

374. M. Kleinstück: Formaldehyd im Cambialsafte der Coniferen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 18. September 1912.)

Unter allen Theorien, die eine Erklärung des Holzbildungs-Vorganges zu geben versuchen, befriedigt keine in dem Maße, wie die kolloidchemische Betrachtungsweise, die H. Wislicenus vor drei Jahren veröffentlicht hat¹⁾. Sie gewinnt gegenüber den älteren Theorien schon dadurch eine erhöhte Bedeutung, daß sie sich fast in jeder Hinsicht durch experimentelles Beweismaterial stützen läßt.

Danach ist das Holz vorwiegend als ein Ergebnis kolloidchemischer Vorgänge anzusehen, und seine Entstehung läßt sich in zwei Stufen kurz folgendermaßen formulieren:

a) Bildung des Oberflächenkörpers (des Adsorbens Cellulose);

b) Adsorption der kolloiden Saftstoffe des Cambialsaftes, sowie Gelhaut-Auflagerung auf der Cellulose und ihrer Quellungsprodukte.

Beide Vorgänge führen allmählich zur Verdickung und Verholzung.

Unter Verholzung ist hier der in der Physiologie gebräuchliche Begriff verstanden, der die Gegenwart des Lignins voraussetzt. Das verholzte Material gibt also die typischen Farbreaktionen des Lignins, insonderheit die Gelbfärbung mit Anilinsalzen und die Violett-färbung mit Phloroglucin-Salzsäure. Der von den Physiologen als Verdickung bezeichnete Vorgang läßt nach H. Wislicenus keine grundsätzlichen Unterscheidungsmerkmale erkennen, so daß der botanisch geläufige Begriff der Verholzung nur als eine Abart der Verdickung angesprochen werden kann.

Die kolloiden Saftstoffe werden im Cambialsafte vermutlich durch Kondensations- und andere chemische Synthesen gebildet.

Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß hierbei dem Formaldehyd eine führende Rolle zufällt; jedenfalls ist der Gedanke, daß er wegen seiner stark kondensierenden Wirkung bei der Entstehung des Jungholzes aus den kolloiden Bildungstoffen des Cambialsaftes in Betracht kommen kann, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Das Problem steht natürlich zur Frage der Assimilation in engster Beziehung. Eine wichtige Stütze erhielt die obige Vermutung durch zwei bemerkenswerte Tatsachen:

1. Das Studium der Cambialsäfte hat ergeben, daß sie eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz enthalten, die stark reduzierende Eigenschaften aufweist.

¹⁾ Tharandter forstl. Jahrb. **60**, 315—358; Kolloidzeitschrift **6**, Heft 1 u. 2.

2. Die zweite Tatsache wurde gelegentlich einer Versuchsreihe aufgedeckt, die ursprünglich in ganz anderem Sinne gedacht war. Es handelte sich nämlich darum, Bäume im lebenden Zustande zu färben. Versuche sind auf diesem Gebiete bislang kaum aus dem Rahmen rein wissenschaftlicher Forschung herausgetreten, jedenfalls sind Versuche, die eine Färbung und Veredelung im kunstgewerblichen Sinne anstreben, bis jetzt nur sehr spärlich geblieben. Zu diesem Zwecke wurden u. a. auch die Chloride des Anilins, *p*-Aminophenols und ähnlicher Stoffe benutzt. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Cambialschicht ganz dunkel gefärbt erscheint, während das Stammholz die charakteristische Gelbfärbung zeigt.

Besteht nun tatsächlich zwischen Verdickung und Verholzung eine enge genetische Beziehung, besteht ferner die physiologisch etwas gewagte Annahme zu Recht, daß der Cambialsaft Formaldehyd enthalte, so könnte es möglich sein, durch Einwirkung von Formaldehyd auf das gelbe Stammholz einen dunklen Farbenton zu erzeugen. Das ist in der Tat gelungen, und zwar mit so geringen Mengen von Formaldehyd, daß man füglich nur von Spuren sprechen kann. Aber gerade dieser Umstand ist von Bedeutung. Bekanntlich ist Formaldehyd für das lebende Plasma ein starkes Gift. Die Natur muß sich also bescheiden, mit möglichst geringen Mengen zu arbeiten. Freilich liegt in diesem Experiment noch kein exakter Beweis, vielmehr müßte im Cambialsafte selbst die Gegenwart des Formaldehyds festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren:

Die betreffenden Stämme wurden in Stücke von etwa 20 cm Länge gesägt und die Rinde in der Längsrichtung geschlitzt. Die Innenschicht der Rinde, sowie die Oberfläche des entrindeten Stammstückes wurden mit einem Glasscherben abgeschabt, das Abgeschabte sofort in destilliertes Wasser gebracht und nach Zugabe von Schwefelsäure im Dampfstrom destilliert. Dabei nimmt das Abgeschabte eine prachtvolle rote Farbe an, die sich bei längerem Stehen an der Luft noch weiter vertieft. Das Destillat wurde schließlich rektifiziert und gab dann u. a. folgende Reaktionen:

Alkalische Silberlösung wurde in der Kälte momentan reduziert. Anilinlösung, sowie eine alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid wurde getrübt, mit Salzsäure, Eisenchlorid und Schwefelsäure wurde die charakteristische Orangefärbung erhalten. Zur Sicherheit wurde bei jeder Prüfung ein blinder Versuch mit einer sehr verdünnten Formalinlösung angestellt.

Freilich schließt das gegebene Beweismaterial noch nicht allen Zweifel aus.

Vor allem dürfte es sich empfehlen, das rektifizierte Destillat mit Natronlauge zu behandeln und abermals zu destillieren.

Im Rückstande müßte sich dann Ameisensaures Natron, im Destillate aber Methylalkohol befinden. Erst durch den Nachweis dieser beiden Stoffe wäre die Gegenwart des Formaldehyds einwandfrei festgestellt. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt.

Nachwort: Vor kurzem hat Curtius Formaldehyd in den Blättern des Hornbaumes nachgewiesen¹⁾.

Vorliegende Mitteilung könnte daher leicht als eine logische und selbstverständliche Weiterführung der Abhandlung Curtius' erscheinen.

Deswegen betone ich ausdrücklich, daß mir die Abhandlung erst zu Gesichte gekommen ist, als das experimentelle Material bereits erledigt war. Ich bin zuerst im Sommer des vergangenen Jahres, insonderheit durch die oben erwähnte Beobachtung gelegentlich der Baunfärbungen mit Anilinsalzen, zu der Vermutung geführt worden, es müsse im Cambialsafte Formaldehyd vorhanden sein.

375. G. Reddellien: Eine Farbenreaktion ungesättigter Ketone.

(Eingegangen am 16. September 1912.)

α,β -ungesättigte Ketone geben bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure schon in geringer Menge intensiv farbige Lösungen (Halochromie). Versetzt man solche (verdünnten) Lösungen mit ein wenig Salpetersäure, so entsteht ein charakteristischer Farbumschlag. Gibt man z. B. zu ca. 5 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -n. Lösung von Dibenzal-aceton in Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure und schüttelt um, so erfolgt eine momentane Farbaufhellung von Rot nach Gelb; die übrigen α,β -ungesättigten Ketone verhalten sich analog. Wasser, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Bromwasser, Wasserstoff-superoxyd, Phosphorsäure bewirken keinen analogen Farbumschlag wie die Salpetersäure. Letztere wirkt aber in den verschiedensten Konzentrationen (Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 bis herunter zu $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure) in völlig gleicher Weise. Der einmal bewirkte Farbumschlag wird indessen durch weiteren (tropfenweisen) Zusatz von Salpetersäure nicht mehr verändert, falls man Erwärmung der Lösung vermeidet. Die Erscheinung kann daher nicht auf einer Oxydationswirkung der Salpetersäure beruhen, sondern hat vielmehr ihre Ursache erstens in einer momentanen Nitrierung der Ketone, zweitens

¹⁾ B. 45, 1715 [1912].