

Zur Kenntnis des Lignins

I. Mitteilung: Über das Lignin des Fichtenholzes

Von

Alfred Friedrich und Jakob Diwald

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Unter Lignin versteht man im allgemeinen denjenigen Teil des Holzes, welcher bei der Hydrolyse desselben als nicht hydrolysierbarer, unlöslicher Anteil zurückbleibt und der als die eigentliche Inkrustsubstanz des Holzes betrachtet wird. Die chemische Literatur über das Lignin bietet ein vollkommen unklares Bild über die Beschaffenheit dieses Stoffes. Die Angaben der verschiedenen Autoren über den Kohlenstoffgehalt des Lignins schwanken zwischen 60 und 65%, die über den Methoxylgehalt zwischen 13 und 16%. Aus den bisherigen Untersuchungen ist ferner zu ersehen, daß mit der Bezeichnung »Lignin« eine Reihe verschiedener Produkte zusammengefaßt werden, von denen die meisten nur in Lauge löslich sind und die nur das braune huminartige Aussehen und das Vorhandensein von Methoxylgruppen als gemeinsames Kennzeichen haben.

Diese starken Abweichungen in den empirischen Daten des Lignins sind zum Teil durch die Art der Lignindarstellung bedingt, denn die Lignine sind verschieden je nach der Methode, nach welcher sie gewonnen wurden. Um einen einfachen Überblick über die Darstellungsmethoden des Lignins zu gewinnen, kann man dieselben in zwei große Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören jene Methoden, bei welchen durch Anwendung verschiedener Agentien die Zellulose des Holzes in lösliche Form gebracht wird und das Lignin als unlöslicher Bestandteil zurückbleibt. Hierher gehören z. B. die Verfahren von Flechsigt¹, Klason² und König³, welche die Zersetzung der Zellulose mit 70%iger Schwefelsäure durchführen, ferner Willstätter⁴, Béchamp⁵, Hägglund⁶, welche an Stelle der 70%igen Schwefelsäure hochkonzentrierte Salzsäure in Anwendung bringen. Die Methoden der zweiten Gruppe beruhen darauf, daß die Bindung der Zellulose mit dem Lignin gelockert und letzteres dem

¹ Zeitschr. f. physiol. Chem., 7, 523, 913 (1882 bis 1883).

² Zellulosechemie, IV., 81 (1923).

³ Pap.-Ztg., 34, 461 (1910).

⁴ Ber., 46, 2401 (1913).

⁵ Zit. bei A. Wohl und W. Krull, Zellulosechemie, II, 1 (1921).

⁶ Festschr. zum 70. Geburtstag von M. Hönig, Dresden und Leipzig, 1923, p. 24.

Holze durch verschiedene Lösungsmittel entzogen wird. Hierher gehören die Methoden von Jonass¹, Bühler², die durch Extraktion des Holzes mit siedendem Phenol das Lignin gewinnen, ferner Karrer und Widmer³, die zu demselben Zwecke Acetyl bromid benützen. Auch anorganische Extraktionsmittel gelangten zur Anwendung, so z. B. von Paschke⁴, der sich des Aufschlußverfahrens mit Alkalikarbonat bedient, Beckmann⁵, der ligninhaltige Substanzen (Stroh) mit Ätzkali aufschließt usw. In diese Gruppe gehört auch das technisch so bedeutsame Sulfitlaugungsverfahren der Zellulosefabriken.

Einen weiteren Grund, der für die Verschiedenartigkeit der Lignine in Betracht gezogen werden muß, bildet die Vorbehandlung des Holzes. Manche Autoren geben an, daß sie aus dem Holze die Harze und Gummisubstanzen entfernten, ehe sie dasselbe zur Ligningewinnung verwendeten. Andere erwähnen nur die Beseitigung der Harze; daneben finden sich aber auch eine Reihe von Arbeiten, in welchen das Holz samt den Begleitstoffen zur Ligningewinnung herangezogen wurde. Welch große Bedeutung jedoch bei der Ligningewinnung der Entharzung und Entgummierung des Holzes zukommt, ergibt sich schon aus der Tatsache; daß der Gehalt eines Holzes an diesen Begleitstoffen mindestens 10 bis 12% des Gesamtgewichtes ausmacht und diese Begleitsubstanzen später eine schwer oder überhaupt nicht mehr zu entfernende Verunreinigung des Lignins darstellen.

Bei fast allen Lignindarstellungsmethoden gelangen hochkonzentrierte Säuren oder andere energisch wirkende Agentien zur Anwendung, was die Möglichkeit ergibt, daß das Lignin selbst durch diese Agentien verändert wird. Eine Ausnahme unter den vielen Lignindarstellungsmethoden bildet die Methode von Grüss⁶, bei welcher nur eine etwa 17%ige Salzsäure zur Anwendung kommt. Die Ergebnisse dieses Autors weichen wesentlich von den Angaben der übrigen Autoren ab. Seine Methode beruht darauf, daß im entharzten und entgummigten Holz durch Anwendung nur »halbkonzentrierter« Salzsäure die Bindung zwischen Lignin und Zellulose gelockert wird und das erstere aus dem Hydrolyseprodukt durch Extraktion mit absolutem Alkohol gewonnen wird. Durch fortgesetztes fraktioniertes Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhielt Grüss schließlich einen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein fast weißes, krystallinisches Pulver vom Fp. 158° darstellte. Diesen Stoff bezeichnet der Autor als Lignin und schreibt ihm die Formel $C_{26}H_{46}O_{10}$ zu.

¹ Zeitschr. f. angew. Chemie, 34, 289 (1921).

² Chem. Ind., 1903, p. 138.

³ Helvet. Chim. Acta, 4, 700 (1921).

⁴ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 465 (1921).

⁵ Zeitschr. f. angew. Chem., 32, 81 (1919).

⁶ Ber. d. bot. Ges., 38, 361 (1920), Ref. Zentralbl., 1921, II, 979.

Es erschien im Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen, daß es gelungen sein sollte, das Lignin, das bis jetzt nur als braune, huminartige, schwer zu behandelnde Substanz bekannt war, in weißer, krystallisierter Form zu erhalten. Dessenungeachtet ist es jedoch sehr interessant, daß es möglich ist, durch Hydrolyse des Holzes mit verdünnter Salzsäure die Bindung des Lignins mit der Zellulose zu lockern und dann durch Extraktion mit Alkohol das Lignin von der unlöslichen Zellulose zu trennen. Diese Methode würde sonach einerseits eine Lignindarstellung ermöglichen, bei welcher eine Veränderung des Lignins durch die angewandten Agentien weniger zu befürchten ist, andererseits ein in Alkohol lösliches Lignin ergeben, welches der chemischen Untersuchung leichter zugänglich wäre als die bisher gewonnenen nur in Lauge löslichen Lignine. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, ist durch diese Methode tatsächlich ein neuer Weg zur Erforschung des Lignins gegeben.

Die Lignindarstellung nach Grüss wurde durchgeführt, jedoch in Bezug auf die quantitative Entharzung und Entgummierung des Holzes, welche sich als nicht ausreichend erwies, einer Modifikation unterworfen. Es gelang tatsächlich nach 48stündiger Hydrolyse des Holzes mit 17%iger Salzsäure durch Extraktion mit Alkohol ein Produkt zu gewinnen, das aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt werden konnte. Die fraktionierte Fällung nach Grüss erwies sich als überflüssig, da die einzelnen Fraktionen untereinander vollkommen identisch waren.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Lignin ist ein ganz helles, kakaofarbiges Pulver, das bei Temperaturen über 90° sich allmählich zu zersetzen beginnt. In frisch dargestelltem Zustande ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, verdünnte Natronlauge löst es ebenfalls leicht, im Gegensatz zu Soda, in welcher es unlöslich ist. Bei mehrwöchigem Stehen ändert sich der Stoff durch das Alter, was in der Abnahme der Löslichkeit zum Ausdruck kommt. Der Nachweis von Pentosanen fiel negativ aus. Die Elementaranalysen dieses Stoffes, der im Laufe der vorliegenden Untersuchungen wiederholt dargestellt wurde, ergaben konstant einen Kohlenstoffgehalt von 63·3% und einen Wasserstoffgehalt von 6·5%. Diese Analysenwerte fallen in den Bereich der für das Lignin in der Literatur angegebenen Daten. Außerhalb dieses Bereiches steht jedoch der hohe Methoxylgehalt dieses Lignins mit 20·9%. Auf Grund der gesamten Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich für das Fichtenholzignin die empirische Zusammensetzung $C_{39}H_{48}O_{14}$. Diese Formel wird auch durch die Analysen einiger später zu besprechender Derivate des Lignins bestätigt. An dieser Stelle sei bemerkt, daß dieses Lignin in seiner empirischen Zusammensetzung mit dem von Grüss erhaltenen weißen, krystallisierten Lignin vom Fp. 158° auch nicht annähernd übereinstimmt. Es muß dahingestellt bleiben, welchen Stoff Grüss als »Lignin« isolierte, nachdem der für das Lignin

so charakteristische Methoxylgehalt vom Autor nicht angegeben wird.

Dagegen scheint eine gewisse Übereinstimmung mit dem von E. Schmidt¹ beschriebenen, in Alkohol löslichen, die Hydrolyse verhindernden Anteil des Lignins zu bestehen.

Wie aus dem bisher Gesagten ersichtlich, ist das durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure gewonnene Lignin ein Produkt, welches durch seine Löslichkeit, seine helle Farbe sowie seinen hohen Methoxylgehalt gegenüber den in der Literatur beschriebenen tiefbraunen, unlöslichen Ligninen gekennzeichnet ist. Zur Unterscheidung von Ligninen, die nach anderen Methoden dargestellt wurden, bezeichnen wir im Laufe dieser Arbeit das helle, lösliche Lignin als Primärlignin.

Es war von großem Interesse, zu wissen, welche Beschaffenheit das Fichtenholzlignin zeigt, wenn dasselbe nach der Lignindarstellungsmethode von Willstätter und Zechmeister gewonnen wird. Durch Behandlung des entharzten und entgummierten Fichtenholzes mit hochkonzentrierter Salzsäure wurde ein Lignin von tiefbrauner Farbe gewonnen, welches nur in Lauge löslich war und einen Methoxylgehalt von 14·8%⁰ ergab. Das Produkt erwies sich als identisch mit den von Willstätter beschriebenen Ligninen. Der krasse Unterschied in den Eigenschaften des Primärlignins und des aus dem gleichen Material nach der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Lignins läßt erkennen, daß durch die Anwendung von hochkonzentrierter Salzsäure eine tiefgreifende Veränderung des Lignins hervorgerufen wurde. Um einen Einblick in diesen Vorgang zu gewinnen, wurde das Primärlignin mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt. Das isolierte und getrocknete Reaktionsprodukt war von tiefbrauner Farbe, spezifisch schwerer als das Primärlignin, in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, mit Ausnahme von Lauge. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab keine wesentliche Änderung im Kohlen- und Wasserstoffgehalt, dagegen war der Methoxylgehalt von 20·9%⁰ des Primärlignins auf 16·8%⁰ gesunken. Das Primärlignin wurde sonach durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure zu einem nur mehr in Lauge löslichen Produkte kondensiert. Wenn Pringsheim² die Ansicht vertritt, daß das Willstätter-Lignin infolge seiner Darstellung mit hochkonzentrierter Salzsäure seine Acetylgruppen verliert, so kann man auf Grund obiger Versuche hinzufügen, daß gleichzeitig auch ein Teil der Methoxylgruppen abgespalten wird.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß es für die Erforschung des Lignins von grundlegender Bedeutung ist, nach welcher Methode das Lignin aus dem Holze gewonnen wird. Die meisten bisher angewandten Methoden zur Darstellung des Lignins ergeben nur Kondensationsprodukte des

¹ Ber. 56, 23 (1923).

² Zeitschr. f. physiol. Chemie, 105, 179.

Lignins, die infolge ihrer Unlöslichkeit und ihres huminartigen Charakters der chemischen Untersuchung die größten Schwierigkeiten entgegengesetzten.

Wie sich aus dem Molekulargewicht und dem Methoxylgehalt des Primärlignins ergibt, sind im Molekül desselben fünf Methoxylgruppen vorhanden. Gelegentlich einer Darstellung des Primärlignins, bei welcher die Entgummierung des Holzes ausnahmsweise mit warmer Lauge durchgeführt wurde, zeigte das erhaltene Produkt nur einen Methoxylgehalt von 16·7% und eine Senkung des Kohlenstoffwertes um 0·7%, was auf die Abspaltung einer Methoxylgruppe hindeutet. Um das Verhalten des Primärlignins mit 20·9% Methoxyl gegen warme Lauge feststellen zu können, wurde dasselbe in 2*n* Natronlauge unter mäßigem Erwärmen gelöst und nach einiger Zeit mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Das erhaltene Produkt zeigte 12·7% Methoxyl, was in bezug auf das Ligninmolekül einer Abspaltung von zwei Methoxylgruppen entspricht. Dieses aus warmer Lauge umgefällte Produkt ist zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Soda löslich. Aus diesem Versuchsergebnis kann man schließen, daß von den fünf Methoxylgruppen des Primärlignins zwei esterartig gebunden sind, während für die restlichen drei eine ätherartige Bindung anzunehmen ist. Das Vorhandensein von Estermethoxylgruppen gibt eine Erklärung dafür, warum die anderen Autoren, welche das Lignin mit Hilfe konzentrierter Säuren oder Laugen darstellen, nur einen Methoxylgehalt von 13 bis 16% finden.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Primärlignins gehört, daß es in organischen Lösungen bei stärkerer Konzentration eine tiefbraune Farbe annimmt, beim Fällen jedoch wieder als helles Pulver erhalten wird. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um eine Polymerisationserscheinung handelt, bedingt durch die Anwesenheit einer Aldehydgruppe, da das Primärlignin auch Fehling'sche Lösung reduziert. Das Reduktionsvermögen des Primärlignins gegenüber Fehling'scher Lösung wurde quantitativ bestimmt. Das eigenartige chemische Verhalten des Primärlignins ermöglichte es jedoch nicht mit den bisher gebräuchlichen organischen Methoden die Aldehydgruppe experimentell einwandfrei nachzuweisen. Es wurde versucht, die Aldehydgruppe durch Oxydation in eine Karboxylgruppe überzuführen, ohne den Hauptkomplex des Moleküles wesentlich zu verändern. Bei vorsichtiger Oxydation der schwach alkalischen Lösung des Primärlignins mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd wurde nach kurzer Zeit ein hellgelbes Oxydationsprodukt erhalten, welches keinerlei Polymerisationserscheinungen mehr aufwies. Wie vorauszusetzen war, wurden durch die Behandlung mit warmer Lauge auch zwei Methoxylgruppen verseift. Statt der erwarteten Formel $C_{33}H_{35}O_{10}COOH(OCH_3)_3$ kommt dem Oxydationsprodukt auf Grund der Analyse die Formel $C_{28}H_{33}O_9(OCH_3)_3$ zu. Es wurden also trotz der vorsichtigen Oxydation sechs Kohlenstoffatome abgespalten. In welcher Form dies vor sich gegangen ist, konnte nicht festgestellt werden.

Zum weiteren Nachweis der Aldehydgruppe wurde die Kondensation mit Phenylhydrazin versucht. Die bei einer Reihe verschiedener Darstellungsmethoden erhaltenen Kondensationsprodukte sind untereinander identisch, stimmen jedoch in ihren analytischen Daten nicht mit den für ein Phenylhydrazon des Primärlignins berechneten Werten überein. Für das Phenylhydrazinkondensationsprodukt ergibt sich die Summenformel $[C_{30}H_{27}NO_7(CH_3)_3]_x$, wobei $x > 2$ ist, da aus der Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast hervorgeht, daß dieses über 2000 liegen muß. Das Kondensationsprodukt ist von rostbrauner Farbe, in organischen Lösungsmitteln gleich löslich wie das Primärlignin, dagegen fast unlöslich in Lauge. Es zeigt keine Polymerisationserscheinungen und kein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung. Nachdem bei zahlreichen verschiedenen Darstellungen immer der gleiche Stoff erhalten wurde, muß angenommen werden, daß es sich um ein einheitliches Kondensationsprodukt handelt, wenn es auch in seiner Zusammensetzung von den theoretisch zu erwartenden Phenylhydrazon des Primärlignins abweicht. Zur Kontrolle wurde die Darstellung des Semikarbazons des Primärlignins versucht; der Stickstoffgehalt dieses Stoffes zeigte jedoch dieselbe Differenz gegenüber dem berechneten Werte wie das Phenylhydrazinkondensationsprodukt.

Zur Feststellung von etwa vorhandenen, mehrfachen Bindungen wurde die Anlagerung von Brom versucht, da die Prüfung mit Kaliumpermanganat wegen der leichten Oxydierbarkeit des Lignins nicht möglich ist. Die Bromierung des Primärlignins zeigte, daß neben einer eventuellen Addition zugleich auch Substitution eintrat, was an der starken Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen deutlich sichtbar war. Schon bei einer Einwirkungsdauer von einer Minute nimmt das Primärlignin fast 30% Brom auf. Je nach der Dauer der Reaktion und der Menge des zugeführten Broms wurden Stoffe erhalten, deren Analysen auf die Aufnahme von 4, 5 und 6 Bromatomen schließen lassen. Außerdem wurden auch Bromprodukte gewonnen, die analytisch die gleiche Zusammensetzung zeigten, in der Löslichkeit jedoch voneinander verschieden waren. Der Methoxygehalt der Bromprodukte wurde sehr niedrig zu zirka 7% befunden, was durch die Aufnahme von Brom allein nicht erklärt werden kann, dagegen vermuten läßt, daß bei der Bromierung vielleicht auch Abspaltung von Methylbromid eingetreten ist. Als Ergebnis der Bromierung kann man sagen, daß die Einwirkung von Brom tiefgreifende Veränderungen im Molekül des Primärlignins hervorruft und daher keine Schlüsse auf den Reaktionsvorgang gezogen werden können.

Die Löslichkeit des Primärlignins in Lauge sowie seine Unlöslichkeit in Soda lassen auf das Vorhandensein von freien phenolischen Hydroxylgruppen schließen. Zu ihrer Bestimmung wurde die Benzoylierung und Methylierung des Primärlignins durchgeführt. Die Benzoylierung ergab ein Produkt, welches in seinen analytischen

Daten genau auf den berechneten Wert eines Tribensoates des Primärlignins stimmt. Dagegen war es trotz vieler Versuche nicht möglich, ein analoges, dreifach methyliertes Primärlignin darzustellen. Es konnte nur ein einfach methyliertes Produkt mit $25 \cdot 20\%$ Methoxyl erhalten werden. Dieses methylierte Produkt ist bereits in Lauge unlöslich, kann somit keine phenolische Hydroxylgruppe mehr enthalten. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, worauf es beruht, daß bei der Benzoylierung ohne Schwierigkeit ein Trisubstitutionsprodukt erhalten wird, während die Methylierung nur ein Monosubstitutionsprodukt ergibt. Möglich ist jedoch, daß auch bei der Benzoylierung nur die eine phenolische Hydroxylgruppe in Reaktion getreten ist, während der Eintritt der beiden anderen Benzoylreste durch die Annahme einer Reaktion mit dem Hydrat eines Aldehyds zu erklären wäre. Über einen ähnlichen Fall berichten J. Powels und Withaker¹ in einer Arbeit über das Lignin des Flachses, bei welchem ebenfalls fünf Acetylreste, dagegen nur drei Methylgruppen in das Molekül eingetreten sind.

Interessant sind die Versuchsergebnisse über die Farbenreaktionen des Primärlignins. Die für das Holz seit langem bekannten charakteristischen Farbenreaktionen, die Gelbfärbung durch salzsaures Anilin und die Rotviolettärbung mit salzsaurem Phloroglucin zeigt das Primärlignin im erhöhten Maße. Für diese Farbenreaktionen des Holzes werden von den verschiedenen Autoren sowohl der Zusammenhang des Lignins mit dem Vanillin, wie auch das Vorhandensein von aldehydischen Stoffen aus der Familie des Coniferylalkohols als bedingend angenommen. Czapek² isolierte aus dem Holz eine Substanz, welche er mit »Hadromal« bezeichnet und die er für den eigentlichen Urheber der Farbenreaktion hält. Über die Natur des Hadromals ist jedoch Näheres nicht bekannt. Was die Farbenreaktion des Primärlignins betrifft, so ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß dieselben durch die freie Aldehydgruppe des Primärlignins bedingt sind. So zeigen z. B. jene Derivate des Primärlignins, in welchen eine freie Aldehydgruppe nicht mehr anzunehmen ist, auch die Farbenreaktion nicht. Fügt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung des Primärlignins überschüssiges salzsaures Anilin, so tritt sofort Gelbfärbung auf. Durch weiteres Zufügen von Primärlignin läßt sich nun eine hochkonzentrierte Lösung desselben darstellen, ohne daß die typische Polymerisationserscheinung des Primärlignins zu beobachten ist. Es tritt lediglich nur eine Vertiefung des gelben Farbtones ein. Durch Zusatz von Wasser wird aus der alkoholischen Lösung ein gelbes Produkt gefällt, das beim neuerlichen Auflösen mit Alkohol mit derselben Farbe in Lösung geht und dessen Stickstoffgehalt auf eine Additionsverbindung von einem Molekül Primärlignin mit einem Molekül salzsaurem Anilin schließen läßt. Anders liegen die Verhältnisse bei

¹ C. 1924, 30. April, 2271.

² Zeitschr. f. physiol. Chemie, 27, 141 (1899).

der Phloroglucinreaktion. Diese Farbenreaktion ist von der Anwesenheit konzentrierter Salzsäure abhängig. Versucht man hier das Reaktionsprodukt durch Fällen mit Wasser zu isolieren, so erhält man zwar ein schwach rotviolett gefärbtes, amorphes Pulver, welches jedoch nicht als der Urheber der Farbenreaktion anzusehen ist, da es beim neuerlichen Auflösen in Alkohol die Rotfärbung nicht zeigt. Chemisch reines Vanillin zeigt die gleichen Farbreaktionen wie das Primärlignin.

Überblickt man die gesamten bisherigen Ergebnisse, so läßt sich sagen, daß sich durch Hydrolyse des Holzes mit verdünnter Salzsäure ein primäres Lignin gewinnen läßt, welches sich wie ein chemisch einheitlicher Stoff verhält und in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich von den nach anderen Methoden dargestellten Ligninen unterscheidet. Dem Primärlignin des Fichtenholzes kommt die Formel $C_{39}H_{48}O_{14}$ zu. Von den Sauerstoffatomen sind drei als Äthermethoxyl-, vier Atome als Ester-sauerstoffatome und eines als phenolisches Hydroxylsauerstoffatom bestimmt worden. Auf Grund des Reduktionsvermögens, der Polymerisationserscheinung und der Farbenreaktionen wäre auch ein Carbonylsauerstoffatom anzunehmen, obwohl dasselbe experimentell nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Azetylgruppen wurden nicht gefunden. Die restlichen Sauerstoffatome müssen einstweilen als Brückensauerstoffatome angenommen werden.

Unabhängig von diesen Daten ergibt die Untersuchung auch Anhaltspunkte, welche auf das Gefüge des Hauptkomplexes des Moleküls schließen lassen. Es ist bemerkenswert, daß die analytischen Daten des Primärlignins der Fichte denen des Vanillins ähnlich sind und das Molekulargewicht rund das Fünffache des letzteren beträgt. Diese Übereinstimmung ist um so bedeutungsvoller, als bei der Darstellung des Primärlignins ein intensiver Geruch nach Vanillin auftritt. Berücksichtigt man noch die auffallende Analogie in den Farbenreaktionen des Primärlignins und Vanillins, so findet die von einigen Autoren¹ ausgesprochene Annahme, daß ein enger konstitutioneller Zusammenhang zwischen dem Lignin und dem Vanillin, beziehungsweise anderen Aldehyden dieser Körperklasse besteht, eine neuerliche Bestätigung. Die schonende Darstellungsart des Primärlignins sowie sein hoher Methoxylgehalt lassen es als ausgeschlossen erscheinen, daß dadurch eine wesentliche Veränderung im Molekül des Lignins vor sich gegangen ist. Die strittige Frage, ob dem Lignin aliphatische oder aromatische Struktur zukommt, wird durch die vorliegenden Untersuchungen insoweit geklärt, als im Lignin aromatische Kerne als bereits vorhanden angenommen werden müssen.

Im Anschluß an diese Arbeit wurde die Untersuchung der Primärlignine anderer Hölzer in Angriff genommen, worüber wir demnächst berichten.

¹ Siehe Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«, Zeitschr. f. angewandte Chem., 169, 184 (1924).

Herrn Prof. Emil Fromm, der uns stets fördernd entgegenkam, sei an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Primärlignins.

Feingesiebtes Fichtensägemehl wird zur Entfernung der Harze mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch (1 : 1) sieben Stunden im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach dieser Extraktion gibt das Holz auch beim Kochen im Alkohol-Benzol-Gemisch unter Rückflußkühlung keine Harzbestandteile mehr ab. Das extrahierte Holz wird durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt. Zur Entfernung der Gummisubstanzen wird es mit der fünfzigfachen Menge 5⁰/₀iger Natronlauge versetzt und unter zeitweisem Umrühren 36 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lauge durch Dekantieren entfernt und durch die gleiche Menge frischer Lauge ersetzt. Nach viermaliger Durchführung dieser Extraktion von je 36 Stunden ist das Holz von Gummisubstanzen quantitativ befreit und die Lauge ergibt nach neuerlicher Extraktion beim Versetzen mit Alkohol keine Gummifällung mehr. Die einmalige Entgummierung des Holzes nach Grüss erwies sich als vollkommen unzureichend. Das entgummerte Holz wird durch Waschen mit kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und schließlich heißem Wasser von der Lauge befreit. Bei dieser Gelegenheit tritt ein intensiver Vanillingeruch auf. Das gereinigte Holz wird bei 60 bis 70° getrocknet. Sobald es staubtrocken geworden ist, wird es mit der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure (ein Volumen HCl $d = 1.17$ + ein Volumen H₂O) innig verrieben, dann 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird diese Masse mit der zehnfachen Menge 96⁰/₀igen Alkohols 8 bis 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraune alkoholische Lösung wird durch Filtrieren von Sägemehl getrennt, auf ein Drittel eingeeengt und dann mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, wobei das Primärlignin als ganz hellbrauner, amorpher Niederschlag ausfällt. Ein Zusatz von einer geringen Menge Mineralsäure erwies sich als empfehlenswert, da sich das gefällte Lignin dadurch zu größeren Flocken ballt und leichter filtriert werden kann. Durch neuerliches Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser kann das Lignin gereinigt werden. Zur Darstellung von reinstem Material wurde diese Umfällung dreimal wiederholt.

Bei dieser Darstellungsart ist es von wesentlicher Bedeutung, daß das hydrolysierte Holz in salzsäurefeuchtem Zustand zur Extraktion mit Alkohol gelangt. Entfernt man vor der Alkoholextraktion die Salzsäure durch Auswaschen mit Wasser, so geht bei der Extraktion nichts in Lösung. Das so gewonnene Primärlignin ist in Alkohol, Chloroform, Aceton, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigsäureäthylester leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther und Benzol. Das Primärlignin ist sehr hygroskopisch. Die Ausbeute be-

trägt rund 8 bis 10%, bezogen auf lufttrockenes Fichtenholz. Dieses enthielt 8% Wasser. Durch neuerliche Hydrolyse und Alkohol-
extraktionen können nur mehr geringe Mengen Primärlignin gewonnen werden.

Die Analysen des Primärlignins ergaben:

1. 4·617 mg	Substanz	lieferten	10·710 mg	CO ₂ ,	2·670 mg	H ₂ O
2. 4·739	»	»	10·966		2·740	
3. 4·365	»	»	10·135		2·500	
4. 3·924	»	»	9·074		2·285	

1. 4·282	»	»	6·655 mg	AgJ
2. 4·885	»	»	7·790	
3. 4·141	»	»	6·550	
4. 3·450	»	»	5·600	
5. 2·601	»	»	4·100	

Ber. für C₃₄H₃₃O₉ (OCH₃)₅: 63·22% C, 6·53% H, 20·95% CH₃O

Gefunden:	1. 63·28	6·47	20·54
	2. 63·27	6·47	21·07
	3. 63·34	6·41	20·90
	4. 63·09	6·51	21·45
	5.		20·88

Primärlignin, bei dessen Darstellung das Holz mit warmer
Natronlauge entgummiert wurde:

4·844 mg	Substanz	lieferten	11·160 mg	CO ₂ ,	2·690 mg	H ₂ O
4·358	»	»	5·542 mg	AgJ.		

Ber. für C₃₁H₃₃O₁₀ (OCH₃)₄: 62·79% C, 6·38% H, 17·08% CH₃O

Gef.:	62·85	6·21	16·80
-------	-------	------	-------

Verseifung des Primärlignins durch Natronlauge.

1 g Primärlignin wurde unter mäßigem Erwärmen in 2 n Natron-
lauge gelöst und zwei Stunden sich selbst überlassen. Durch An-
säuern mit verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt gefällt,
die Fällung abfiltriert, durch neuerliches Auflösen in Alkohol und
Fällen mit Wasser gereinigt und schließlich bis zum Verschwinden
der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen. Das Verseifungsprodukt
ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial auch in Soda löslich.

5·275 mg	Substanz	lieferten	12·140 mg	CO ₂ ,	2·785 mg	H ₂ O
7·601	»	»	7·280 mg	AgJ		
4·796	»	»	4·722			

Ber. für C₃₄H₃₅O₁₁ (OCH₃)₃: 62·34% C, 6·22% H, 13·06% CH₃O

Gef.:	62·78	5·90	12·65
			13·02

Kondensation des Primärlignins mittels Salzsäure.

Primärlignin wurde in überschüssiger hochkonzentrierter Salzsäure ($d = 1.21$) suspendiert und einige Stunden stehen gelassen. Die Salzsäure wurde dann mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Die Analyse ergibt folgende Werte:

4.491 mg Substanz lieferten	10.470 mg CO ₂ ,	2.560 mg H ₂ O	63.60% C,	6.38% H
5.94	»	»	13.260	3.130
			63.53	6.15
5.205	»	»	6.424 mg AgJ,	16.31% CH ₃ O
4.309	»	»	5.500	16.87

Darstellung der Bromeinwirkungsprodukte.

Zur Darstellung der Bromeinwirkungsprodukte wurde das Primärlignin in Eisessig gelöst und eine Lösung von Brom in Eisessig zugefügt. Es tritt Bromwasserstoffentwicklung ein; die Aufnahme von Brom kann infolge der dunklen Farbe der Lösung nicht beobachtet werden. Zur Gewinnung der Bromprodukte kann man dieselben durch Zufügen von Wasser fällen. Am besten läßt man einige Zeit stehen, bis sich die Fällung absetzt, dekantiert die überschüssige Flüssigkeit und saugt den Niederschlag ab. Diese Bromprodukte halten Spuren von freiem Brom zurück, welches durch Umfällen oder Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das Bromprodukt muß zu diesem Zwecke in wässriger Suspension mit Wasserdampf ausgeblasen werden. Die in den verschiedenen Produkten gefundenen Werte für Brom stimmen annähernd mit den für die Aufnahme von 4, 5 oder 6 Bromatomen gerechneten Werte überein. Dagegen sind die Kohlenwasserstoff- und Methoxylwerte mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen, was auf eine weitgehendere Veränderung im Molekül des Primärlignins schließen läßt. Alle Bromprodukte sind amorph, von rotbrauner Farbe, in der Löslichkeit ähnlich wie das Primärlignin und zersetzen sich beim Erhitzen über 100°

1. Bromprodukt nach der beschriebenen Art gewonnen, Reaktionszeit eine Minute. Die Analyse läßt auf die Aufnahme von vier Bromatomen schließen. (Theorie: 30.19% Brom.)

4.720 mg Substanz lieferten	3.290 mg AgBr,	29.66% Br.
6.253	»	»
	4.359	29.66
4.966	»	»
	8.219 mg CO ₂ ,	1.900 mg H ₂ O,
	45.15% C,	4.28% H.

2. Bromprodukte, gewonnen durch einstündige Einwirkung von Brom. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes wurde nach Ablauf einer Stunde Wasserdampf in die Lösung eingeblasen, bis das überschüssige Brom und der größte Teil der Essigsäure entfernt waren. Das Reaktionsprodukt konnte in einen alkohollöslichen und in einen

alkoholunlöslichen Anteil getrennt werden. Die beiden Produkte sind äußerlich voneinander nicht zu unterscheiden, die Analysen ergaben für beide Stoffe dieselben Zahlen und weisen auf die Aufnahme von fünf Bromatomen hin. (Theorie: 35·090% Br.)

Alkohollösliches Bromprodukt:

5·724 mg	Substanz	lieferten	8·075 mg	CO ₂ ,	1·715 mg	H ₂ O	38·490% C,	3·350% H
8·000	»	»	6·875 mg	AgBr	36·570%	Br		
2·411	»	»	1·210 mg	AgJ	6·630%	CH ₃ O.		

Alkoholunlösliches Bromprodukt:

5·895 mg	Substanz	lieferten	8·410 mg	CO ₂ ,	1·830 mg	H ₂ O	= 38·920% C,	3·470% H
7·900	»	»	6·800 mg	AgBr	36·630%	Br		
3·786	»	»	1·970 mg	AgJ	6·880%	CH ₃ O		
3·587	»	»	1·955		7·20			

3. Bromprodukt, gewonnen durch vierstündige Einwirkung von Brom. Das Produkt wurde nach der eingangs beschriebenen Methode gewonnen. Es zeigt geringere Löslichkeit und wurde aus dem Reaktionsprodukt durch Auswaschen desselben mit Alkohol und Äther erhalten. Außer in Alkohol leicht löslichen Anteilen wurde in ganz geringer Ausbeute auch ein ätherlösliches Produkt isoliert, was bisher bei keinem Ligninderivat beobachtet werden konnte. Die Analyse des gereinigten Bromproduktes läßt auf die Aufnahme von sechs Bromatomen schließen (Theorie: 39·340% Br.)

3·793 mg	Substanz	lieferten	5·300 mg	CO ₂ ,	1·065 mg	H ₂ O	38·120% C,	3·140% H
4·124	»	»	3·794 mg	AgBr	39·150%	Br		
4·410	»	»	4·110		39·66			

Oxydation des Primärlignins.

Primärlignin wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unter allmählicher Zugabe von 3%igem Wasserstoffsperoxyd am Wasserbade erwärmt, wobei sich die dunkle Farbe der Lösung aufhellt. Sobald die Lösung goldgelb geworden ist, was in zirka zwei Stunden der Fall ist, wird die Oxydation unterbrochen. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das Produkt gefällt und nach dem Filtrieren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Durch neuerliches Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird es gereinigt. Das Oxydationsprodukt ist ein amorphes Pulver von hellgelber Farbe, zeigt keine Polymerisationserscheinung, kein Reduktionsvermögen und gibt die Farbenreaktionen des Primärlignins nicht. Die Löslichkeit ist gleich wie beim Primärlignin. Es zersetzt sich allmählich bei Temperaturen über 100°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

4·550 <i>mg</i> Substanz	lieferten	10·200 <i>mg</i> CO ₂ ,	2·570 <i>mg</i> H ₂ O
5·120	>	>	11·500
2·729	>	>	3·190 <i>mg</i> AgJ
5·817	>	>	6·780

Ber. für C₂₈H₃₈O₉(OCH₃)₃ (M = 606·5): 61·36₀% C, 6·98₀% H, 15·3₀% CH₃O

Gef.:	61·16	6·32	15·45
	61·27	6·42	15·40

Kondensation des Primärlignins mit Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurde eine Reihe von Methoden in Anwendung gebracht, die alle zu demselben Stoff führten. Man kann das Produkt dadurch gewinnen, daß man zu einer alkoholischen Lösung des Primärlignins eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat (1:1·5) in Alkohol im Überschuß hinzufügt und das Reaktionsprodukt nach zwölfstündigem Stehen durch Zusatz von Wasser ausfällt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage ergab das gleiche Resultat. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird dasselbe Produkt in 3 bis 4 Stunden erhalten. Die Darstellung wurde auch in der Weise versucht, daß Primärlignin in Eisessig aufgelöst, dann Phenylhydrazin zugefügt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen wurde. Man kann das Kondensationsprodukt durch Fällen mit Wasser gewinnen. Es empfiehlt sich jedoch nur so viel Wasser zur Eisessiglösung hinzuzufügen, bis eine schwache Trübung auftritt und dann auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen, wobei sich das Produkt in rostbraunen Flocken abscheidet. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man zu einer dicken wässerigen Suspension des frisch gefällten Lignins bei Wasserbadtemperatur eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat (1:1·5) in Wasser hinzufügt. Schon nach kurzer Zeit ballt sich das Reaktionsprodukt zusammen und kann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser als rötlichbraunes, amorphes Pulver gewonnen werden. Das gewonnene Kondensationsprodukt wird durch Waschen mit Wasser und Äther gereinigt.

6·501 <i>mg</i> Substanz	lieferten	15·590 <i>mg</i> CO ₂ ,	3·700 <i>mg</i> H ₂ O
3·975	>	>	9·555
8·07	>	>	0·16 <i>cm</i> ³ N, 756 <i>mm</i> , 18°
11·100	>	>	0·239
12·320	>	>	0·230
5·519	>	>	6·390 <i>mg</i> AgJ
3·728	>	>	4·406

Ber. f. C₃₀H₂₇NO₇(OCH₃)₃: 65·33₀% C, 5·98₀% H, 2·31₀% N, 15·71₀% CH₃O

Gef.:	65·42	6·37	2·31	15·30
	65·58	6·28	2·31	15·62
			2·17	

Kondensation mit Semikarbazid.

Frisch gefälltes Lignin wird in Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumazetat im gleichen Lösungsmittel hinzugefügt. Das nach 24 Stunden durch Fällen mit Wasser aus dieser Lösung erhaltene Produkt ist ebenfalls ein gelbbraunes, amorphes Pulver. Von diesem wurde nur der Stickstoffgehalt bestimmt.

13·813 mg Substanz lieferten 0·373 cm³, 745 mm, 24°, 3·040% N.

Darstellung des Methylproduktes des Primärlignins.

Folgende Methode hat sich nach vielen Versuchen als die beste bewährt. Frisch gefälltes Lignin wird in normaler Natronlauge gelöst und unter stetem Schütteln etwa die acht bis zehnfache Menge Dimethylsulfat hinzugefügt. Nach dem Nachlassen der Wärmeentwicklung wird die Reaktion auf dem Wasserbade bei 60° in Gang gehalten, wobei sich braune flockige Massen abzuscheiden beginnen. Das Reaktionsgemisch wird dann noch über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Essigsäure gewaschen. Zur Reinigung wird der Körper in heißem Alkohol gelöst, aus dem er sich beim Erkalten abscheidet. Das getrocknete Produkt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich bei Temperaturen über 110° zersetzt.

4·885 mg	Substanz	lieferten	11·400 mg	CO ₂ ,	3·005 mg	H ₂ O
5·089	»	»	11·843		2·860	
4·028	»	»	7·720 mg	AgJ		
4·005	»	»	7·590			

Ber. für C ₃₄ H ₃₂ O ₈ (OCH ₃) ₆ :	63·64%	C,	6·68%	H,	24·67%	CH ₃ O
Gef.:	63·67		6·88		25·33	
	63·48		6·3		25·04	

Darstellung des Benzoylproduktes des Primärlignins.

Frisch gefälltes Primärlignin wird in normaler Natronlauge gelöst und nach der Methode von Schotten-Baumann in der Kälte benzoyliert. Das Reaktionsprodukt fällt schon nach kurzer Zeit aus der alkalischen Lösung aus. Zur Reinigung wird das Produkt in heißem Alkohol gelöst, woraus es sich beim Erkalten wieder als helles, gelbes Pulver abscheidet. Das Benzoylprodukt ist in organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Primärlignin, es zeigt keine Polymerisationserscheinung, kein Reduktionsvermögen und gibt keine Farbenreaktion.

6·182 mg	Substanz	lieferten	15·550 mg	CO ₂ ,	3·120 mg	H ₂ O
3·680	»	»	9·235		1·950	
4·264	»	»	4·830 mg	AgJ		
4·163	»	»	4·723			

Ber. für $C_{55}H_{45}O_{12} (OCH_3)_5$	68·420%	C,	5·740%	H,	14·730%	OCH_3
Gef.:	68·62		5·64		14·97	
	68·46		5·93		14·99	

Bestimmung des Reduktionsvermögens des Primärlignins.

Das Primärlignin reduziert Fehling'sche Lösung in der Hitze. Die Bestimmung nach Bertrand und Michaelis ergab folgendes Reduktionsvermögen:

7·941 mg Substanz	verbrauchten	1·64 cm ³	1/100 n $KMnO_4$	=	1·510 mg Cu_2O
2·486	»	»	0·23	=	0·212

Die Farbenreaktionen.

Die Farbenreaktionen wurden mit alkoholischen Lösungen des Primärlignins, beziehungsweise seiner Derivate ausgeführt. Bei der Anilinreaktion genügt es, wenn zur Ligninlösung salzsaures Anilin zugefügt wird; die Gelbfärbung tritt sofort ein. Bei der Phloroglucinreaktion löst man Primärlignin und Phloroglucin gleichzeitig in Alkohol auf und fügt einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zu. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist die Reaktion kaum merklich. Die Farbenreaktionen zeigen nur das Primärlignin und das Methylprodukt desselben. Das Oxydationsprodukt, das Phenylhydrazinkondensationsprodukt, das Semekarbazidkondensationsprodukt und das Benzoat des Primärlignins geben die Reaktion nicht. Durch Zufügen von Wasser lassen sich die Reaktionsprodukte fällen. Bei der Anilinreaktion erhält man als Fällungsprodukt einen gelben Körper, der beim neuerlichen Auflösen in Alkohol mit der gleichen Farbe in Lösung geht. Von diesem Stoff wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

8·582 mg Substanz lieferten 0·094 cm³ N₂, 19°, 743 mm

Ber. für $C_{39}H_{48}O_{14} + C_6H_5NH_2HCl$:	1·620%	N
Gef.:	1·25	

Bei der Reaktion mit Phloroglucin verschwindet die Farbenreaktion auf Zusatz von Wasser. Dampft man hingegen die alkoholische salzsaure Lösung auf dem Wasserbade ein, so nimmt anfangs der Farbton zu, geht jedoch später in ein ganz dunkles Rotbraun über. Bei der Fällung des Phloroglucinreaktionsproduktes erhält man einen schwach rotviolett gefärbten Stoff, der jedoch beim Trocknen eine dunkle rötlichbraune Farbe annimmt, beim neuerlichen Auflösen in Alkohol eine gelbbraune Lösung gibt. Diese Lösung gibt auf Zusatz von Phloroglucin und konzentrierter Salzsäure die Farbenreaktion nicht mehr. Die Analyse dieses Fällungsproduktes ergibt eine Senkung des Kohlenstoffgehaltes um 5% gegenüber dem Primärlignin.

3·520 mg Substanz lieferten 7·490 mg CO_2 , 1·870 mg H_2O 58·050% C, 5·940% H

Analysen und Molekulargewichtsbestimmung.

Sämtliche Analysen wurden mikroanalytisch nach Pregl durchgeführt. Die zur Analyse gelangenden Substanzen wurden vorher mindestens zwölf Stunden im Vakuum-Exsikkator über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Einwage der Substanzen kann nur im geschlossenen Röhrchen erfolgen. Bei der Methoxylbestimmung diente Phenol als Lösungsmittel. Zur Unterscheidung von Methoxyl und Äthoxyl wurde die Trennung mit Pyridin versucht, es zeigte sich jedoch, daß nur Methoxyl vorhanden ist.

Die Stickstoffbestimmungen des Phenylhydrazinkondensationsproduktes wurden nach Mikro-Dumas durchgeführt, wobei Verbrennungen mit und ohne Zusatz von Kaliumchlorat ausgeführt wurden. Die Resultate waren die gleichen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur die osmotische Methode von Barger-Rast in Betracht kommen, bei welcher die Substanz nur in Alkohol gelöst zu werden braucht und deren Eigenart auch die Bestimmung hoher Molekulargewichte ermöglicht. Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die betreffende Substanz in der Wärme in Alkohol gelöst, dann abkühlen lassen und nun wiederholt durch ein Blaubandfilter filtriert, bis die Lösung vollkommen klar war und das Tyndall-Phänomen sich nicht mehr zeigte. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Primärlignin wurde von demselben die Bisulfit-Additionsverbindung dargestellt, da das Primärlignin infolge seiner Polymerisationserscheinung zur Molekulargewichtsbestimmung nicht geeignet ist. Die Bisulfit-Additionsverbindung läßt sich am einfachsten darstellen, wenn man zu einer dicken, wässrigen Suspension von frisch gefälltem Primärlignin überschüssiges Bisulfit zufügt und durch zwölf Stunden stehen läßt.

Molekulargewicht von Primärligninbisulfitverbindung:

0·770 *mg* Substanz in 87·95 *mg* Alkohol.

Osmotisch schwächer als 0·0155 molar alkohol. Azobenzollösung.

> stärker > 0·011 > > >

Molekulargewicht größer als 565, kleiner als 795.

Molekulargewicht des Primärligninoxidationsproduktes:

9·754 *mg* Substanz in 600 *mg* Alkohol.

Osmotisch schwächer als 0·031 molar alkohol. Azobenzollösung

> stärker > 0·026 > > >

Molekulargewicht größer als 524, kleiner als 625.