

132. Friedrich Bente: Ueber die Constitution des Tannen- und Pappelholzes.

(Eingegangen am 9. April; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Tollens.)

Ueber die Constitution der Holzarten haben verschiedene Forscher geschrieben. Während einige derselben das Holz nur als ein mechanisches Gemenge verschiedener Bestandtheile ansehen, wie Payen¹⁾, Fremy und Terrail²⁾, betrachtet J. Erdmann³⁾ dasselbe als eine chemische Verbindung. Payen unterscheidet ein Primitivgewebe und eine die Zellen ausfüllende Substanz, die wirkliche Holzsubstanz. Fremy und Terreil unterscheiden mehrere nähere Pflanzenbestandtheile, nämlich die Cellulose, die Cuticularschicht und verschiedene andere Verbindungen, welche sie vorläufig noch „incrustirende Substanz“ nennen.

Erdmann sieht dagegen in dem Holze eine sehr complicirte Verbindung dreier Gruppen und zwar einer zuckerbildenden, einer aromatischen und einer Cellulosegruppe.

Stutzer hat kürzlich eine Arbeit veröffentlicht⁴⁾, in welcher er im Gegensatz zu Erdmann zu dem Schlusse kommt, dass eine aromatische Gruppe in der Zellwand praeformirt nicht enthalten sei.

Bei diesen verschiedenen Ansichten über die Constitution des Holzes schien es mir von Interesse zu sein, die oben³⁾ citirte Arbeit von J. Erdmann über die Zusammensetzung des Tannenholzes wieder aufzunehmen, da man gerade in Betreff dieser die entgegengesetztesten Ansichten aussprechen hört.

Zur Annahme der oben erwähnten Gruppen gelangte Erdmann dadurch, dass sich das gereinigte (siehe unten) Tannenholz mit Salzsäure in Traubenzucker und einen Rückstand spalten lässt, der beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzkatechinkörper, mithin der aromatischen Reihe angehörige Körper liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure aber Cellulose hinterlässt, welche letztere auf gleiche Weise mit Kalihydrat behandelt keine Brenzkatechinkörper mehr liefert. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten glaubt Erdmann das gereinigte Tannenholz als chemische Verbindung ansehen zu dürfen, welche er „Glycolignose“ nennt, und der er die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ giebt. Andererseits behauptet er, dass diese beim Behandeln mit einer Salzsäure von bestimmter Concentration sich quantitativ spalte in Traubenzucker und eine neue von ihm Lignose genannte Verbindung, welcher die Formel $C_{18}H_{26}O_{11}$ zukomme.

¹⁾ Journal für prakt. Chemie XVI, 436.

²⁾ Compt. rend. 1868 t. 66 p. 456.

³⁾ Ann. Chem. Ph. V, Sppt. B. p. 223. (Siehe auch Ann. Ch. Ph. B. 138 p. 1. „Ueber die Concretionen in den Birnen.“)

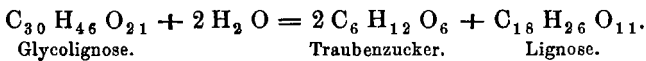
⁴⁾ Ueber die Rohfaser der Gramineen. Inauguraldissert. 1875.

Ich habe nun nach Erdmann's Angabe die genannten Körper darzustellen gesucht und zwar zunächst das gereinigte Tannenholz. Erdmann wählte zum Material bei seiner Untersuchung staubfreies, geraspeltes Tannenholz, während ich ausser diesem geschliffenes Tannenholz benutzte.

Das Reinigen des Tannenholzes geschieht durch Auskochen des geraspelten oder geschliffenen Holzes mit ganz verdünnter Essigsäure und nachfolgendes Ausziehen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether. Das trockene Produkt ist die sogenannte „Glycolignose“. Erdmann hat diese der Elementaranalyse unterworfen und Zahlen erhalten, welche mit den seiner Theorie nach erforderlichen und den von mir erhaltenen ziemlich übereinstimmen.

Erdmann berechnete:	fand:	Ich fand:
C 48.52	48.01	48.04
H 6.20	6.47	6.64
O 45.28	45.28	45.32.

Eine gleiche Uebereinstimmung mit den von Erdmann erhaltenen Resultaten fand ich nicht in Betreff der aus „Glycolignose“ resultirten „Lignosemenge.“ Ich arbeitete ganz nach Erdmann's Angabe, indem ich die Glycolignose mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure 1.12 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) genau eine Viertelstunde lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers kochte, hierauf mit Wasser, verdünnter, warmer Ammoniakflüssigkeit, wieder mit Wasser und schliesslich mit Alkohol nach einander auf einem Filter auswusch. Erdmann giebt in seiner Arbeit über die Concretionen in den Birnen, welche nach der obigen Methode gereinigt, die „Glycodrupose“ bilden und mit Salzsäure Traubenzucker und Drupose liefern, an, man brauche bei dieser Operation kein Filter; allein ich fand stets, dass ohne ein solches ein Verlust an Substanz eintrat. Der Rückstand wurde dann bei 110° C. getrocknet und wog stets mehr als bei Erdmann's Versuchen. Erdmann fand durchschnittlich 60 bis 65 pCt Rückstand, ich dagegen 70.025 pCt. im Durchschnitt, während die von ihm für die Spaltung des Tannenholzes aufgestellte Gleichung 56.33 pCt. „Lignose“ fordert.



Auch enthielt der Spaltungsrückstand etwas mehr Kohlenstoff, als die Formel verlangt, durchschnittlich 52.21 pCt., während die Theorie 51.67 pCt. erfordert.

Ausserdem müssten sich aber 48.51 pCt. Traubenzucker bilden, während ich durchschnittlich nur 25.01 pCt. erhielt. Erdmann hat keine quantitative Bestimmung des aus Tannenholz erhaltenen Traubenzuckers vorgenommen, vielleicht deshalb nicht, weil er bei der Spal-

tung der Birnenconcretionen mit Salzsäure zu keinem genügenden Resultat¹⁾ gekommen ist. Er hat „immer weniger gefunden, als die Theorie verlangt.“ Erdmann meint, dieses habe seinen Grund in der Bildung secundärer Produkte des Traubenzuckers; denn man bemerke „häufig, dass die Flüssigkeit während des Kochens durch braune Flocken getrübt wird“²⁾).

Dieses Trübwerden stammt aber, wie ein Gegenversuch zeigte, nicht aus dem Traubenzucker, sondern aus dem Holze. Chemisch reiner Traubenzucker färbt sich bei viertelstündigem Kochen mit Salzsäure gelb, scheidet aber keine Flocken aus. In wie weit der Traubenzucker aber durch solches Kochen gleichwohl verändert wird, denke ich noch zu prüfen.

Erdmann giebt an, dass er durch Schmelzen sowohl des gereinigten Taunenholzes, als auch der sogenannten Liguose mit Kalihydrat, Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether dem Brenzcatechin nahestehende Körper, aus dem Tanneholz ausserdem Essigsäure und Bernsteinsäure erhalten habe.

Ich erhielt beim Schmelzen der sogenannten Lignose (2 Theile Kalihydrat in wenig Wasser gelöst und 1 Theil Lignose) ebenfalls brenzcatechinähnliche Körper, ausserdem aber Bernsteinsäure und, wie zu erwarten, Oxalsäure. Zu bemerken ist, dass die Ausbeute an Brenzkatechinkörpern eine ziemlich geringe und deshalb nur schwierig festzustellen war, ob dieselben Protocatechusäure enthalten. Nach den qualitativen Prüfungen ist die Gegenwart derselben zu folgern. Allein wegen der geringen Menge konnte keine genügende Reinigung vorgenommen werden und der Schmelzpunkt der Säure lag daher niedriger als bei der reinen Säure. Er wurde bei 168° C. gefunden, während die reine Säure bei 199° schmilzt. Durch weitere Versuche hoffe ich, die Identität dieses Körpers mit der Protocatechusäure sicher darthun zu können. Soviel dürfte indessen schon jetzt gewiss sein, dass sich der aromatischen Reihe angehörige Körper neben Traubenzucker und Cellulose ausser den genannten organischen Säuren aus dem Holze erhalten lassen.

Ob man aber trotzdem und trotz der durch die Elementaranalyse gefundenen auf die „Glycolignose“ gut passenden Werthe das gereinigte Tanneholz als rein chemische Verbindung auffassen und mit einem chemischen Namen belegen darf, wage ich nicht zu entscheiden. Ist die „Glycolignose“ wirklich eine constante chemische Verbindung, so muss die „Lignose“, als chemische Verbindung gedacht, bei gleichbleibender Behandlung jener stets in gleichem Verhältniss aus derselben entstehen. Da nun statt dessen sehr wechselnde Zahlen

¹⁾ Ann. Chem. Ph. Bd. 138, p. 1 ff.

²⁾ Ann. Chem. Ph. Bd. 138, p. 8.

erhalten wurden, so scheint mir daraus zu folgen, dass wenigstens eine der beiden Verbindungen nicht constant dieselbe ist, und zwar in erster Linie die „Glycolignose“. — Resultirte die „Lignose“ wirklich in dem von Erdmann geforderten Verhältniss aus dem Holze, so sollte man erwarten, dass dieses wenigstens durch längere Einwirkung der Salzsäure auf das Holz erreicht würde. Aber selbst bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure von der qu. Stärke hat es mir nicht gelingen wollen, die von der Formel geforderte Ausbeute zu erlangen. Ich erhielt stets zuviel Rückstand. Es sind wohl, wenn man auch die 3 Gruppen, welche Zucker, aromatische Stoffe¹⁾ und Cellulose liefern, in der „Glycolignose“ annehmen muss, diese in sehr wechselndem Verhältniss darin enthalten.

Erwähnen möchte ich noch, dass nach meinen Untersuchungen das nach Erdmann's Methode gereinigte Pappelholz genau dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tannenholz.

Allein auch aus diesem Holze erhielt ich bei der Spaltung mit Salzsäure nicht die erforderliche, sondern ebenfalls eine grössere Menge Rückstand als die Rechnung verlangt.

Ueber weitere Untersuchungen in dieser Beziehung gedenke ich nächstens zu berichten.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, Anfang April 1875.

133. J. W. Brühl: Die Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs und Phosphors.

(Eingegangen am 11. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe seiner klassischen Untersuchungen über Amine und Phosphine stellte Hr. Hofmann²⁾ durch Vereinigung von $(C_2 H_5)_3 N$ resp. $(C_2 H_5)_3 P$ mit Chloressigäther zwei Körper dar, welche längere Zeit die einzigen Repräsentanten einer sehr merkwürdigen Klasse organischer Körper bildeten. Einige Jahre später entdeckten die HH. Liebreich und Scheibler gleichzeitig das Oxyneurin oder Betain, welches sich als identisch mit dem Vereinigungsprodukt von $(CH_3)_3 N$ und Chloressigäther und demgemäss als Homologon der oben genannten Substanzen erwies³⁾. Hr. Arth. Meyer bewerkstelligte die

¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass Hoppe-Seylor aus Stoffen, welche gewiss keine aromatische Gruppe enthalten, wie Milchzucker, doch durch Behandeln mit Wasser bei 200° C. Brenzcatechin erhalten hat.

²⁾ A. W. Hofmann. Proceedings of the Royal Soc. 1860 — 62. Vol. II. pag. 525.

³⁾ O. Liebreich, diese Berichte II. 12 und 167, III. 161. C. Scheibler loc. cit. II. 292, III. 155.