

Ueber die sogenannten Ligninreactionen des Holzes.

Von
Friedrich Czapek.

Aus dem botanischen Institute der deutschen technischen Hochschule in Prag.
Der Redaction zugegangen am 5. März 1890.

Die zahlreichen schönen Farbenreactionen, welche an verholzten Zellmembranen auf verschiedenem Wege zu erzielen sind, lassen sich auf keine der bisher aus Holz dargestellten Substanzen mit Sicherheit beziehen. Ueber ihre Ursachen bestehen heute nur mehr weniger gut begründete Vermuthungen. Bei dem allgemeineren grossen Interesse der Holzchemie wird es vielleicht nicht unwillkommen erscheinen, wenn ich in Kürze über den derzeitigen Stand der Sache kritisch referire. Dabei will ich die Arbeiten aus älterer Zeit, welche nur historisches Interesse darbieten, unberücksichtigt lassen; man findet dieselben übrigens mehrfach zusammengestellt, wie in dieser Zeitschrift von G. Lange,¹⁾ ferner in den Werken von Sachsse,²⁾ Tollens,³⁾ Ebermayer⁴⁾ u. a. a. O.

Dass das Holz dieselbe Cellulose enthält, wie Pflanzenzellmembranen sonst, ist vielfach sichergestellt worden. Vielen älteren Autoren gelang es bereits, durch eingreifende Behandlung des Holzes mit Salpetersäure (Payen 1839) oder mit einem Gemisch aus verdünnter Salpetersäure mit Kaliumchlorat

1) G. Lange, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. XIV, S. 15 (1889).

2) Sachsse, Chemie u. Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen, S. 144, Leipzig 1877.

3) B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I, Breslau 1888, S. 23.0ff.

4) Ebermayer, Physiolog. Chemie der Pflanzen, Berlin 1882, S. 174.

einen Stoff zu gewinnen, welcher in seinem Procentgehalt an C und H, sowie durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und sein Verhalten gegen Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjodlösung, mit der Cellulose unverholzter Zellmembranen übereinstimmt. Der Umstand, dass man die Cellulose durch Kupferoxydammoniak nicht einfach aus Holz in Lösung bringen kann, und dass die Blaufärbung durch die genannten Jodreagentien direkt nicht erzielbar ist, legte frühzeitig den Gedanken nahe, dass die Cellulose mit irgend einem oder mehreren Körpern im Holze verbunden ist.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Entdeckung Hoppe-Seyler's,¹⁾ dass die Cellulose durch concentrirtes Kali bei Temperaturen von 150–200° C. zwar gänzlich intact bleibt, jedoch aus ihrer Bindung in der Holzsubstanz gelöst wird, so dass man von einer Verseifung einer ätherartigen Celluloseverbindung sprechen kann. Als den Paarling der Cellulose sieht Hoppe-Seyler eine Säure (Ligninsäure) an. G. Lange²⁾ stellte hierauf fest, dass man nach der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode thatsächlich die gesammte Cellulose des Holzes gewinnt und eine quantitative Bestimmung hierauf gründen kann. Die Zahlen, welche man für den Cellulosegehalt des Holzes nach den verschiedenen Methoden (Weender Verfahren, Methode nach Fr. Schulze, Mitscherlich'sches Sulfitverfahren, W. Hoffmeister's Methode) gefunden hat, bewegen sich zwischen 50 und 62% der Gesamttrocken- substanz des Holzes, so dass man annehmen darf, dass in der Regel die Cellulose wenig mehr als die Hälfte der Trocken- substanz beträgt.

Aus den Arbeiten von J. B. Lindsey und B. Tollens wissen wir, dass man thatsächlich aus der Holzcellulose (Sulfit- cellulose) Traubenzucker gewinnen kann, womit die Identität

1) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. XIII, S. 84 (1888).

2) G. Lange, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. XIV, S. 283 (1889).

3) J. B. Lindsey u. B. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharm., Bd. 267, S. 370 (1891).

dieser Cellulose mit der allgemein verbreiteten Dextrosocellulose sichergestellt ist.

Die letztgenannten Autoren haben ferner die Gegenwart von Galactose und Mannose in der Sulfittlauge unzweifelhaft constatiren können.¹⁾ Es ist demnach der Schluss gerechtfertigt, dass im Einklange mit vielen anderen, vielleicht den allermeisten anderen Zellmembranen der höheren Pflanzen die Dextrosocellulose von Mannosocellulose und Galactan begleitet wird.²⁾ Quantitative Untersuchungen über diese Cellulosen des Holzes fehlen noch. Man wird jedoch mit der Wahrheit kaum im Widerspruche sein, wenn man die Menge dieser Holzbestandtheile als relativ gering einschätzt.

Nachdem schon seitens einiger älterer Autoren kurze Angaben über in Natronlauge lösliche Körper des Holzes publicirt worden waren, beschäftigte sich Th. Thomsen³⁾ in neuerer Zeit mit diesen Substanzen, und es gelang diesem Forscher, mit verdünnter Natronlauge aus den verschiedensten Holzarten 8–26% Substanz in Lösung zu bringen, welche nach Fällung mit Alkohol ein wasserlösliches weisses Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ darstellte. Ihr Entdecker nannte sie Holzgummi. Fr. Koch⁴⁾ zeigte, dass man aus diesem Körper durch Hydrolyse eine noch nicht bekannte Zuckerart gewinnen könne. Die fragliche Substanz wurde hierauf von B. Tollens in Gemeinschaft mit H. J. Wheeler⁵⁾ und E. W. Allen⁶⁾ erschöpfend studirt und als das Derivat einer neuen Pentose (Xylose) erkannt, dementsprechend Xylan

1) Ueb. Holzulfittflüssigkeit u. Lignin. l. c., S. 341 ff.

2) Vgl. E. Schulze, Landwirthsch. Jahrbücher, Bd. 21, S. 88 (1892) und die späteren Arbeiten dieses Forschers in der Zeitschrift für physiolog. Chemie und den landwirthsch. Jahrbüchern.

3) Th. Thomsen, Journal f. prakt. Chemie, N. F., Bd. XIX, S. 146–168.

4) Fr. Koch, Pharm. Zeitschr. f. Russland, Bd. 25 (1886); Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 20, Ref. 145; Just's botan. Jahresbericht, 1886 I. 239, II. 290.

5) H. J. Wheeler u. B. Tollens, Annal. d. Chemie, Bd. 254, S. 304 (1889).

6) E. W. Allen u. B. Tollens, ibid. Bd. 260, S. 289 (1890).

benannt. Der Xylangehalt ist bei den verschiedenen Baumarten different, und es sei nur bemerkt, dass das Coniferenholz auffallend wenig Xylan enthält. Die Draggendorff'sche Schule¹⁾ unterschied die mit 1%iger Kalilauge extrahirbare Substanz als «Metaarabinsäure» vom Holzgummi: wahrscheinlich sind aber die Körper identisch.

Nachdem es sich beim Xylan um einen wasserlöslichen Körper handelt und dasselbe mit Wasser dem Holze nicht entzogen werden kann, liegt es nahe, auf eine ätherartige Bindung mit anderen Holzsubstanzen zu schliessen. Es ist auch angegeben worden, dass vorherige Behandlung mit Salzsäure es gestattet, aus allen Hölzern auch mit 1%iger Natronlauge viel grössere Substanzmengen zu extrahiren, als nach dem Thomsen'schen Verfahren, wobei vorher nur mit Ammoniak ausgewaschen wird. (W. Hoffmeister.)²⁾ Da des Weiteren behauptet wird, dass unter solchen Bedingungen selbst Coniferenholz ansehnliche Mengen natronlöslicher Substanz liefert, so muss man die Frage ventiliren, ob die beiden Methoden nicht differente Produkte liefern, und es wäre eine Nachuntersuchung der Angaben Hoffmeister's wünschenswerth.

Was wir bezüglich der übrigen Bestandtheile des Holzes wissen, ist äusserst wenig, wengleich einige interessante Angaben vorliegen, welche Derivate eines offenkundigen Hauptbestandtheiles des Holzes betreffen. In der bereits citirten Arbeit beschäftigt sich G. Lange mit den Spaltungsprodukten des vom Xylan befreiten Holzes nach Erhitzen auf 185° mit concentrirtem Kaliumhydroxyd. Nach Aufnahme der alkalischen Schmelze mit Wasser, Abstumpfen bis zur eben noch alkalischen Reaction und Abfiltriren des Celluloseniederschlages konnte durch Ansäuern des Filtrates ein Körper von Säurecharakter ausgefällt werden, welcher trocken ein leichtes hellbraunes amorphes Pulver darstellt und stickstofffrei ist. Lange unterscheidet

¹⁾ Draggendorff, Analyse v. Pflanzen, Göttingen, 1882, S. 87, 90, 93; ferner N. Schuppe, Beiträge z. Chemie des Holzgewebes, Dissert. Dorpat, 1882, u. a. Dissertationen aus Draggendorff's Laboratorium, vgl. ferner A. Wieler, Landwirthsch. Versuchsstation, Bd. 32, S. 342, 1888.

²⁾ W. Hoffmeister, Landwirthsch. Jahrbücher, Bd. 17, S. 259, 1888.

zwei einander offenbar sehr nahestehende derartige Ligninsäuren. Ihre Eigenschaften waren aber zu einer genauen Charakterisirung noch nicht hinreichend definirt. Als weitere Produkte der Spaltung wurden erhalten Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Brenzkatechin und Protokatechusäure. Die Untersuchung von Holz der Buche, Eiche und Tanne ergab äusserst ähnliche Resultate, es bezifferte sich die Menge der erhaltenen Ligninsäuren auf 12—14% der Holzsubstanz.

Ein anderes, höchst wahrscheinlich als Sulfonsäuren der fraglichen Holzsubstanzen anzusprechendes Produkt erhielten Lindsey und Tollens in ihrer gleichfalls schon erwähnten Arbeit als Bleiessigfällung aus der Holzsulfitflüssigkeit. Die aus dem zerlegten Bleiniederschlag gewonnene Substanz war durch Alkohol fällbar, amorph, enthielt 2,5% Asche und entsprach der Zusammensetzung $C_{26}H_{30}SO_{12}$. Die Verfasser nehmen darin zwei Methylgruppen an. Der Körper bildet die Hauptmasse der in der Sulfitlauge gelösten Substanzen. Da man es nach diesen Befunden offenbar noch mit Gemengen differenter Körper zu thun hat, so lässt sich über die Natur dieser Bestandtheile des Holzes bis jetzt kein Urtheil abgeben. Sicher steht heute somit nur das Vorkommen von Hexosanen und Pentosanen in der verholzten Membran.

Manche Befunde bei der Holzanalyse sind auf aromatische Körper als Holzbestandtheile bezogen worden. So fiel vielen Beobachtern der Geruch bestimmter Fractionen nach Vanillin auf (Singer,¹⁾ Hoffmeister,²⁾ Nickel,³⁾ Allen-Tollens,⁴⁾ Lindsey-Tollens).⁵⁾

Es haben ferner Tiemann und Haarmann auf Grund der grünen Farbenreaction mit Phenolsalzsäure die Gegenwart

1) M. Singer, Beiträge z. näh. Kenntn. d. Holzsubstanz. Sitzungsbericht d. Wiener Akad., Bd. 85, I. Abth., Maiheft, 1882.

2) W. Hoffmeister, Landwirthsch. Jahrbücher, Bd. 17, S. 260, 1888.

3) E. Nickel, Botan. Centralbl., Bd. 38, S. 754, 1889.

4) E. W. Allen u. B. Tollens, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 260, S. 304, 1890.

5) J. B. Lindsey u. B. Tollens, Annal. d. Chem., Bd. 267, S. 341, 1891.

Ferner ein Anonymus in Dingler's polytechn. Journal. Bd. 216, S. 372.

von Coniferin im Holze behauptet. Ich werde auf diese Befunde bei der Deutung der „Ligninreactionen“ zurückkommen. Hier möchte ich nur constataren, dass es bisher noch Niemandem zweifellos gelungen ist, ein Benzolderivat aus Holz zu isoliren, und dass die angeführten qualitativen Merkmale trotz mancher anscheinend dafür sprechenden Momente die Meinung der betreffenden Autoren nicht ausreichend begründen. Der Beachtung sei ferner empfohlen, dass die Versuche Hoppe-Seyler's und Lange's erwiesen haben, dass man aus Holz durch Erhitzen mit concentrirtem Alkali auf 185° Brenzkatechin und Protokatechusäure darstellen kann, wobei nach Hoppe-Seyler die Cellulose intact bleibt. Bei Temperaturen über 200° wird, wie der genannte Forscher gegenüber anders lautenden Angaben nachwies, allerdings aus Cellulose durch Alkalien Protokatechusäure und wenig Pyrokatechin gebildet. Hinzuweisen bleibt nur auf die Möglichkeit, dass andere Kohlenhydrate oder verwandte Körper des Holzes schon bei 185° die genannten Benzolderivate bei Alkaliwirkung entstehen lassen könnten, wodurch wieder die Beweiskraft der Lange'schen Versuche für die Gegenwart aromatischer Körper im Holze geschmälert wird.

Die „Ligninreactionen“ und deren Bedeutung.

Zunächst eine kurze Uebersicht dieser sehr bekannten Reactionen: Die Holzsubstanz färbt sich mit der wässrigen oder alkoholischen Lösung vieler Phenole bei Gegenwart concentrirter Salzsäure intensiv, und zwar mit:

Phenol blaugrün (Runge,¹⁾ Tiemann-Haarmann;²

Phloroglucin violettroth (Wiesner),³⁾

Resorcin violett (Wiesner),

Orcin rothviolett (Lippmann),⁴⁾

Brenzkatechin grünlichblau (Wiesner),

1) Runge, Poggendorfs Annalen, Bd. 31, S. 65, 1834.

2) Tiemann u. Haarmann, Chem. Berichte, Bd. 7, S. 608, 1874.

3) J. Wiesner, Ueber das Verhalten des Phloroglucins u. einzelner verwandter Körper zu verholzten Zellmembranen. Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. 77 I, S. 60—66, 1878.

4) Cit. bei Wiesner.

Pyrogallol blaugrün (Wiesner, Ihl),¹⁾
Guajakol gelbgrün,
Kresol grünlich,
 α -Naphthol grünlich (Ihl),
Thymol grün,
Anisol grünlichgelb,
Anethol grünlichgelb,
Indol kirschroth (v. Baeyer, Niggel),²⁾
Skatol kirschroth (Mattiolo),³⁾
Carbazol kirschroth (Mattiolo),
Pyrrol roth.

Zusatz von Kaliumchlorat verstärkt öfters (Tommasi,⁴⁾
Molisch).⁵⁾

Eine zweite Reihe von «Ligninreactionen» bildet die Gelbfärbung mit einer Anzahl aromatischer Amine in neutraler oder angesäuerter Lösung, eine gleichfalls zum Theil schon in älterer Zeit beobachtete Erscheinung. Von solchen Substanzen sind zu nennen: die Salze des Anilins (Runge,⁶⁾ Schapringer,⁷⁾ Wiesner,⁸⁾ v. Höhnel⁹⁾, Paratoluidin (Singer),¹⁰⁾ Xylidin, Metaphenylendiamin (Molisch),¹¹⁾ Dimethylparaphenylendiamin (Wurster,¹²⁾ Rothfärbung), α - und β -Naphthylamin

1) A. Ihl, Chemikerzeitg. 1885, S. 266.

2) Niggel, Flora 1881, S. 545, daselbst cit. v. Baeyer, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 140.

3) O. Mattiolo, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, Bd. 2, S. 354, 1885.

4) J. u. T. Tommasi, Chem. Ber. 1881, S. 1834.

5) H. Molisch, Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch., Bd. 4, Heft 7, 1886.

6) Runge, l. c. 1834.

7) Schapringer, Wochenschr. d. niederösterreich. Gewerbevereins, Bd. 26, S. 326. Dingler's polytechn. Journal 1865, Bd. 176, S. 166.

8) J. Wiesner, Karsten's botan. Untersuchungen, Bd. 1, S. 120, 1866.

9) F. v. Höhnel, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. 76 I, S. 527.

10) M. Singer, ibid. Bd. 85 I, S. 358, 1883.

11) H. Molisch, Verhandl. d. zoolog. botan. Gesellsch. in Wien, 1887, S. 30.

12) Wurster, Chem. Berichte, 1887, S. 808.

(Nickel)¹⁾ und Andere. Von Hegler²⁾ wurde die Gelbfärbung mit Thallinsulfat aufgefunden.

So sehr in der botanischen Litteratur das Aufsuchen neuer Holzstoffreagentien beliebt war, so wenig sicher ist die Deutung der Reactionen. Die Ursache liegt darin, dass es den meisten Autoren nur um die Eruirung brauchbarer mikrochemischer Reactionen ankam. Aber auch die wenigen Arbeiten, die über dieses Ziel hinausgingen, sind methodisch unzureichend und führten zu unsicher begründeten Resultaten.

Die erste Vermuthung bezüglich der Natur der Ligninreactionen findet sich wohl in Tiemann-Haarmann's³⁾ Coniferinarbeit ausgesprochen, woselbst aus der Aehnlichkeit der Runge'schen Fichtenspanreaction und der Reaction des Coniferins auf Phenol-HCl auf einen Coniferingehalt der lignificirten Membran geschlossen wird. Dieser Gedanke wurde von E. Tangl⁴⁾ und F. v. Höhnel⁵⁾ acceptirt, jedoch nicht tiefer begründet. Eine durchaus kritiklose Arbeit R. Müller's⁶⁾ verdient keine Erwähnung. Ein Versuch, den fraglichen Körper aus dem Holze zu isoliren, ist bisher nicht gelungen. In der citirten Arbeit v. Höhnel's findet man auch kritische Angaben über die recht verworrenen Ansichten der älteren Botaniker bezüglich der durch concentrirte Säuren erzeugten Färbungen am Holzkörper mikroskopischer Schnitte.

Ein weiterer Versuch, die wirksame Substanz im Holze zu suchen, ging von M. Singer⁷⁾ aus, welcher in seiner unter Wiesner's Leitung ausgeführten Arbeit angab, er hätte neben der Gegenwart von Coniferin die Ursache der Ligninreactionen

1) E. Nickel. Die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen 2. Aufl. Berlin 1890, S. 51.

2) R. Hegler, Flora 1890, S. 33. Botan. Centralbl., B. 38, S. 616, 1889. Dasselbst wird auch Toluylendiamin angegeben.

3) F. Tiemann und W. Haarmann. Chem. Berichte. Bd. 7 S. 608, 1874.

4) E. Tangl, Flora, 1874, S. 239.

5) G. v. Höhnel, Histochem. Untersuchungen üb. d. Xylophlobin u. Coniferin. Wiener Akademieberichte, Bd. 76 I, S. 663, 1877.

6) R. Müller, Flora, 1874, S. 399.

7) M. Singer, Wiener Akademieberichte, Bd. 85 I, S. 346, 1882.

in einem Vanillingehalte des Holzes nachgewiesen. Singer kochte Coniferenholz längere Zeit mit Wasser aus und fand, dass das eingedampfte Extract vanilleartig roch, sich mit Phloroglucinreagens roth, mit Anilinsulfat gelb färbte, woraus er auf Vanillin schloss. Es liegt auf der Hand, dass dieser Schluss unberechtigt ist, so lange nicht die reine Substanz vorliegt. Uebrigens ist es sehr zweifelhaft, ob Singer nicht bereits Zersetzungsprodukte der gesuchten Substanz in Händen hatte, nachdem monatelanges Kochen in gewöhnlichen Glaskolben wohl gleichbedeutend ist mit der Einwirkung von Alkalien auf Holz. Bezüglich der Coniferinfrage berichtet Singer nichts Neues. Die Auffassung des genannten Autors ist übrigens bis in die neueste botanische und chemische Litteratur fast unverändert übergegangen.

Auch die Arbeiten A. Thl's¹⁾ welcher als Ursache der Ligninreactionen Zimmtaldehyd und kleine Mengen von Eugenol, Safrol und Anethol verantwortlich machte, stehen auf keiner besseren Basis als die Theorie Singer's. Alles dies wurde vollkommen zutreffend in mehreren Publicationen von E. Nickel²⁾ kritisirt, weswegen nicht mehr darauf eingegangen werden muss. Ziemlich conform mit Nickel's Ansichten äusserte sich Th. Seliwanoff³⁾ über die Grundlage der Holzstoffreactionen. Beide Autoren lehnen der unleugbaren Differenzen wegen, welche die Farbnuancen und Empfindlichkeit der Phloroglucinprobe und Anilinprobe bei Holz und Vanillin zeigen, die Singer'sche Ansicht ab. Sie nehmen aber auf Grund einiger Aldehydreactionen, welche das Holz gibt, nicht mit Unrecht an, dass derlei Substanzen vorliegen dürften, wobei die nähere Eruirung derselben offen gelassen wird. Hervor-

1) A. Thl. Chemikerztg. 1889, Bd. 13, S. 432, 560, 1891, S. 201.

2) E. Nickel, Chemikerztg. 1887, S. 1520; Botan. Centralblatt Bd. 38, S. 753, 1889. Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindung, 1890, S. 32 ff.

3) Th. Seliwanow, Ueb. Holzstoff u. seine Reactionen. Arbeiten d. St. Petersburger Naturforscherges. V. Abth. d. Botan. XX, 1889, S. 29 ff. (russisch). Referat v. Rothert im Botan. Centralbl. Bd. 45, S. 279, 1891.

zuheben ist, dass Holz die Schiff'sche Reaction mit Fuchsin-schwelliger Säure sehr prägnant zeigt, dass ferner nach Nickel mit Natriumbisulfit getränktes Holz, nach Seliwanoff mit Hydroxylamin imprägnirtes Holz die Anilinreaction nicht gibt. Allerdings ist die letztere Thatsache kein direkter Beweis, dass gerade die chromogene Substanz im Holze ein Aldehyd ist, indem ja die Hemmung der Reaction durch eine dritte Verbindung im Holze geschehen könnte.

Immerhin hält man jetzt wohl allgemein daran fest, dass irgend welche aromatische Aldehyde die Ligninreactionen verursachen, und es ist vielleicht angezeigt, diese Anschauung kritisch zu beleuchten und besonders im Hinblick auf die Phloroglucinprobe an einem Beispiele zahlreicher verwandter Körper zu demonstrieren, dass man aus dieser Ligninreaction allein nicht auf einen Aldehyd schliessen darf und dass ferner keine bestimmte Atomgruppe durch diese Farbenreaction angedeutet wird.

Wir sehen positiven Ausfall der rothen Phloroglucinreaction bei Phenolen (Eugenol, Safrol, Anethol), ob substituiert oder nicht: bei Alkoholen (Styron, Coniferylalkohol, Syringenin, Aldehydoalkoholen, Aldehyden und Säuren (Kaffeesäure, Ferulasäure).¹⁾ Der Farbenton ist allerdings oft abweichend von der Ligninnuance, jedoch häufig vollkommen identisch (Safrol, Coniferylalkohol, Aldehydoconiferylalkohol, Syringenin, Ferulasäure). Dass keine bestimmte Atomgruppe eine Rolle bei dem Reactionsausfalle spielt, ist durch einen Blick auf die beistehende Tabelle sofort ersichtlich. Bezüglich der gelben Reaction mit Anilinsulfat kommt man zu ganz ähnlichen Erfahrungen. Nach den Farbenreactionen allein ist es demnach ganz unmöglich, sich eine bestimmte Vorstellung über die Ursache der Holzreactionen zu bilden, und ich brauche das vielfach beliebte kritiklose Anwenden dieser Reactionen in der mikroskopisch-botanischen Praxis nicht erst zu verurtheilen und will einfach

¹⁾ Bereitet aus *Asa foetida*. Dieses Gummiharz gibt in seinem alkoholischen Extract eine intensive rothviolette Reaction mit Phloroglucin-Salzsäure, was meines Wissens in den pharmakognostischen Werken noch nicht erwähnt wurde.

Verbindung.

		Phloroglucinprobe.
Brenzkatechin	(1, 2) $(OH)_2 \cdot C_6H_4$	negativ.
Guajakol	(1) OH (2) $OCH_3 \cdot C_6H_4$	»
Anethol	(1) OCH_3 (4) $CH : CH \cdot CH_3 \cdot C_6H_4$	roth.
Eugenol	(1) $CH_2 \cdot CH : CH_2$ (3) OCH_3 (4) OH $\cdot C_6H_3$	kirschroth.
Chavibetol	(1) $CH_2 \cdot CH : CH_2$ (3) OH (4) $OCH_3 \cdot C_6H_3$	»
Safrol	(1) $CH_2 \cdot CH : CH_2$ (3, 4) $O_2CH_2 \cdot C_6H_3$	roth, genau wie bei Holz.
Vanillylalkohol	(1) CH_2OH (3) OCH_3 (4) OH $\cdot C_6H_3$	negativ.
Vanillin	(1) COH (3) OCH_3 (4) OH $\cdot C_6H_3$	morgenroth.
Protokatechualdehyd	(1) COH (3, 4) $(OH)_2 \cdot C_6H_3$	»
Isovanillin	(1) COH (3) OH (4) $OCH_3 \cdot C_6H_3$	»
Piperonal	(1) COH (3, 4) $O_2CH_2 \cdot C_6H_3$	negativ.
Protokatechusäure	(1) COOH (3, 4) $(OH)_2 \cdot C_6H_3$	gelbroth.
Zimmtalkohol	(1) $CH : CH \cdot CH_2OH \cdot C_6H_3$	dunkelroth.
Zimmtaldehyd	(1) $CH : CH \cdot COH \cdot C_6H_3$	negativ.
Zimmtsäure	(1) $CH : CH \cdot COOH \cdot C_6H_3$	blauroth.
Kaffeesäure	(1) $CH : CH \cdot COOH$ (3, 4) $(OH)_2 \cdot C_6H_3$	roth, wie bei Holz.
Coniferylalkohol	(1) $CH : CH \cdot CH_2OH$ (3) OCH_3 (4) OH $\cdot C_6H_3$	
Ferulasäure	(1) $CH : CH \cdot COOH$ (3) OCH_3 (4) OH $\cdot C_6H_3$	
Aldehydoconiferylalkohol	(1) $CH : CH \cdot CH_2OH$ (3) OCH_3 (4) OH (5) COH $\cdot C_6H_2$	
nach der Reimer'schen Synthese aus Coniferyl- alkohol dargestellt		
Cubebin	(1) $CH : CH \cdot CH_2OH$ (3, 4) $O_2CH_2 \cdot C_6H_3$	negativ.
Syringenin	(1) $CH : CH \cdot CH_2OH$ (3, 4) $(OCH_3)_2$ (5) OH $\cdot C_6H_2$	roth, wie bei Holz.
Hesperidinsäure	(1) $CH : CH \cdot COOH$ (3) OH (4) $OCH_3 \cdot C_6H_3$	negativ.

hervorheben, dass ein Erkennen der im Holze vorkommenden Substanzen damit nicht ermöglicht wird. Man käme im Weiteren sonst auch dazu die *Asa foetida* als «verholzt» anzusehen.

Da man auch die Angaben Nickel's und Seliwanoff's, wie oben bemerkt, nicht als direkten Beweis für die Aldehydnatur der Farbenreactionen gebenden Holzsubstanz ansehen muss, so ist thatsächlich nach den heute vorliegenden Thatsachen die Frage noch offen zu nennen.

Eine Reihe weiterer Forscher begnügte sich, ohne sich über die Natur der gesuchten Substanz weiter auszusprechen, damit, an die vorliegenden Meinungen einen kritischen Massstab zu legen, und warf den Gedanken auf, ob nicht mindestens ein Theil der erwähnten Farbenreactionen auf die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf eines der bekannten Kohlenhydrate des Holzes zu beziehen, somit als Furfuroreactionen aufzulassen sei. In diesem Sinne sind wohl die Auseinandersetzungen Udranszky's¹⁾ zu verstehen, welcher besonders die Beweiskraft der Fichtenspaureaction für Gegenwart von Phenol im Sinne Tommasi's anzweifelte. Mit gebührender Vorsicht deuten ferner Allen und Tollens²⁾ die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Holzgummi und Ligninreactionen an. Auch Reinitzer³⁾ scheint zu dieser oder einer verwandten Ansicht hinzuneigen. Allen und Tollens haben jedoch gleichzeitig auch darauf hingewiesen, dass in der Kälte, wie es beim Holze der Fall ist, keine Pentose oder Pentosan die Phloroglucinprobe gibt, sondern alle erst beim Erwärmen, worin ein durchgreifender Unterschied besteht. Zu bemerken ist auch, dass der Salzsäuregehalt des Reagens, welcher zur Erzeugung der Färbung nöthig ist, nach meinen Erfahrungen bei der Pentosenreaction grösser sein muss, als bei der Ligninreaction.

1) L. v. Udranszky, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. III, S. 367, 1888.

2) Annalen d. Chem., Bd. 260, S. 289 ff., 1890.

3) F. Reinitzer, Zeitschrift f. physiolog. Chemie, Bd. XIV, S. 466, 1890. Vgl. ferner Cross-Bevan, Journ. Chem. Soc., 55, S. 213, 1889; Chem. News 64, S. 63. Van Ketel, Referat im Botan. Centralbl. Bd. 1, Heft, 1897, S. 423.

Besonders tritt diese Differenz beim Coniferin hervor, welches mit dem Tollens'schen Pentosenreagens (gesättigte Lösung von Phloroglucin in einem Gemische gleicher Theile Wasser und HNO_3 -freier Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht) direkt eine rothviolette Färbung in der Kälte gibt (infolge der HCl-Wirkung, die für sich allein schon Blaufärbung erzeugt), während mit einer HCl-Menge, die an Holz kräftige Rothfärbung hervorruft, im Vereine mit Phloroglucin noch keine Reaction zu erzielen ist.¹⁾

Thatsächliche Ergebnisse hat somit auch diese Deutung der Ligninreactionen nicht ergeben.

Die bisherigen Versuche, den Träger der Ligninreactionen aus Holz zu isoliren.

Singer's erwähnte, wenig erfolgreiche Bemühungen, die chromogene Substanz durch lange andauerndes Kochen mit Wasser vom Holze zu trennen, sind wohl die ersten Versuche in dieser Hinsicht zu nennen. Jedoch auch die wenigen Berichte aus späterer Zeit haben wenige Resultate bekannt gemacht.

W. Hoffmeister²⁾ fand, dass man nach wiederholter abwechselnder Behandlung des Holzes mit kalter concentrirter Salzsäure und Kupferoxydammoniak (oder 5%iger Natronlauge) schliesslich einen Rest der Holzsubstanz erhält, welcher noch immer intensive Ligninreactionen gibt. Dabei roch das alkalische Extract stark nach Vanille. Ich kann hinzusetzen, dass dasselbe auch deutliche Ligninreactionen gibt, aber nicht so intensiv, als dass eine Gewinnung der Substanz aus dem Extract aussichtsvoll wäre. In der That misslangen Hoffmeister's dahin gerichtete Versuche und ich selbst hatte keinen besseren Erfolg.

Th. Selivanoff³⁾ berichtet, es sei ihm gelungen, durch Auskochen von Kiefernholz mit Calciumbisulfid als Hauptprodukte Cellulose und einen gummiartigen Klebstoff zu erhalten.

¹⁾ Vgl. N. J. Wheeler u. B. Tollens, *Annal. d. Chemie*, Bd. 254, S. 331.

²⁾ *Landwirthsch. Jahrbücher*, Bd. 17, S. 260.

³⁾ Referirt im *Botan. Centralbl.*, 45, S. 279, 1891.

Letzterer gab mit Phloroglucin-Salzsäure beim Erwärmen eine ähnliche Reaction wie Holz. Da mit diesem Gummi augenscheinlich in der Kälte keine Ligninreaction zu erzielen war, so ist kaum anzunehmen, dass Seliwanoff die fragliche Substanz unverändert in Händen hatte, sondern es dürfte sich um ein pentosenhaltiges Extract gehandelt haben. Nach meinen Erfahrungen gibt ein heissbereitetes Sulfitextract aus Holz die Ligninreaction nicht und die fragliche Substanz ist gewiss weiter verändert.

Nach den Aeusserungen E. Nickel's¹⁾ ist es diesem Autor ebenfalls nicht gelungen, die gesuchte Substanz darzustellen. Ebenso gelangten E. W. Allen und B. Tollens²⁾ zu keinem Resultate.

A. Thl³⁾ will aus Holz durch Kochen mit Alkali oder Säure, besonders unter Druck, ein «Gummiharz» abgespalten haben, als gelbbraune, durchsichtige, spröde Masse, in Alkalien löslich, durch Kalkhydrat fällbar, das er «Lignin» nennt, und welches die Holzreactionen gibt. Die vorhandenen Angaben lassen noch kein Urtheil über die Richtigkeit der Ansichten Thl's zu. Jedenfalls hatte dieser Forscher ebenfalls keinen reinen Körper in Händen.

Lindsey und Tollens⁴⁾ suchten endlich in der Sulfitflüssigkeit nach den in Rede stehenden Verbindungen. Das mit Schwefelsäure hydrolysirte Alkoholextract der Sulfitlauge roch stark vanilleähnlich, gab auch genau dieselbe rothe Färbung mit dem Phloroglucinreagens wie Vanillin. Krystalle konnten jedoch nicht abgeschieden werden.

Eine neue Darstellungsmethode.

Bei den umfassenden Vorversuchen zur Ermittlung der Natur unserer Substanz, wobei u. A. auch der Einfluss ver-

1) E. Nickel, Botan. Centralbl., Bd. 38, S. 754, 1889.

2) E. W. Allen und B. Tollens, Annalen der Chemie, Bd. 260, S. 304, 1890.

3) A. Thl, Chemikerzeitung, 1891, S. 201—202.

4) J. B. Lindsey und B. Tollens, Annalen der Chemie, Bd. 267, S. 341ff., 1891.

schiedener Reductionsmittel auf Holz systematisch untersucht wurde, stellte es sich heraus, dass man durch einige Substanzen das Substrat der Ligninreactionen aus dem Holze reichlich in Lösung bringen kann.

Kocht man Holzfeilspähne einige Minuten mit starker Zinnchlorürlösung und versucht nach Erkalten der Probe die Phloroglucinreaction, so ist zu beobachten, dass nicht allein das Holz sich roth färbt, sondern auch die darüber stehende Flüssigkeit roth wird. Schüttelt man die mit Zinnchlorür behandelte Probe erst mit Aether oder Benzol aus und untersucht dann das Extractionsmittel, so ist an der intensiven Phloroglucinreaction zu erkennen, dass die chromogene Substanz durch Zinnchlorür abgespalten wurde und sich nun mit Benzol, Aether und anderen Mitteln extrahiren lässt.

Kalte, gesättigte Natriumbisulfidlösung wirkt ähnlich, jedoch schwächer als kochende Zinnchlorürlösung. Heisse Bisulfidlösung zerstört aber die Substanz ziemlich rasch.

Diese Versuche bilden den Ausgangspunkt meiner Darstellungsmethode.

Einige Zeit nach Feststellung dieser Thatsachen fand ich auch, dass man aus jeder Holzart direkt, ohne vorhergehende Aufspaltung, mittelst kochenden Alkohols, Benzols, Aethers ein Extract gewinnen kann, welches die Ligninreactionen mehr oder weniger stark gibt. Es genügt, Feilspäne irgend einer Holzart 2—3 Minuten lang mit Alkohol zu kochen. Der filtrirte Alkohol gibt die Rothfärbung mit dem Phloroglucinreagens sehr deutlich. Alle Holzarten verhalten sich nicht ganz gleich. Von den vielen untersuchten Species geben aber die meisten eine gleichmässig schwache Ligninreaction in ihrem Benzol- oder Alkoholextract. Sehr stark gelingt die Probe beim Holze von *Acacia armata* R. Br. In der Regel ist aber die Reaction bedeutend weniger stark als nach vorhergehender, einige Minuten andauernder Behandlung mit kochender Zinnchlorürlösung. Ich dachte anfänglich, dass die direkte Alkoholextraction des Holzes zur Darstellung des gesuchten Körpers die grössten Chancen böte. Diese Erwartungen wurden aber nicht erfüllt. Ich erhielt wohl nach längerem Stehen von Ligroinextract aus dem rohen Al-

koholauszug wenige Krystalle, die sich mit dem Ligninreagens roth färbten, war aber nicht im Stande, die geringe Menge derselben von dem einhüllenden gelbbraunen Syrup zu trennen, und musste endlich die Versuche abbrechen. Es blieb also nur das ergibigste Verfahren übrig, das Holz mit kochender Zinnchlorürlösung zu behandeln und hierauf die Substanz zu extrahiren.

Zur Verarbeitung grösserer Holzmengen ging ich folgendermassen vor.

Möglichst fein gefeilt, durch ein feines Sieb von allen grösseren Partikeln gesondertes, gut ausgewaschenes Holzpulver wurde mit dem 6—8fachen Gewichte an Wasser zu einem mässig dünnen Brei angerührt und in gut emaillirtem Geschirr auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde allmählich unter stetem Umrühren festes Zinnchlorür eingetragen und der Holzbrei unter möglichst häufigem Rühren am Vor- und Nachmittage 3—4 Stunden lang gekocht. Zinnchlorür wurde bis zur Gewichtsmenge des Holzes eingetragen, und zwar so, dass der Holzbrei nach Eintragung des gesammten Zinnchlorürs noch etwa 2 Stunden lang kochte. Während des Zerlegungsprocesses wird fortwährend kontrollirt, wie stark das Benzolextract aus dem Holzbrei die Phloroglucinprobe gibt. Schon nach 1 Stunde ist sie deutlich; gegen Ende des Processes gibt eine Holzprobe mit Benzol extrahirt eine sehr intensive blaurothe Reaction. Während des Processes nimmt der Holzbrei allmählich eine röthlichgelbe bis fleischrothe Farbe an, riecht angenehm obstartig; darüber gehaltenes Anilinaacetatpapier färbt sich lebhaft roth. Eine dritte, 3stündige Erhitzung kann unbeschadet geschehen, vermehrt aber in der Regel nicht mehr die Reaction des Benzolextractes. Das Holz darf nur keine braune Farbe annehmen.

Sobald die Spaltung mit Zinnchlorür beendet ist, lässt man den Holzbrei etwas abkühlen und überträgt den noch warmen Brei in ein grosses weithalsiges Glasgefäss, woselbst es mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt wird. Man schüttelt in der Kälte gut aus, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt das Benzol ab. Die Procedur wird noch 2—3 mal mit der gleichen

Benzolmenge vorgenommen. Das Benzol wird nun im Vacuum aus einem Fractionirkölbchen abdestillirt, in dessen Hals man vorthellhaft einen Scheidetrichter zum Nachgiessen des Benzols anbringt. Sobald eine gewisse Concentration erreicht ist, scheiden sich aus dem Extract Krystalle aus, welche nicht der gesuchten Substanz angehören, sondern die Zinnverbindung eines anderen Körpers darstellen.¹⁾ Wenn das Extract nur mehr 20—30 cem. beträgt, wird die Destillation abgestellt. Man filtrirt nun die grünlichgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit und versetzt das Filtrat mit der gleichen Menge Ligroin. Es fallen nach wenigen Augenblicken weisse, gut abfiltrirbare Flocken aus, welche den Rest der erwähnten Zinnverbindung darstellen. Man dunstet nun in einem Becherglase das Filtrat von diesem Niederschlage ein und nimmt den Rückstand mit siedendem Ligroin auf. Die gesuchte Substanz ist in heissem Ligroin löslich. Das Ligroin wird kochend heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein grosser Theil der Substanz meistens in körnigen, braunen, undeutlich krystallinischen Krusten aus. Dieses Rohprodukt war durch Umkrystallisiren und Lösen und Fällern mit verschiedenen Mitteln absolut nicht zu reinigen. Offenbar sind hier Verunreinigungen durch Furfuroverbindungen die Ursache, eine Complication, deren Bedeutung schon Schiff²⁾ bei der Darstellung von Salicyaldehyd erfuhr. Auch in unserem Falle verräth sich die Gegenwart solcher Beimengungen durch die intensive Röthung, welche das ursprünglich blanke, grüngelbe, concentrirte Benzolextract binnen weniger Stunden an der Luft erfährt, nachdem die Vacuumdestillation beendet ist.

Nachdem es sich bei der vorläufigen qualitativen Prüfung des Rohextractes herausgestellt hatte, dass die gesuchte Substanz eine Natriumbisulfidverbindung eingeht, so war ein weiterer

1) Der Körper ist aus Alkohol gut krystallisirbar und leicht zu reinigen. Die Untersuchung ergab, dass er das Zinnsalz einer organischen Säure ist. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff gewinnt man die freie Säure. Dieselbe gibt eine unlösliche Silberverbindung. Letztere hat nicht die Eigenschaften des lävulinsäuren Silbers.

2) Schiff. Annalen der Chemie. Bd. 210. S. 115. Anmerkung. 1881.

Schritt zur Reinigung des Körpers möglich. Das eingedunstete Ligroinextract wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung genau nach Tiemann's¹⁾ Vorgang bei der quantitativen Vanillinbestimmung mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt und mit verdünnter Schwefelsäure die Natriumbisulfitverbindung zerlegt. Die Substanz geht erst nach lange andauerndem Schütteln und oftmaliger Extraction annähernd vollständig aus dem Aether in die Bisulfitlösung, nicht so leicht, wie es Tiemann und Haarmann für das Vanillin fanden. Die Natriumbisulfitverbindung ist, wie jene des Vanillins, in Wasser leicht löslich. Die nach Zerlegung der Bisulfitverbindung mit Aether aufgenommene Substanz ist nun beträchtlich reiner als vor der Operation. Nach Eindunsten der Aetherlösung wurde der Körper mit kochendem Ligroin gelöst, der nach allmählichem Erkalten ausgefallene Niederschlag nochmals aus Ligroin umkrystallisirt.

Ich erhielt auf diese Weise ein hellgelblich braunes krystallinisches Pulver, welches die Ligninreactionen äusserst intensiv in denselben Nuancen gab, wie das Holz. Die Ausbeute war leider nur sehr klein. Bei sehr sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 1 kg. Holz nur 2 gr. rohes Ligroinextract, welches nach den Reinigungsprocessen eine sehr geringe Substanzmenge liefert.

Die Extraction des Körpers geht zwar langsam von Statten, doch kann man nach der einmaligen 6stündigen Behandlung des Holzpulvers mit Zinnchlorür mittelst des Mikroskopes an einer gut ausgewaschenen Holzprobe sicher stellen, dass sich die allermeisten Bruchstücke der Holzzellen und Gefässe mit Phloroglucin-Salzsäure nicht mehr färben, während untermischt mit solchen gänzlich extrahirten noch lebhaft rothe (besonders an den Rändern gefärbte) Partikel sich befinden. Es liegt somit an der möglichst feinen Zerkleinerung des Materials, sowie an dem steten Umrühren während der Spaltung mit Zinnchlorür, wenn man möglichst vollständig den gesuchten Körper aus dem Holze gewinnen will.

¹⁾ F. Tiemann u. W. Haarmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. 8. S. 1118--20. 1875.

Der Process geht mit allen Holzarten gleich gut, unterschiedslos von Statten.

Mit Chlorzinkjod färbt sich das extrahirte und gewaschene Holz intensiv violett. Diese Färbung ist mit kalter Salzsäure oder kalter concentrirter Zinkchloridlösung allein nicht zu erzielen.

Die Eigenschaften der isolirten Substanz.

Obwohl es mir in einzelnen Versuchen gelungen ist, ganz geringe Mengen farbloser nadelförmiger Krystalle des Körpers zu erhalten, so lieferten dennoch sämtliche Darstellungen im grösseren Massstabe bisher keine tadellosen Produkte. Die Substanz war stets gelbbraun gefärbt und nicht schön krystallisirt. Vielleicht würden mehrmalige Ueberführung in die Bisulfitverbindung und oftmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin zum Ziele führen, da besonders die Spuren zäh anhaftender, der Verunreinigung mit Furfurol entstammender Produkte hemmend wirken; allein dazu gehören grössere Substanzmengen, und bei den mir zur Verfügung stehenden Laboratoriumsmitteln bot bereits die Verarbeitung weniger Kilogramm Holz grosse Schwierigkeiten. Die Substanz stellt ein hellgelb braunes Pulver dar, von angenehm aromatischem Geruche, welcher eigentlich erst beim schwachen Erwärmen deutlich hervortritt und einerseits an Vanille, andererseits an den Tintengeruch vieler Gerbstoffe erinnert. Das Pulver ist mikroskopisch krystallinisch, optisch doppelbrechend und besteht aus grösseren und kleineren kugelförmigen Krystalldrusen, aus welchen die Einzelindividuen als Höcker oder Spitzen mit krummen Flächen vorragen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper sofort zu einem braunen Tropfen zusammen und verflüchtigt sich unterhalb der Rothgluth-temperatur unter Entwicklung weisser Dämpfe, ohne Hinterlassung eines Aschenrückstandes.

Die Schmelzpunktbestimmungen ergaben, dass der Körper zwischen 50 und 60° C. etwas zusammensintert und zwischen 75–80° C. schmilzt. Hierbei ist zu bemerken, dass bei Substanzen, in deren Verwandtschaft nach den weiteren Darlegungen unser Körper zu zählen ist, schon bei relativ geringer

Verunreinigung eine bedeutende Schmelzpunktniedrigung eintritt,¹⁾ und es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der richtige Schmelzpunkt ein höherer ist, als der gefundene.

Von Elementaranalysen habe ich vorläufig Abstand genommen, bis mir genügende Mengen möglichst reiner Substanz zur Verfügung stehen.

Die qualitative Prüfung auf Stickstoffgehalt ergab ein negatives Resultat.

Der Körper ist in heissem Wasser schwer löslich; er schmilzt Anfangs unter Wasser und löst sich während des Kochens zum Theil auf. Durch Abkühlen scheidet sich die gelöste Substanz als weisse Trübung wieder aus. In verdünntem Alkohol löst sich bereits ziemlich viel. Leicht gelöst wird die Substanz von starkem Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, kochendem Ligroin, Benzol Xylol etc. In kaltem Ligroin ist sie wenig löslich.

Alle Lösungen reagiren neutral.

Alkalien, auch Ammoniak, Erdalkalien, lösen mit intensiv gelber Farbe. Säuren fällen hieraus in weissen Flocken. Aus der alkalischen Lösung ist die Substanz mit Aether, Benzol etc. nicht mehr auszuschüteln.

Concentrirte Schwefelsäure gibt eine intensive rothviolette Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser etwas blässer wird unter Entstehung einer Trübung.

Kochende concentrirte Salzsäure zerstört die Substanz, wobei die Lösung klar bleibt.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Stehen in der Kälte langsam, beim Kochen rasch und intensiv reducirt.

Fehling's Lösung wird nicht reducirt.

Basisches Bleiacetat fällt die Substanz in Flocken aus.

Eine Spur Eisenchlorid ruft in wässerigen oder verdünnt-alkoholischen Lösungen eine auffallende röthlich braunviolette Farbenreaction unter Niederschlagsbildung hervor.

Millon's Reagens erzeugt lebhaft rothe Färbung.

¹⁾ Vgl. Tiemann, Chem. Berichte Bd. 18, S. 1597.

Die Liebermann'sche und die Plugge'sche Phenolprobe liefern eine violette, bezw. rothe Farbenreaction.

Die Substanz gibt eine Reihe von Aldehydreactionen: Schiff's Probe positiv: Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung erzeugt Rothfärbung; ferner vereinigt sich die Substanz, wie erwähnt, mit Natriumbisulfid zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung.

Von aromatischen Aminen erzeugen intensive Gelbfärbung Anilinsulfat, Paratoluidin, Metaphenylendiamin, Thallin.

Mit Salzsäure und verschiedenen Phenolen sind lebhaftere Farbenreactionen zu erzielen:

Am intensivsten ist die kirschrothe Reaction mit Phloroglucin, wobei in einigermaassen concentrirten Lösungen ein violetter Niederschlag entsteht. Die kleinsten Spuren des Körpers sind mittelst dieses Reagens nachzuweisen. Ein eingetrocknetes Gemisch einer alkoholischen Lösung der Substanz und einer alkoholischen Phloroglucinlösung ist ein äusserst empfindliches Reagens auf Salzsäuredämpfe und könnte vielleicht zu analytischen Zwecken brauchbar sein; ebenso ist eine salzsäurehaltige Lösung der Substanz ein höchst empfindliches Reagens auf Phloroglucin, bedeutend empfindlicher als die von Lindt¹⁾ empfohlene Vanillinsalzsäure.

Ist die Reaction mit einer verdünnten Lösung der Substanz angestellt worden, so ist die Rothfärbung vergänglich. Sie bleibt jedoch viele Tage lang unverändert, wenn die Lösung concentrirt war.

Minder empfindlich, jedoch ebenfalls intensiv, ist die blauviolette Reaction mit Orcinsalzsäure.

α -Naphtholsalzsäure erzeugt eine blaugrüne Färbung; Resorcinsalzsäure eine violette Färbung, jedoch beide nur mit nicht stark verdünnten Lösungen der Substanz. Phenolsalzsäure gibt Grünfärbung. Stellt man die letztere Probe unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat (nach Tommasi) an, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag. Aehnlich ist der Erfolg bei der Thymolsalzsäurereaction mit Zusatz von Kalium-

1) O. Lindt, Zeitschr. f. wissnesch. Mikroskopie. Bd. II. S. 495.

chlorat. Diese Reactionen fallen also anders aus, als beim Holze, während sonst sämtliche Ligninreactionen von dem aufgefundenen Körper vollkommen identisch wiedergegeben werden.

Mit Wasserdampf ist die Substanz nicht flüchtig und daher durch Destillation nicht überzutreiben.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade eine Zeit lang erwärmt, trübt sich eine Lösung der Substanz unter Entstehung eines Niederschlages, welcher aus Alkohol krystallinisch erhalten werden kann.

Auch eine Benzoylverbindung konnte nach der Schotten-Baumann'schen Methode krystallisirt erhalten werden. Diese Verbindung gibt die Phloroglucinreaction nur sehr schwach mit anderer Nuance. Nach Verseifen durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird die ursprüngliche Substanz mit ihren charakteristischen Reactionen wieder erhalten.

Nach den oben erwähnten Resultaten Lange's, welcher beim Aufschliessen von Holz durch Aetzkali bei 185° Protokatechusäure und Brenzkatechin erhalten hatte, liegt der Gedanke nahe, dass die beschriebene Substanz, als wahrscheinlicher aromatischer Aldehyd, diese Abbauprodukte beim Schmelzen mit Alkali liefern würde. Bei den diesbezüglichen Versuchen erhielt ich eine in Wasser schwer lösliche, krystallisirende Säure, welche ein unlösliches Bleisalz liefert, und die für Protokatechusäure charakteristische Eisenreaction nicht gibt. Dass dieses Produkt von Protokatechusäure verschieden war, will ich noch nicht mit Sicherheit behaupten.

Energische Behandlung der Substanz mit Natriumamalgam lieferte eine mit Wasserdämpfen in geringer Menge übergelende Verbindung, welche eine blaugrüne Eisenreaction gibt und eugenolähnlichen Geruch besitzt.

Erwärmt man die Substanz gelinde auf kurze Zeit mit Wasser und Natriumamalgam, so gelingt es, Zwischenprodukte der Reduction zu erhalten. Das Reactionsgemisch wurde angesäuert, mit Aether extrahirt, der Aetherextract verdunstet und mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Es ergaben sich folgende Reactionen: Schwache Phloroglucinreaction: Kochen

mit concentrirter Salzsäure bewirkte Violettfärbung und Trübung: concentrirte Schwefelsäure gab Violettfärbung: ammoniakalisches Silbernitrat wurde reducirt: alkalische Lösung gelblich gefärbt: Eisenreaction gelbbraun. Die qualitative Untersuchung liess demnach, besonders im Hinblick auf die Violettfärbung mit Salzsäure, manche Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Coniferylalkohols erkennen.

Nach dem geschilderten Verhalten haben wir wohl einen aromatischen Aldehyd in der aufgefundenen Substanz vor uns. Dass dieser Aldehyd mit Vanillin nicht identisch ist, wird durch die intensive Gelbfärbung mit Alkalien, das starke Reductionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die braunviolette Eisenreaction, die abweichend nuancirte Ligninreaction und den abweichenden Geruch vollkommen sichergestellt.

Auf Grund der bisher eruirten Thatsachen gelang es mir nicht, den Aldehyd mit einem bereits bekannten Körper zu identificiren. Ein definitives Urtheil wird sich selbstverständlich erst nach Ermittlung der elementaranalytischen Daten, sowie der Constitution des Körpers fällen lassen.

Da ein so eminent physiologisch wichtiger und allgemein im Holze der höheren Pflanzen verbreiteter Körper eine kurze Bezeichnung verdient, so schlage ich hierfür den Namen Hadromal vor (Hadrom = der von Haberlandt eingeführte Terminus für das der Wasserleitung dienende Gewebssystem der Pflanzen). Nach meinen bisherigen Erfahrungen liegt in den verschiedensten Holzarten stets derselbe Körper vor. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass differente Substanzen hier und da vorkommen können.

Da aus Holz bisher keine aromatischen Produkte als Brenzkatechinderivate (Pyrokatechin selbst, Protokatechusäure) durch Abspaltung gewonnen werden konnten, so möchte ich, obwohl meine eigenen Untersuchungen zu klaren Resultaten noch nicht geführt haben, es heute für wahrscheinlich halten, dass auch das Hadromal als 1-, 3-, 4-Substitutionsprodukt des Benzols anzusehen ist.

Von Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution des Hadromals ist die Thatsache, dass es Alkaliverbindungen ein-

geht, somit entweder ein Phenol- oder Alkoholhydroxyl enthalten muss. Wir sahen ferner einen positiven Ausfall einiger sogenannten Phenolreactionen. In dieser OH-Gruppe ist wohl auch das Hadromal im Holze ätherartig gebunden, nachdem Holz sich mit Alkalien nicht gelb färbt, wie der freie Aldehyd, und das Hadromal nur zum geringsten Theile direkt aus Holz extrahirbar ist.

Das Hadromal vereinigt ferner manche Merkmale der p-Oxyaldehyde.¹⁾ Die Bisulfitverbindung ist leicht löslich, das Hadromal ist in Wasser wenig löslich und geht mit Wasserdampf nicht über.

Ob man die Eisenreaction in gleichem Sinne deuten darf, erscheint mir fraglich.

Oxydation durch mehrtägiges Stehen mit 8%iger Chromsäure lieferte mir kein Vanillin.

Sehr bedeutungsvoll ist natürlich die heute noch nicht zu fällende Entscheidung, ob die oben erwähnten Reductionsprodukte thatsächlich mit Coniferylalkohol und Eugenol etwas zu thun haben, wie einige Reactionen vermuthen lassen, oder nicht. Beziehungen zur Gruppe des Coniferylalkohols erscheinen mir nach manchen Erfahrungen derzeit nicht unwahrscheinlich.

Hoffentlich gelingt es mir bald, mich in den Besitz genügender Mengen reinen Hadromals zu setzen und die Natur dieser interessanten Substanz klar zu legen.

Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Holzsubstanz.

Nach der Entdeckung des Hadromals und der Feststellung seiner Eigenschaften wissen wir, dass die Ligninreactionen des Holzes im Wesentlichen durch diesen aromatischen Aldehyd bedingt sind. Zum kleinen Theil findet sich das Hadromal frei in der Holzsubstanz, durch Lösungsmittel direkt extrahirbar; zum grössten Theile ist es aber in ätherartiger Verbindung zugegen, welche durch kochendes concentrirtes Zinnchlorür wohl quantitativ unter Abscheidung des Aldehyds gespalten

¹⁾ Tiemann u. Schober: Chemisch. Berichte Bd. 11. S. 779.

werden kann. Der Aldehyd geht die Verbindung allem Anscheine nach mittelst eines Phenolhydroxyls ein.

Ueber die im Holze vorhandene Menge des Hadromals lässt sich, da eine quantitative Bestimmungsmethode nicht existirt, nichts mehr angeben, als dass dieselbe 1–2% der Trockensubstanz des Holzes gewiss nicht übersteigt. Das Hadromal ist sicher kein Hauptbestandtheil des Holzes, wenn es auch durch äusserst intensive Farbenreaction das Holz sehr ausgeprägt charakterisirt.

Bei der Beantwortung der Frage, an welche Substanz im Holze das Hadromal gebunden ist, muss man wohl auf die oben erwähnte Thatsache zurückkommen, dass sich das mit Zinnchlorür extrahirte und ausgewaschene Holz mit Chlorzinkjodlösung intensiv violett färbt. Auch gibt das Holz nun an Kupferoxydammoniak lösliche Substanz ab. Dies lässt vermuthen, dass der Paarling des Hadromals Cellulose ist, und wir dürfen mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass derjenige Bestandtheil der verholzten Membran, welcher die Ligninreactionen verursacht, neben einer sehr geringen Menge freien Hadromals ein Hadromal-Celluloseäther ist.

Ob die gesammten Cellulosemoleküle der Holzsubstanz mit Hadromal gepaart sind, ist mir sehr zweifelhaft. Ich habe nicht hinreichend eingehende Untersuchungen hierüber angestellt, allein es scheint mir nicht, als ob man aus dem mit Zinnchlorür extrahirten Holze die Gesamtcellulose mit Kupferoxydammoniak in Lösung überführen könne, wenigstens nach meinen bisherigen Versuchen. Es steht gegenwärtig der Anschauung ebenfalls noch nichts im Wege, dass nach Hoppe-Seyler noch andere Celluloseäther im Holze vorliegen.

Für unaufgeklärt möchte ich endlich die Frage nach einem geringen Coniferingehalt des Holzes ansehen, welcher von zahlreichen Seiten der Vermuthung Tiemann-Haarmann's gemäss behauptet worden ist. So wahrscheinlich a priori die Gegenwart einer kleinen Menge dieser im Cambialsaft sehr verbreiteten Substanz für das Holz ist, so wenig beweisen die Reactionen etwas, welche man für die genannte

Anschauung ins Treffen geführt hat. Ich schliesse mich vollkommen den Bedenken Udranszky's an und kann bezüglich der Phenol-Salzsäureprobe in der Tommasi'schen Modification die Möglichkeit einer Furfurolreaction nicht in Abrede stellen, besonders nachdem sich das Hadromal abweichend verhält. Bekanntlich gibt eine wässrige Coniferinlösung mit concentrirter Salzsäure eine schöne blauviolette Färbung. Das Glycosid des Oxymethyleoniferylalkohols, das Syringin, gibt gleichfalls mit Salzsäure eine violette Reaction. Der Oxymethyleoniferylalkohol selbst (Syringenin) färbt sich mit Salzsäure schön himmelblau. Wie bereits mehrere Autoren Bedenken tragend hervorhoben, färbt sich die Holzsubstanz mit Salzsäure nie blau, sondern gelb bis grünlichgelb. Dies könnte natürlich eine Mischfarbreaction sein. Udranszky beobachtete nach längerem Kochen mit Salzsäure stellenweise Violettfärbung von Holzspänen, namentlich an der Grenze der Jahresringe. Mit Zinnchlorür extrahirtes Holz färbt sich, mit Salzsäure gekocht, sehr bald dunkelviolet, ähnlich wie Coniferin. Trotzdem aber möchte ich auf Grund anderer Erfahrungen zögern, einen Coniferin gehalt des Holzes anzunehmen. Mit dem von Molisch als Coniferinreagens empfohlenen Thymol-Salzsäure-Kaliumchloral-Gemisch färbt sich Holz, wie Molisch angibt, rasch lebhaft grasgrün. Reines Coniferin (Merck) verhält sich jedoch anders, wie ich im Gegensatze zu Molisch feststellen will. Zunächst tritt eine prachtvoll blauviolette Farbe ein (wohl durch die Salzsäure bedingt), welche schnell nach Roth und schliesslich Rothorange umschlägt. Hadromal färbt sich mit dem Reagens erst rothbraun, dann dottergelb. Mit Zinnchlorür extrahirtes Holz wird durch die gleiche Behandlung braungelb. Nach Allem muss ich es also noch als fraglich betrachten, ob verholzte Membranen Coniferin enthalten.