

Zur Kenntniss des Lignins.

II. Mittheilung.

Von

Dr. Gerhard Lange.

(Der Redaction zugegangen am 13. September 1889.)

Die Untersuchungen des Buchen- und Eichenholzlignins hatten ergeben, dass sich aus jeder dieser Holzarten neben geringen Quantitäten anderer Producte je zwei Ligninsäuren abscheiden lassen, welche, unter sich verschieden, den entsprechenden Verbindungen der andern Holzart hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung und ihres chemischen Verhaltens durchaus gleichen. Es erschien nun geboten, auch das Lignin anderer Hölzer daraufhin zu untersuchen und habe ich dieserhalb zunächst das Lignin des Tannenholzes (*Pinus Abies* L.) gewählt.

J. Erdmann¹⁾ hat sich bereits mit eingehenderen Arbeiten «Ueber die Constitution des Tannenholzes» befasst. Zurückgreifend auf seine Untersuchungen über die Concretionen in den Birnen²⁾, auf Grund deren er behauptete, dass die sogenannte «inkrustirende Materie» Payen's eine bestimmte chemische Verbindung sei, unterwarf er, um die Natur dieser Substanz weiter zu erforschen, das Holz von *Pinus Abies* L. der Behandlung mit heisser sehr verdünnter Essigsäure, heissem Wasser, Alkohol und Aether, und berechnete die empirische Zusammensetzung des so zubereiteten Holzes, der Glycolignose», auf $C_{30}H_{46}O_{21}$. Erdmann kochte die Glycolignose

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 138, S. 1.

²⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. 5, S. 229.

mit verdünnter Salzsäure, erhielt Zucker und einen unlöslichen Spaltungsrückstand «Lignose», welcher, auf $C_{14}H_{26}O_{11}$ berechnet, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, Cellulose lieferte.

Um über die Substanz, welche «nach dem Austreten der zuckerbildenden Gruppe noch mit der Cellulose gebunden» zurückblieb, Aufklärung zu erhalten; hat Erdmann die Glycolignose mit schmelzendem Alkali und zwar bis zum «Aufhören der Gasentwicklung» behandelt. Im Schmelzungsrückstande, den er in Wasser eintrug, ansäuerte, dann filtrirte, von dem er aber nur das Filtrat untersuchte, wies er Essigsäure und Brenzcatechin nach; behauptete auch, «Bernsteinsäure» gefunden zu haben. Die «Lignose» lieferte, mit Alkali geschmolzen, ebenfalls «Brenzcatechin».

Erdmann kommt am Schluss seiner Untersuchungen zu folgendem Resultat:

In den Celluloseverbindungen ist vorhanden:

1. eine zuckerbildende Gruppe, welche durch Spaltung mit Salzsäure austritt;
2. eine aromatische Gruppe, welche nach der Behandlung mit Salzsäure noch mit der Cellulose verbunden ist;
3. die Gruppe der primitiven Cellulose.

F. Bente¹⁾, welcher Erdmann's Untersuchungen wiederholte, glaubte dessen Resultate im Wesentlichen bestätigen zu können, bestritt aber Erdmann's Behauptung, dass die inkrustirende Substanz eine bestimmte chemische Verbindung sei.

Die «zuckerbildende Gruppe», welche Erdmann als im Tannenholz vorhanden annimmt, dürfte zunächst auf das «Holzgummi» Thomsen's²⁾, welches sich im Tannenholz ebenfalls, wenn auch nur in geringer Menge, vorfindet und mit verdünnten Säuren gekocht gleichfalls Zucker liefert, zurückzuführen sein. Holzgummifreies Tannenholzlignin giebt aber, nur kurze Zeit mit 5procentiger Salzsäure gekocht, auch

¹⁾ Berl. Ber., 1875, S. 476.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie, Neue Folge, Bd. 19, 1879, S. 146.

Zucker, welcher nur aus umgewandelter Cellulose herrühren kann. Ich habe die nämliche Portion gut gereinigten holzgummifreien Tannenholzes, das mit kalter verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge $G. = 1,10$, Wasser, Alkohol und Aether behandelt worden war, genau nach Erdmann's Angaben wiederholt mit verdünnter Salzsäure gekocht und konnte nach jedesmaligem Kochen Zucker nachweisen; die «zuckerbildende Gruppe» muss demnach doch wohl wesentlich auf die Cellulose zurückgeführt werden.

Das Auftreten der «Bernsteinsäure» ist nach Erdmann's Ansicht in der Weise zu erklären, dass dieselbe aus der «zuckerbildenden Gruppe» durch schmelzendes Alkali entsteht. Ich habe Holzgummi und Cellulose mit Alkali geschmolzen, aber in beiden Fällen keine Spur Bernsteinsäure nachweisen können. Weiter unten werde ich darauf noch zurückkommen.

Das «Tannenholzlignin» wurde auf dieselbe Weise erhalten, wie das für Buchen- und Eichenholzlignin in Mittheilung I angegeben. Dasselbe ist ebenso unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln wie diese; frisch dargestellte Kupferoxydammoniaklösung löst nur Spuren von Cellulose.

Die Spaltung des Tannenholzlignins wurde ebenfalls durch schmelzendes Alkali bewirkt; der Schmelzprocess verlief unter den gleichen Erscheinungen, der weitere Gang des Verfahrens war der nämliche, wie bei den entsprechenden Manipulationen mit den erwähnten Ligninarten. Die Temperatur des Oelbades wurde nicht über 185° gesteigert; eine Gasentwicklung fand bis zu 185° nicht statt.

Die sorgfältig ausgewaschenen hellbraunen Niederschläge stellen getrocknet leicht staubende amorphe Pulver dar mit den gleichen Eigenschaften, wie für die entsprechenden Producte des Buchen- resp. Eichenholzlignins angegeben. Die Tannenholzligninsäuren waren ebenfalls stickstofffrei.

Ich möchte hier bemerken, dass sämtliche Ligninsäuren mit den bekannten Reagentien auf Lignin keinerlei Farbreaktion zeigten.

Der in kaltem absoluten Alkohol lösliche Bestandtheil des hellbraunen Pulvers wurde aus der durch Abdestilliren des grössten Theiles Alkohol erhaltenen concentrirten Lösung durch Aether gefällt, der Niederschlag schnell abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,1460 gr. lieferten 0,3293 gr. CO_2 und 0,0651 gr. H_2O , entsprechend 0,0898 gr. C und 0,00727 gr. H.

Gefunden: C = 61,50%
H = 4,99%

II. 0,1202 gr. lieferten 0,2693 gr. CO_2 und 0,0526 gr. H_2O , entsprechend 0,0734 gr. C und 0,00584 gr. H.

Gefunden: C = 61,09%
H = 4,89%

Der in Alkohol unlösliche Theil des braunen Pulvers lieferte analysirt folgende Zahlen:

I. 0,1278 gr. Substanz lieferten 0,2834 gr. CO_2 , entsprechend 0,0773 gr. C. Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Gefunden: C = 60,49%

II. 0,1107 gr. lieferten 0,2444 gr. CO_2 und 0,0508 gr. H_2O , entsprechend 0,0666 gr. C und 0,00564 gr. H.

Gefunden: C = 60,20%
H = 5,09%

III. 0,1212 gr. lieferten 0,2695 gr. CO_2 und 0,1574 gr. H_2O , entsprechend 0,0735 gr. C und 0,00637 gr. H.

Gefunden: C = 60,64%
H = 5,26%

Die Eigenschaften der beiden Körper sind denen der entsprechenden Buchen- und Eichenholzligninsäuren völlig analog: ebenso ist, nach den Ergebnissen der Analysen, die elementare Zusammensetzung der aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbaren Substanz mit der der correspondirenden Buchen- und Eichenholzligninsäuren übereinstimmend, während der in Alkohol unlösliche Körper von den analogen, aus den anderen Holzarten erhaltenen Substanzen hinsichtlich seines Kohlenstoffgehaltes erheblich differirt. Wie aus dem Buchen- und Eichenholz, so erhält man auch aus dem Tannenholz die in Alkohol lösliche Ligninsäure in sehr viel grösserer

Menge, so dass diese Körper als die wesentlichsten Bestandtheile des Lignins der drei untersuchten Holzarten angesehen werden müssen. Löst man übrigens die in Alkohol unlöslichen Rückstände von Neuem in Natronlauge, $G. = 1.10$, fällt durch Schwefelsäure, filtrirt, reinigt und trocknet die Niederschläge, so ergibt sich nun die auffallende Thatsache, dass sich jetzt ein bedeutender Theil derselben in Alkohol auflöst, dass man es also auf diesem Wege ermöglichen kann, nach und nach die ursprünglich sich in Alkohol unlöslich erweisende Substanz in die darin lösliche überzuführen. Diese Erscheinung würde vielleicht durch die leichte Oxydirbarkeit der fraglichen Körper (wenn sie sich in feuchtem Zustande befinden) mittelst des Sauerstoffs der Luft zu erklären sein. In Folge dessen dürfte der Schluss, dass im Lignin der untersuchten Holzarten die Cellulose mit nur einer Ligninsäure verbunden ist, vielleicht als nicht zu gewagt erscheinen. —

Das bei der Schmelze erhaltene Destillat reagirte stark alkalisch, wurde zu etwa zwei Dritttheilen abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade eingeeengt und mit Platinchlorid versetzt. Die alsbald sich abscheidenden Krystallnadeln bestehen, wie die Analysen ergeben, im Wesentlichen aus Ammoniumplatinchlorid. Dies Doppelsalz enthält 44,19% Pt. Die Differenzen dürften sich durch die Anwesenheit geringer Mengen höherer Basen erklären lassen.

I. 0,2060 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0802 gr. Pt.
Gefunden: 42,81% Pt.

II. 0,2106 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0902 gr. Pt.
Gefunden: 42,83% Pt.

Die von den hellbraunen Niederschlägen abfiltrirten schwefelsauren Flüssigkeitsmengen wurden vereinigt, und etwa auf die Hälfte abdestillirt. Das Destillat reagirte sauer, reducirte ammoniakalische Silberlösung, und wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt. Nachdem die Lösung der Calciumverbindungen stark eingeeengt worden, wurde ein Theil derselben auf das etwaige Vorhandensein höherer Fettsäuren geprüft.

Es liessen sich nur Spuren derselben nachweisen: nachdem diese entfernt, wurden die Calciumsalze in Baryumsalze übergeführt, und die Lösung der letzteren fast bis zur Trockne eingedampft. Es schieden sich nach kurzem Stehen in der Kälte Krystalle aus.

I. 0.1241 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0.1200 gr. BaSO_4 , entsprechend 0.07055 gr. Ba.

Gefunden: 56,85% Ba.
 Essigsaurer Baryt verlangt: 53,72% Ba.
 Ameisensaurer Baryt » 60,31% Ba.

Es liegt daher ein Gemisch beider Salze vor. Um die Essigsäure von der Ameisensäure zu trennen, kochte ich die Lösung des Gemisches mit frisch gefälltem Silberoxyd, säuerte mit Schwefelsäure an, destillirte und stellte aus dem Destillat das Baryumsalz wieder her.

II. 0.1623 gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1498 gr. BaSO_4 , entsprechend 0.08808 gr. Ba.

Gefunden: 54,26% Ba.

Es lag also essigsaures Baryum vor.

In dem sauren Destillat wurden also gefunden: Spuren höherer Säuren, Essigsäure, Ameisensäure. —

Die durch Destillation von den mit Wasserdämpfen flüchtigen organischen Säuren befreiten schwefelsauren Flüssigkeitsmengen wurden wiederholt und zwar so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis eine neue Portion Aether nichts mehr aufnahm. Dieser Aetherauszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine gelbbraune syrupartige Masse, welche schwach sauer reagirte. In derselben wurden «Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure» ebenso nachgewiesen, wie bei den entsprechenden Aetherextracten, aus Buchen- und Eichenholzschnitzlösungen erhalten, geschehen.

In diesem Aetherauszuge musste sich auch die Bernsteinsäure», welche Erdmann¹⁾ gefunden haben will, auffinden respective nachweisen lassen, falls sie überhaupt vorhanden. Bei der genau nach seinen Angaben ausgeführten

¹⁾ Siehe l. c.

diesbezüglichen Untersuchung, Concentration des syrupartigen Aetherextractes, Destillation aus einem im Oelbade erhitzten Retörtchen, setzten sich an dem oberen Theile und im Halse desselben schön ausgebildete Krystalle ab, welche, wie eine nähere Prüfung (Calciumoxalatreaction) ergab, aus «Oxalsäure» bestanden. Erdmann scheint diese Krystalle für Bernsteinsäure gehalten zu haben: Reactionen, welche für Bernsteinsäure sprechen könnten, führt er überhaupt nicht an. Weder in dem krystallinischen Beschlag im Innern und im Halse der Retorte, noch in dem in einer Vorlage aufgefangenen Destillat konnte ich Bernsteinsäure nachweisen. Es ist schon an sich sehr unwahrscheinlich, dass dieselbe hier gefunden werden könnte, da sie beim Schmelzen mit Alkali in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt; wäre sie also primo loco entstanden, so würde sie doch sofort weiter zerlegt werden.

Aus dem Tannenholzlignin wurden durch die Spaltung mit schmelzendem Alkali erhalten:

Cellulose zu 52—55%, zwei braune Körper, Ligninsäuren, deren Unterschiede, eigenthümliche chemische Eigenschaften und Zusammensetzung oben angegeben: Ameisensäure, Essigsäure, Spuren höherer Fettsäuren, Oxalsäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure, Ammoniak nebst Spuren höherer Basen. Diese Producte sind also die nämlichen, wie ich sie durch das gleiche Verfahren aus dem Buchen- resp. Eichenholzlignin gewonnen habe.

Stellt man die in Alkohol löslichen Ligninsäuren der drei untersuchten Holzarten hinsichtlich ihrer elementären Zusammensetzung zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Im Mittel:	
Aus Buchenholz erhalten:	C = 61,475% ; H = 5,48% ..
Eichenholz	C = 61,61% ; H = 5,47% ..
» Tannenholz	C = 61,28% ; H = 4,95% ..

Die elementäre Zusammensetzung der Substanzen verschiedener Herkunft ist demnach gleich. Da dieselben auch hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften übereinstimmen, so darf man sie für mit einander identisch erklären.

Es lassen sich aus Buchen-, Eichen-, Tannenholz also durch die Behandlung mit schmelzendem Alkali dieselben säureartigen Körper, Ligninsäuren, abspalten.

Da die in Alkohol unlöslichen Bestandtheile der nach dem Schmelzen zuerst erhaltenen braunen Substanzen sich, wie oben erwähnt, durch geeignete Behandlung in die in Alkohol lösliche Modification überführen lassen, so kann die Differenz im Kohlenstoffgehalt nicht sehr in's Gewicht fallen.

Aus Buchenholz erhalten:	C = 59,04% ..	H = 5,37% ..
Eichenholz	C = 58,83% ..	H = 5,15% ..
Tannenholz	C = 60,51% ..	H = 5,22% ..

Die für Wasserstoff gefundenen Zahlen stimmen überein; die Zahlen für den Kohlenstoffgehalt, gefunden für die aus Buchen- und Eichenholz erhaltenen Körper, ebenfalls; differiren aber von dem für das Tannenholzproduct erhaltenen bis zu 1,70%. Diese Körper, welche den weitaus geringeren Theil der anfänglich erhaltenen Pulver ausmachen, sind aber in die andern, in Alkohol löslichen Substanzen überführbar, diese stimmen mit einander überein, die Differenzen im Kohlenstoffgehalt können daher als unwesentlich angesehen werden; die oben gemachte Folgerung dürfte aus diesen Gründen vielleicht wohl berechtigt sein.

Um Aufklärung über die molekulare Constitution der Ligninsäuren zu erhalten, habe ich versucht, Baryumverbindungen der drei Säuren darzustellen, in der Hoffnung, auf Grund der Analysenzahlen die Zusammensetzung ermitteln zu können. Zu dem Zwecke löste ich kleine Quantitäten (1—1½ gr.) der in Alkohol löslichen Körper in kohlensäurefreiem Ammoniak, filtrirte, setzte ausgekochte Chlorbaryumlösung hinzu und erhielt sofort starke grau gefärbte dickflockige Niederschläge, welche schnell abgesaugt und getrocknet wurden. Die so erhaltenen Pulver wurden mit Wasser aufgenommen, tüchtig ausgewaschen und wieder getrocknet. Die mehrfach ausgeführten Analysen ergaben Werthe, welche nicht zu dem gewünschten Ziele führen konnten; wenn auch mehrere Analysen der aus ein und derselben Darstellung herführenden Substanz unter sich stets gut übereinstimmende

Resultate lieferten, so ergab die Untersuchung des Productes einer neuerlichen Herstellung wieder andere Zahlen.

Im Folgenden lasse ich einige der gefundenen Werthe folgen.

Aus Buchenholzligninsäure stammende Baryumverbindungen:

		Gefunden:		
		I.	II.	III.
I. Darstellung:	Ba =	17,29° ..	17,10° ..	—
II.	Ba =	23,83° ..	23,89° ..	23,95° ..

Derselbe Körper der Eichenholzligninsäure:

I. Darstellung:	Ba =	30,32° ..	30,42° ..
II.	Ba =	16,37° ..	16,24° ..

Baryumverbindung der Tannenholzligninsäure:

I. Darstellung:	Ba =	18,06° ..	18,29° ..
II.	Ba =	20,02° ..	20,23° ..

Es dürfte daher nicht möglich sein, auf diesem Wege zur Bestimmung der molekularen Constitution zu gelangen. —

Da die Substanzen verhältnissmässig viel Sauerstoff (im Mittel 34%) enthalten, erschien es angebracht, eine Wasserstoffanlagerung zu versuchen, zu welchem Zwecke Quantitäten von 1—2 gr. in kleinen Flaschen mit Wasser zusammengebracht und dann mit Natriumamalgam versetzt wurden. Die Flaschen wurden mit einem durchbohrten Kork, durch welchen ein Glasrohr ging, dessen fein ausgezogene, nach abwärts gebogene Spitze sich unter Quecksilber befand, verschlossen. Der Inhalt der Flaschen, welcher anfänglich tiefbraun gefärbt war (alkalische Lösung der Ligninsäuren), wurde nach längerem Stehen fast farblos, offenbar in Folge der Einwirkung nasirenden Wasserstoffs. Beim Abgiessen und sofortigen Filtriren bräunte sich die Flüssigkeit wieder; die durch Zusatz von Säure erhaltenen Niederschläge zeigten sich bei der Analyse als unverändert. Filtrirte ich in einer Wasserstoffatmosphäre, so blieb die Flüssigkeit nur so lange klar, als Zutritt von Luft sich bei den weiteren Manipulationen vermeiden liess. Hatte also, wie anzunehmen, eine Wasserstoffanlagerung stattgehabt, so war diese eine so lose, dass

sie schon unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft hin-fällig wurde.

Ich habe ferner versucht, durch Behandeln alkalischer Lösungen der Ligninsäuren mit Benzoylchlorid festere, besser charakterisirte Körper zu erhalten. Beim Schütteln von Lösungen der Ligninsäuren in 10% Natronlauge mit Benzoylchlorid scheiden sich alsbald dickflockige Niederschläge ab, welche sich zusammenballen und unlöslich in Natronlauge sind. Die alkalische Flüssigkeit wird schliesslich farblos, ein Beweis, dass Ligninsäuren nicht mehr als solche vorhanden. Der gehörig ausgewaschene getrocknete Niederschlag giebt sich als ein hellgelbes leicht körniges Pulver, das sich in kaltem Alkohol und Aether kaum, in heissem Alkohol nur sehr wenig löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung stellt sich eine Trübung ein, welche sich nach längerem Stehen als minimaler Niederschlag absetzt. Die Analysen der aus ein und derselben Darstellung stammenden Substanz stimmten mit einander überein; eine neue Darstellung gab auch hier Körper von ähnlichem Habitus, aber anderer Zusammensetzung, so dass auch diese Versuche negativ verliefen. Es correspondirt dieses Verhalten mit dem sonderbaren Verhalten der Baryumverbindungen.

Bei längerem Stehen in Natronlauge bräunte sich dieselbe wieder, ein Beweis dafür, dass die neue Verbindung wieder zerlegt wurde. Es ist also auch auf diesem Wege nicht möglich, die gewünschte Aufklärung zu erhalten.

Vielleicht gelingt es mir noch, befriedigende Resultate zu erhalten; ich beabsichtige wenigstens, dahinzielende Versuche fortzusetzen.

Physiologisch-chemisches Institut Strassburg i. E.