

krystallisieren aus Alkohol bei 85—86° schmolzen und bei der Analyse ergaben:

0.2170 g Sbst.: 13.30 ccm N (17°, 745 mm, über Wasser).  
 $C_{12}H_{17}ON$  (191.2). Ber. N 7.34. Gef. N 6.94.

Wenn auch die beiden Derivate nicht ganz rein gewesen zu sein scheinen, so dürfte es doch außer Zweifel stehen, daß die Verbindung zwei Oxime geben kann, und dementsprechend ist ihr eine in bezug auf die Carbonylgruppe unsymmetrische Struktur zuzuschreiben.

Die Verbindung  $C_{12}H_{16}O$  besitzt in geschmolzenem Zustande einen schwach süßlich-aromatischen, terpenartigen Geruch. Sie löst sich nicht in Bisulfit-Lösung, scheidet aber langsam Silber aus, wenn ihre alkoholische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt wird. In Chloroform-Lösung wird sie von Brom unter heftiger Bromwasserstoff-Entwicklung angegriffen, Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Permanganat und Bromlauge wirken (wohl wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz) nur langsam ein; auch beim Erhitzen mit Alkalien wird sie verändert, aber in keinem Falle wurden bis jetzt in glatter Weise wohlcharakterisierte Produkte erhalten. Die Untersuchung wird indessen fortgesetzt in dem Maße, wie mehr Material beschafft werden kann.

Essigfabrik Perstorp und Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm, November 1922.

---

**41. Peter Klason: III. Beitrag zur Konstitution  
des Fichtenholz-Lignins.**

(Eingegangen am 30. Oktober 1922.)

**I. Analytische Untersuchungen über Acrylsäure-  
Lignin ( $\beta$ -Lignin).**

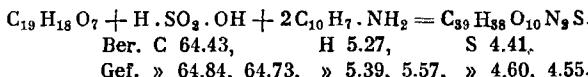
In einem vorhergehenden Aufsatz<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, daß nach vollständiger Ausfällung von Acrolein-Lignin mit einem  $\beta$ -Naphthylamin-Salz die Mutterlauge eine Säure enthielt, die gleichzeitig eine Sulfonsäure und eine Carbonsäure war und eine geringere Menge Methoxyl als das Acrolein-Lignin aufwies. Diese Säure wurde nun auf folgende Weise dargestellt: Aus 3 l frischer Ablauge wurde die  $\alpha$ -Lignosulfonsäure eben mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Hierzu wurden etwa 60 g des Salzes

---

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920].

erbraucht. Nachdem die Fällung entfernt war, wurde die Lösung bei ca. 30° unter Zusatz von Kreide auf ungefähr 1 l konzentriert, worauf man die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure mittels der berechneten Menge Chlorbarium entfernte. Nach weiterer beträchtlicher Konzentration, wobei sich etwas  $\alpha$ -lignosulfonsaures Salz absetzte, wurde das Calciumsalz der  $\beta$ -Lignosulfinsäure mit Methylalkohol ausgefällt und diese Prozedur noch einmal wiederholt.

Das Salz wurde nun in Wasser zu einer ziemlich konz. Lösung gelöst. Bei Zusatz einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid wurde nunmehr eine schmutzig hellgelbe, voluminöse Fällung erhalten, die durch kräftiges Pressen von der Mutterlauge abgeschieden, bei gelinder Wärme getrocknet und mit kleinen Mengen Wasser im Schüttelapparat so lange extrahiert wurde, als das Filtrat noch mit Silbernitrat auf Chlor reagierte. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.



Das Ca-Salz gab bei der Analyse 8.83% Ca, ber. 8.37%.

In meinem ersten Aufsatz, der die  $\beta$ -Säure betraf<sup>1)</sup>, wurde als Formel für dieselbe  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9$  angenommen. Diese Formel wurde gegründet auf die Analyse eines Ca-Salzes, das nicht frei von Calciumsulfat war. Der damals gefundene Methoxyl-Gehalt 6.44% entspricht auch besser der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (ber. 6.48%) als der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (ber. 6.07%).

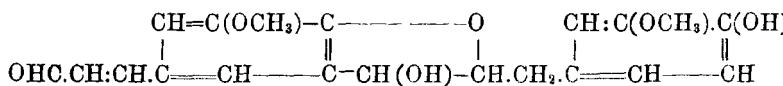
Man kann wenigstens als eine Hypothese annehmen, daß das  $\beta$ -Lignin durch Kondensation von 1 Mol. Coniferylaldehyd mit 1 Mol. Kaffeesäure entstanden ist, nach demselben Schema, wie es für die Entstehung des  $\alpha$ -Lignins aus 2 Mol. Coniferylaldehyd angenommen worden ist. Damit diese Annahme berechtigt erscheint, muß indessen noch experimentell festgestellt werden, daß dasselbe Stellungsverhältnis der Nebengruppen vorliegt, wie in dem  $\alpha$ -Lignin, das, wie zuvor angeführt, dem in der Protocatechusäure entspricht.

In der Tat wurde auch bei dem Schmelzen von  $\beta$ -lignosulfinsaurem Calcium mit Ätzkali diese Säure erhalten, charakterisiert durch Schmelzpunkt, Analyse und Reaktionen.

Von den früher als möglich angegebenen beiden Formeln für das  $\alpha$ -Lignin, welche beide als durch Kondensation von 2 Mol.

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920].

Coniferylaldehyd in der Weise entstanden gedacht werden können, daß 2 Wasserstoffatome ihren Platz geändert haben, dürfte die nachstehende vorzuziehen sein:



Ein Körper dieser Zusammensetzung würde somit zwei durch einen Cumaron- oder Furan-Ring verbundene aromatische Kerne aufweisen müssen. Diese Auffassung hätte den Vorteil, daß ein solcher Ring bereits durch die Untersuchungen von Kostanecki und Freudenberg über Gerbstoffe, speziell das Gaminbir-Catechin, in Naturstoffen nachgewiesen worden ist. Mehrere Verfasser haben sogar Lignin als einen unlöslichen Gerbstoff definieren wollen.

Man erkennt leicht, daß in obiger Formel das Grundgerüst für Guajacol, Brenzcatechin, *m*- und *p*-Kresol, Methyl-, Äthyl- und *n*-Propyl-creosol vorhanden ist, die sich sämtlich im Nadelholztee vorfinden und ausnahmslos 1.3.4-Derivate des Benzols darstellen. Dagegen ist *o*-Kresol nicht in der Lignin-formel vorgesetzt, und es fehlt auch im Tee. Daß sowohl Methylalkohol als Allylalkohol wie auch Silvan (2-Methylfuran) aus dem Lignin entstehen können, geht aus obiger Formel ebenfalls hervor. Ferner ist schon früher gezeigt worden, daß  $\alpha$ -Lignin als ein chemischer Stoff anzusehen ist, in welchem quantitativ eine Acrolein-Gruppe, zwei Methoxyle, ein Phenol-Hydroxyl, ein aliphatisches Methylen, ein alkoholisches Hydroxyl und ein Oxyd-Sauerstoff nachgewiesen werden können.

In bezug auf das Verhalten der Lignosulfonsäure bei der Kalischmelze dürfte folgendes Experiment von Interesse sein:

2.842 g Coniferin wurden mit Schwefelsäure von 66° Bé. 12 Std. in der Kälte behandelt. Bei Zusatz von Wasser wurde hiernach ein indigoblauer, in Wasser unlöslicher Körper erhalten, und zwar mit einer Ausbeute von 44.3% (ber. für Coniferylalkohol — 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  42.3%). Dieser Körper wurde der Kalischmelze unterworfen, wobei genau so verfahren wurde, wie dies Hönig und Fuchs<sup>1)</sup> beim Verschmelzen von ihrer Lignosulfonsäure beschrieben haben. Nachdem die Schmelze gelöst und angesäuert worden war, wobei 35% des blauen Körpers als schwarze Masse ausfielen, wurden nach völligem Ausäthern der Lösung 24.2% des blauen Körpers als Rückstand erhalten; dieser enthielt Brenzcatechin und Protocatechusäure, unter welchen das erste überwog. Der blaue Körper war mithin tatsächlich ein Derivat der Protocatechusäure.

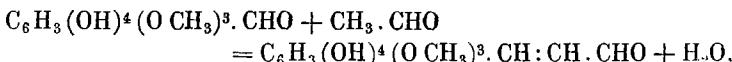
1) M. 40, 341 [1919].

Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen von Höning und Fuchs, sowie von Melander<sup>1)</sup>. Sogar der von Melander erwähnte »stallähnliche Geruch«, den ich beim Verschmelzen von  $\alpha$ - wie von  $\beta$ -Lignosulfonsäure mit Kali selbst beobachtet habe, trat auch hier sehr deutlich hervor.

## II. Synthetische Versuche über das Lignin des Fichtenholzes.

Bei früheren analytischen Untersuchungen des Acrolein-Lignins ( $\alpha$ -Lignins) der Fichte<sup>2)</sup> ergab sich als eine denkbare Möglichkeit, daß dieses eine Kondensation zweier Moleküle Coniferylaldehyd darstellte, die dadurch zustande gekommen war, daß 2 Wasserstoffatome ihren Platz änderten. Um die Untersuchung weiter fortführen und zu einer mehr definierten Auffassung von dem Bau dieses Lignins gelangen zu können, war es mithin notwendig, den Versuch zu machen, Coniferylaldehyd darzustellen.

Der anscheinend nächste Weg zur Darstellung des Coniferylaldehyds ist Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd (Perkinsche Reaktion) nach der Formel:



wie der Zimtaldehyd synthetisiert worden ist<sup>3)</sup>.

Ich blieb schließlich bei folgenden Versuchsbedingungen stehen: 21 Wasser wurden mit 30 g Vanillin, 30 g reinem, unmittelbar vorher dargestelltem Acetaldehyd und 20 ccm 10-proz. Natriumlauge versetzt. Die Mischung wurde bei etwa 30° einen Monat lang im verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Hierauf wurde die Lösung gleichfalls bei 30° abdunsten gelassen, bis sie ungefähr 500 ccm betrug. Es setzte sich dabei nach und nach auf dem Boden eine halbflüssige, intensiv dunkelbraune Masse ab, die in der Kälte zu einem spröden Harz erstarrte. Die oberhalb desselben befindliche Lösung enthielt hauptsächlich unverändertes Vanillin, das bei Zusatz einer Säure auskristallisierte. Das Harz wurde wiederholt mit Benzol extrahiert, das daraus hauptsächlich Vanillin löste. Darauf wurde es mit einer Lösung von saurem Natriumsulfit behandelt, die alles außer einem intensiv dunkelbraunen Farbstoff löste, der in beträchtlichen Mengen darin vorhanden war. Die Lösung wurde sodann im zugeschmolzenen Rohr die Nacht über im Dampfschrank erhitzt und, nachdem das Sulfit

<sup>1)</sup> Dissertat., Lund 1919.

<sup>2)</sup> B. 53, 1864 [1920]; 55, 448 [1922].

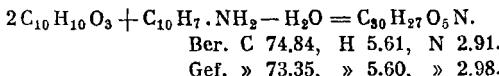
<sup>3)</sup> Peine, B. 17, 2117 [1884].

und die vorhandene Schwefelsäure entfernt waren, mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid versetzt, wodurch sie sich sofort gelb färbte. Nach und nach begann eine plastische Masse auszufallen, danach setzten sich gelbe Krystalle ab.

Diese letzteren bestanden aus einem Kondensationsprodukt zwischen Vanillin und  $\beta$ -Naphthylamin. Diese Verbindung läßt sich leichter in der Weise erhalten, daß man zu einer warmen Lösung von Vanillin eine gleichfalls warme Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid hinzusetzt, wobei sich das Gemisch sofort intensiv gelb färbt und nach und nach die ganze Lösung erstarrt infolge Auskristallisierens der dottergelben Verbindung in langen Nadeln. Letztere schmelzen unter Zersetzung bei ungefähr  $238^\circ$ , 100 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 0.26 Tle.

Nachdem nun die gelben Krystalle so vollständig wie möglich abgeschieden waren, wurde die oben erwähnte plastische Masse mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sie hart und spröde wurde. Sie wurde pulverisiert und wiederholt mit kleineren Mengen Wasser im Rollapparat geschüttelt, bis die Löslichkeit konstant 0.17 Tle. auf 100 Tle. Wasser betrug.

Es ergab sich nun aus der Analyse, daß die Substanz bis auf Spuren schwefelfrei war (aus 0.1853 g wurden 2.5 mg  $\text{Ba SO}_4$  erhalten), daß sie aber nach der Chlor-Bestimmung noch 5.3% Naphthylamin-Hydrochlorid enthielt. Unter Berücksichtigung dieser Beimengungen ergab die Analyse folgendes Resultat:



Es wurde ungefähr 1 g von dieser Verbindung erhalten, und es kann angenommen werden, daß 5—10% des Vanillins in diese Reaktion eingetreten waren.

Es hatte sich somit nicht, wie beabsichtigt, Coniferyl-aldehyd gebildet, sondern dieser war offenbar spontan in eine dimere Form übergegangen, die sich zwar durch ihren Aldehydkomplex mit 1 Mol. Sulfit kombinieren ließ, dagegen der Fähigkeit erlangte, infolge Vorhandenseins einer doppelten Bindung noch ein zweites Mol. Sulfit zu addieren. Hierin unterschied sich die entstandene Verbindung wesentlich vom Acrolein-Lignin. Daß nichtsdestoweniger die entstandene Verbindung ihrem Bau nach dem Acrolein-Lignin sehr nahe steht, dürfte aus dem folgenden Versuch hervorgehen:

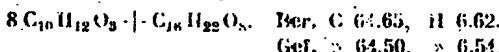
6 g geraspeltes lufttrocknes Fichtenholz wurden mit 180 ccm gesättigtem Kalkwasser (1 ccm = 0.4 ccm  $\text{N}_{10}$ ) versetzt, worauf der Inhalt die Nacht über in einer verschlossenen Flasche bei  $50-60^\circ$  stehen blieb. Der Versuch wurde mit neuem Zusatz von Kalkwasser wiederholt. Nachdem dann das Kalkwasser entfernt und das Holz gewaschen war, wurde es 2 Tage lang im verschlossenen Gefäß bei  $100^\circ$  mit starker Sulfitkochsäure

erhitzt, - nach welcher Zeit meinen Erfahrungen nach alles Lignin hätte herausgelöst werden sein müssen. Die Lösung enthält aber nur Spuren von *α*-Lignosulfinsäure.

Das Acrolein-Lignin war also durch diese gelinde Behandlung mit Kalkwasser unlöslich in Sulfitkochsäure geworden. Die nachstehend berührten Verhältnisse machen es wenigstens vorläufig wahrscheinlich, daß durch diese Kalkbehandlung eine solche Veränderung des Lignins eingetreten ist, daß ein sterisches Hindernis für eben diese Reaktion, welche die Voraussetzung für die Sulfitechnik bildet, entstanden ist. Man dürfte daher bis auf weiteres das auf die angeführte Weise veränderte Lignin *Hemi-acrolein-Lignin* nennen können. Da nun die obengenannte Synthese der dimeren Form des Coniferylaldehyds in alkalischer Lösung vor sich gegangen ist, so spricht bis jetzt alles dafür, daß der synthetische dimere Coniferylaldehyd wirklich mit dem *Hemi-acrolein-Lignin* identisch ist.

Ein anderer denkbare Weg zur Darstellung von Coniferylaldehyd wäre eine zweckmäßige Oxydation von Coniferylalkohol.

Wie Tiemann gezeigt hat, kann der Coniferylalkohol aus dem Coniferin nicht durch gewöhnliche Spaltung mit einer Mineralsäure gewonnen werden, vielmehr wird hierbei ein Harz erhalten, das Tiemann jedoch nicht näher untersuchte. Dieses Harz wurde von mir auf folgende Weise dargestellt: 5.535 g Coniferin wurden in 75 ccm warmem Wasser gelöst, worauf 75 ccm 0.2-n. Salzsäure hinzugesetzt und die Lösung im Dampfschrank die Nacht über erwärmt wurde. Auf dem Boden setzte sich hierbei eine gleichsam zusammengesetzte Kruste ab, die 2.940 g wog, während die berechnete Menge Coniferylalkohol 2.635 g ist. Es wurde demnach nicht unbeträchtlich mehr erhalten, als erwartet werden durfte. Die Erklärung hierfür ergibt sich bei der Analyse der Verbindung,



Das gebildete Produkt enthält demnach 10% Zucker oder 19% Coniferin.

Auch gegen Essigsäure verhält sich das Coniferin ebenso wie gegen Salzsäure, wenn auch die Reaktion hier wesentlich trüger ist: Am Ende des Versuches konnte indessen mit Äther, wie ich annahe, unveränderter Coniferylalkohol extrahiert werden, da er mit saurem Natriumsulfit sich unter Wärmeentwicklung zu einem leichtlöslichen Salz von denselben Eigenschaften verband, wie ich sie früher<sup>1)</sup> bei dem Produkt aus Coniferin und Sulfit festgestellt hatte.

Es erschien hiernach überflüssig, zuerst Coniferylalkohol darzustellen und denselben dann zu oxydieren; ich blieb deshalb bei

<sup>1)</sup> Svensk kemi. tidskrift 1917, 59.

folgenden Versuchsbedingungen stehen: 1 g Coniferin wurde in 250 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 5 ccm Eisessig und etwa 0.2 g von Asbest aufgenommenem Platinmohr versetzt. Im kochenden Wasserbad wurde darauf Luft hindurchgeleitet, wobei ich darauf achtete, daß die Lösung nicht wesentlich konzentrierter wurde. Die Luft wurde 1 bis höchstens 2 Tage lang hindurchgeleitet. Danach wurde mit Äther extrahiert und der Äther im Wasserbad abdestilliert. Es blieb dabei in geringer Menge eine schwach gelb gefärbte, essigsäure-haltige Flüssigkeit zurück. Die Prüfung derselben mit Phloroglucin und Salzsäure gab eine intensiv dunkelviolette Farbe von ganz derselben Nuance, wie sie das Reagens mit Fichtenholz und Schleifmasse enthaltendem Papier hervorruft.

Die oben erwähnte essigsäure-haltige Flüssigkeit wurde in ein Probierröhrchen übergeführt und eine Sulfitkochsäure unter kräftiger Abkühlung nach und nach hinzugesetzt. Es tritt nämlich, wie oben erwähnt, eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein, wenn sich der Coniferylalkohol, aus welchem der Inhalt zum größten Teil besteht, mit der schwefligen Säure verbindet. Das Röhrchen wurde dann zugeschmolzen und die Nacht über im Dampfschrank erwärmt. Nachdem das Calciumsulfit und die erhaltene Bariumsulfat-Fällung entfernt waren, wurde das Filtrat in einer Menge von einigen ccm mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid versetzt, wobei die Flüssigkeit sich sofort gelb färbte und eine gelbe Fällung in geringer Menge eintrat. Diese wurde auf dem Filter ausgewaschen und in Methylalkohol gelöst. Die gelbe Lösung wog nach dem Austrocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 11.2 mg. Bei einer damit vorgenommenen Schwefel-Bestimmung erwies sie sich als schwefelfrei. In 40.1 mg wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und 0.61 ccm  $\text{N}_{10}\text{-NH}_3$  erhalten (ber. für die dimere Verbindung 0.71 ccm, für die Coniferylaldehyd-Verbindung 1.07 ccm). Es war demnach offensichtlich dieselbe Verbindung in beiden Fällen erhalten worden.

Wie im ersten Falle das Alkali die Veränderung der dimeren Form veranlaßt hatte, so daß die doppelte Bindung nicht funktionieren konnte, ist es hier die Essigsäure gewesen. Auch das Lignin des Fichtenholzes ist gegen Säuren sogar in sehr verdünnter Form empfindlich; will man also die gegen Sulfit aktive dimere Form des Coniferylaldehyds erhalten, so muß man von mit Emulsion dargestelltem Coniferylalkohol ausgehen. Die vorbereitenden Arbeiten hierfür liegen in folgendem Zitat aus meiner Abhandlung über das Verhalten des Coniferins gegen saure Sulfite.

Nach der Entfernung des Äthers hat **Coniferylalkohol** genau die Eigenschaften, die Tiemann angibt. Läßt man indessen den Coniferylalkohol eine Zeitlang, auch im Dunkeln, stehen, so ändern sich sowohl seine chemischen wie seine physikalischen Eigenschaften. Es wird ein Körper erhalten, der weder mit Coniferylalkohol noch auch mit dem obenerwähnten Harz daraus übereinstimmt.

Die erhaltene Substanz wurde mit Benzol extrahiert. Das im Benzol Gelöste gab bei der Analyse  $C = 67.71\%$ ,  $H = 5.94\%$ . Das darin Ungelöste zeigte die Zusammensetzung  $C = 67.94\%$ ,  $H = 5.87\%$ . Für Coniferylalkohol ber.  $C = 66.67\%$ ,  $H = 6.67\%$ . Das Molekulargewicht in Eisessig war für die erstere Substanz 328, für die letztere 532. Die Analyse zeigt, daß teils 2, teils 3 Moleküle zu einem Molekül kondensiert, daß aber gleichzeitig der Allylalkohol-Komplex zum Aldehyd  $R.CH:CH.CHO$  oxydiert worden ist. Dieser fordert  $67.41\%$  C,  $5.62\%$  H, sowie das Molekulargewicht für die dimere Form 356 und für die trimere 534.

Es dürfte demnach wahrscheinlich sein, daß der Aufbau des Jahresringes in der Weise vor sich geht, daß die Pflanze mit Hilfe des Chlorophylls außer Zucker auch Coniferylalkohol bildet, welch letzterer an Zucker zu Coniferin gebunden wird, das zugleich mit dem Zucker zum Cambium hinabwandert. Hier wird das Glykosid so gespalten, daß freier Coniferylalkohol entsteht, der von der anwesenden Luft zu dem entsprechenden Aldehyd oxydiert wird, welch letzterer seinerseits spontan zu Acrolein-Lignin kondensiert wird; aus diesem und aus Zucker entsteht durch die Einwirkung des Protoplasmas des Cambiums eine wahrscheinlich acetalartige Verbindung zwischen Cellulose und Acrolein-Lignin; esterartig kann die Verbindung nicht sein, da das Lignin aus dem Holz durch Alkalien erst bei etwa  $200^\circ$  gelöst wird.

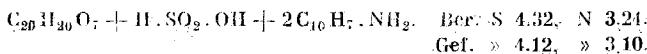
In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß ein Teil des Lignins des Holzes direkt aus demselben erhalten werden kann. Dieses Lignin wurde mit  $\beta$ -Naphthylamin gekoppelt, die Sulfitkochung damit gelang jedoch weniger gut. Da das Lignin aus dem Holz unter Zusatz einer geringen Menge Essigsäure extrahiert war, ist es klar, daß auch dieses Lignin in der Hemiform vorlag.

Da nun das Mol.-Gewicht dieses Lignins das Doppelte des Coniferylaldehyds war, ist es wohl wahrscheinlich, daß die Inaktivierung des Lignins, die durch Alkali und sehr verdünnte Säuren geschieht, nicht das Mol.-Gewicht des Lignins verändert, sondern daß es wirklich, wie oben angedeutet, ein sterisches Hindernis ist, das bei der Inaktivierung gegenüber dem Sulfit entsteht.

Bei der oben angeführten Darstellung von **Coniferylalkohol** aus Coniferin mittels Emulsins setzte sich aus

1) B. 55, 455 [1922].

der Lösung, nachdem diese eine längere Zeit hindurch gestanden hatte, ein weißes Pulver ab. Da es sich aus einer vollständig neutralen Lösung abgeschieden hatte, war es von großem Interesse, sein Verhalten gegen Sulfit zu untersuchen. Es gab nur äußerst schwache Lignin-Reaktionen, reagierte aber sauer. Seine Menge war ungefähr 0.5 g. Es wurde nun mit Sulfitkochsäure auf oben angegebene Weise gekocht, wobei es sich zum größten Teil löste. Durch  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid wurde eine gelbe Fällung erhalten, die jedoch weit löslicher in Wasser war als das  $\beta$ -Naphthylamin-Salz der  $\alpha$ -Lignosulfonsäure. Das Gewicht der ausgewaschenen und getrockneten Fällung betrug etwa 0.1 g, doch blieb ein nicht unbeträchtlicher Teil in der Mutterlauge. Die Hälfte der erhaltenen Fällung wurde zur Schwefel-Bestimmung, die andere Hälfte zur Stickstoff-Bestimmung verwendet.



Da nun die Substanz aus Coniferylalkohol entstanden ist, so hat sich dieser offenbar zu der dimeren, gegen Sulfit aktiven Form autoxydiert, die als identisch mit dem Acrolein-Lignin des Holzes zu betrachten ist; im Laufe der Jahre aber hat sich dieselbe Übereinstimmung mit dem Verhalten aller anderen Aldehyde zu der entsprechenden Acrylsäure oxydiert, die wiederum als identisch mit  $\beta$ -Lignin anzusehen ist. Ich habe jedoch hierbei davon abgesehen, daß die  $\beta$ -Lignosulfonsäure, wie sie aus der Sulfitablauge erhalten wird, eine geringere Menge Methoxyl als das  $\alpha$ -Lignin enthält.

Hiermit scheint demnach, soweit man bis jetzt sehen kann, die Synthese von  $\alpha$ -Lignin in seiner Hemiform vom Vanillin aus und der Aufbau von  $\alpha$ -Lignin, wie auch von  $\beta$ -Lignin vom Coniferylalkohol aus durchgeführt zu sein.