5-proz.  $NaHCO_3$ -Lösung sorgfältig entfernt werden, um zugleich allenfalls noch vorhandene Spuren der Humin-

<sup>16)</sup> Die Menge wurde durch einen Blindversuch festgestellt. Fichtenholz verbrauchte bei der 6—8-fachen Menge Hydrolysier-Gemisch etwa 10—15% der  $H_2SO_4$  vorweg.

säure, dann aber auch einige % einer bisher nicht beobachteten schwer löslichen Säure von hellgrauer Farbe zu beseitigen<sup>17)</sup>. Ihr Anion band 4.6 und 4.3% Na-Ion. Das so von sauren Anteilen befreite Gemisch wird durch schnelles Abpressen zwischen Hartfiltern und Zellstoff getrocknet und zunächst mit Petroläther zur Beseitigung letzter sich leicht durchschleppender fettiger Reste ausgezogen.

Die Scheidung der Lignole geschieht zweckmäßiger, als früher geschildert, folgendermaßen: Das staubtrockne Material wird in einer Reibschale mehrmals mit der wenigstens 10-fachen Menge Chloroform verrieben, dann ebenso bei etwa 45° und schließlich erschöpfend ausgekocht. Zurück bleibt die nur in Eisessig lösliche Fraktion C<sub>3</sub>, die aber mit überschüssigem Chloroform aus der Eisessig-Lösung gefällt, an dieses noch etwas abgibt. Die durch Waschen von Essigsäure befreite Chloroform-Lösung wird mit der übrigen vereinigt. Letztere wird mit etwas wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und so weit eingeeengt, daß sie kalt noch dünnflüssig ist. Aus ihr wird darauf durch Zusatz der 10-fachen Menge Benzol die Fraktion C<sub>2</sub> roh niedergeschlagen. Endlich wird das Filtrat davon wiederholt unter Nachgabe von Benzol im Vak. eingeeengt, das sich noch ausscheidende C<sub>2</sub> entfernt und die nun chloroform-freie Lösung in der Kälte langsam mit Petroläther zur Gewinnung der Fraktion C<sub>1</sub> versetzt. Letztere fällt oft sirupös aus und es ist nicht immer leicht, sie pulvrig zu erhalten. Nach systematischer Trennung findet sich vor: 2.6% Lignol C<sub>1</sub>, 8.8% Lignol C<sub>2</sub>, 8% Lignol C<sub>3</sub>, im ganzen 19.4% auf trocknes Fichtenholz berechnet.

Lignol C<sub>1</sub>, cremefarbig, schmilzt schon unter 100° und bewirkt infolge seiner starken Löslichkeit in den beiden anderen Fraktionen leicht, daß die Fällungen nicht schön pulvrig herauskommen und umgekehrt. Sie ist leicht löslich in Aceton, löslich in Alkoholen und gibt bei der Hochvakuum-Destillation ein nicht unbeträchtliches, sehr dickflüssiges Destillat bei etwa 160° bis 170°, das stark reduzierend ist und eine kleine Menge Vanillin enthält (Semicarbazon, Schmp. 224° unkor. (Mischschmelz.)).

Lignol C<sub>2</sub> zeigt über 200° einen Zersetzungspunkt. Es ist in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwerer löslich als C<sub>1</sub> und hellfarbiger, fast weiß.

Von einem 3-mal umgefällten Präparat dieser Hauptfraktion hat auf meine Bitte Hr. Prof. Erich Schmidt durch Hrn. Dr. Tournel<sup>18)</sup> eine Polysaccharid-Analyse nach dem ClO<sub>2</sub>-Pyridin-Verfahren ausführen lassen mit folgendem Ergebnis:

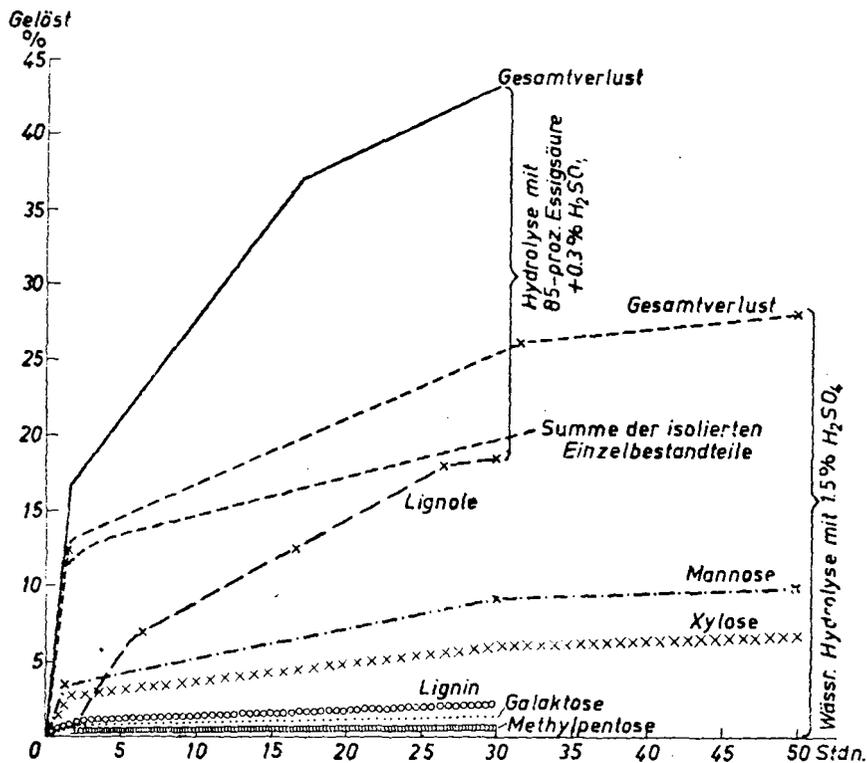
Fichten-Lignol C<sub>2</sub> (Bailom): H<sub>2</sub>O-Gehalt: 9.46 % Asche 3.19 %. Angewandt: 0.8765 g; Rückstand 0.0530 g = 6.05 %. Der Rückstand gibt mit J-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reine Braunfärbung, ist demnach polysaccharidfrei und liefert beim Verglühen 0.0281 g Asche, die in der Hauptsache Ca, ferner H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Spuren Fe enthält. (Öfters umgefällte Präparate sind aschefrei, P.)

Beachtenswert ist schließlich noch der Lösungsverlauf bei der Hydrolyse in Wasser und Essigsäure, der in der Abbild. 2 dargestellt ist. Erstens sieht man, um wieviel eingreifender die Auflösung des Fichtenholzes in Essig-

<sup>17)</sup> Außer ihr ist auch noch eine wasserlösliche mit Äther ausziehbare Säure vorhanden.

<sup>18)</sup> Ich bin beiden Herren für ihre Gefälligkeit zu bestem Dank verpflichtet.

säure als in Wasser ist, und zweitens, daß alle Kurven zwei Knicke haben, die sie als Resultanten dreier zugleich verlaufender Auflösungsvorgänge erscheinen lassen. Letztere verlaufen für alle einzelnen Hydrolysate analog. Es scheint, daß hier auch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Lignol-



Abbild. 2. Hydrolysegang von Fichtenholz in Essigsäure u. Wasser durch wenig  $H_2SO_4$ . (A. Foulon und O. Hansen.)

Fractionen zum Ausdruck kommt. Auch die relativen Zuckermengen sind daraus zu ersehen. Solche analog 2-mal geknickte Kurven zeigten die Hölzer von Kiefer, Buche, Pappel, Linde (andere wurden bisher nicht daraufhin angesehen) ebenfalls, jedoch jede in einer etwas anderen Form.

### 131. Adelheid Kofler: Zur Polymorphie organischer Stoffe: Acridin, Brenzcatechin, Diphenylamin und Korksäure.

Aus d. Pharmakognost. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.  
(Eingegangen am 1. Juli 1943.)

Bei der Aufstellung der Schmelzpunktstabellen<sup>1)</sup> wurde bei einigen Stoffen, darunter Acridin, Brenzcatechin, Diphenylamin und Korksäure, Polymorphie ohne nähere Angaben verzeichnet. Im folgenden wird die Polymorphie der genannten Stoffe beschrieben.

<sup>1)</sup> L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. Ztschr. Ver. Dtsch. Chemiker, Nr. 46 [1942].