

128. Emil Heuser und Arne Winsvold: Zur Kenntnis des Lignins.

[Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 29. Januar 1923.)

Die Anschauungen über die Natur des Lignins gehen nach zwei Richtungen: ein Teil der Forscher hält das Lignin für eine aromatische Verbindung, ein anderer glaubt, insbesondere in neuerer Zeit, dem Lignin aliphatische Natur, wie sie die Cellulose und die Pentosane des Holzes besitzen, zuschreiben zu müssen. Die bisherigen Versuchsergebnisse, von denen in letzter Zeit wiederholt in dieser Zeitschrift die Rede war, reichen aber weder nach der einen noch nach der anderen Richtung aus, um Bestimmtes über die Natur des Lignins auszusagen, geschweige denn, ihm eine Konstitutionsformel zuzuweisen.

Was die Alkali-Schmelze betrifft, so ist sie aus bekannten Gründen oftmals nicht geeignet, um Eindeutiges über die Natur des zu untersuchenden Stoffes auszusagen; im Falle des Lignins aber gewinnt diese Operation insofern an Bedeutung, als die mit dem Lignin im Holze zusammen vorkommende Cellulose hierbei andere oder, wenn dieselben Reaktionsprodukte, so diese doch in viel geringerer Ausbeute liefert, als das Lignin. Es sind zahlreiche Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß das Lignin aromatischer Natur ist. Wenn dies auch eben zunächst nur Anhaltspunkte und noch keine Beweise sind, so sind sie andererseits doch viel zahlreicher und innerhalb ihrer natürlichen Grenzen doch auch vielsagender, als diejenigen, welche für die aliphatische Natur des Lignins sprechen. Außer Erdmann¹⁾ und Lange²⁾, die unreine Lignin-Präparate bzw. gereinigtes Holz verwendeten, haben Klason³⁾ und Hägglund⁴⁾ die Bildung von Protocatechusäure bei der Kalischmelze des Lignins wahrscheinlich gemacht. Aber erst Hönig und Fuchs⁵⁾ und etwa gleichzeitig Melander⁶⁾ haben Ausbeuten an Protocatechusäure sowie an Brenzcatechin angegeben. Diese Autoren gingen von der aus Sulfitablage gewinnbaren Lignosulfonsäure aus. So fand Melander bei der Kalischmelze dieses Präparates bei 165—290° 8.5% Brenzcatechin; bei 200—246° 10% eines Gemisches von Protocatechusäure und Brenzcatechin. Aus den bei der Schmelze gebildeten »Ligninsäuren« erhielt derselbe Autor 1.25% Brenzcatechin und 10% rohe Protocatechusäure. Hönig und Fuchs fanden bei 230—300° 13—19% rohe Protocatechusäure. Brenzcatechin wurde nicht mit Sicherheit identifiziert. Holmberg und Wintzell⁷⁾ schieden das Lignin aus einer Natron-Zellstoff-Lösung ab und erhielten bei der Kalischmelze ihres α -Lignins bei 300° 6.70% reine Protocatechusäure.

1) Erdmann, A. 1867, Erg.-Bd. V, 223.

2) Lange, H. 14, 15 [1890].

3) Klason, Archiv för kemi och bergv. 6, Nr. 13, S. 8 [1917].

4) Hägglund, Archiv för kemi och bergv. 7, Nr. 5 [1918].

5) Hönig und Fuchs, M. 40, 341 [1919]; 41, 215 [1920]; Fuchs, B. 54, 484 [1922] und Z. Ang. 35, 579 [1922].

6) Melander, Tekn. tidskr. affd. för kemi och bergv. 1918, Nr. 10, 11 und 12, Dissertat., Lund 1919; Meddelande fran Svensk pappersmassekontoret, Stockholm 1921,

7) Holmberg und Wintzell, B. 54, 2417 [1922].

Bei den meisten dieser Versuche wurde auch Oxalsäure gefunden. Heuser und Mitarbeiter⁸⁾ stellten 14—20% Oxalsäure fest. Bekanntlich ist die Ausbeute an dieser Säure aus Cellulose wesentlich größer: man erhält 90—100% und mehr⁹⁾.

Es ist kaum anzunehmen, daß bei so großer Ausbeute an Oxalsäure daneben noch wesentliche Mengen anderer Stoffe aus Cellulose entstehen, wie es überhaupt noch als fraglich zu betrachten ist, ob die aus dem Lignin gebildeten aromatischen Stoffe überhaupt auch aus der Cellulose gebildet werden.

Die einzige Angabe ist die von Hoppe-Seyler¹⁰⁾, der »ligninfreies« Filtrierpapier bei 250° der Kalischmelze unterwarf. Aus der mit Essigsäure angesäuerten Schmelzelösung extrahierte er (1.25%) rohe Protocatechusäure, daneben sehr wenig Brenzcatechin; ferner isolierte Hoppe-Seyler aus der Schmelzelösung noch 2.50% Oxalsäure. Diese geringe Ausbeute an Oxalsäure erscheint indessen im Vergleich zu den anderen Angaben zweifelhaft. Bei einem anderen Versuch¹¹⁾, bei dem er schwedisches Filtrierpapier im zugeschmolzenen Rohr 4—6 Stdn. auf 200° erhitzte, erhielt er eine Schmelzelösung, die nach der Destillation einen Sirup hinterließ, in welchem er Brenzcatechin nachweisen konnte. Die Ausbeute an aromatischen Stoffen aus der Cellulose sind demnach nur gering.

Bis dahin aber können die bisherigen Ergebnisse dahin zusammengefaßt werden, daß sich Lignin und Cellulose bei der Kalischmelze doch wesentlich voneinander unterscheiden, und man kann sagen, daß das Lignin hierbei im wesentlichen aromatische Stoffe liefert, während Cellulose hauptsächlich Oxalsäure bildet. Bei der Möglichkeit, größere Ausbeuten der genannten aromatischen Stoffe aus dem Lignin zu gewinnen, lag es nahe, den Versuch zu machen, die Bildung der Oxalsäure zurückzudrängen, in der Hoffnung, die Ausbeuten an Protocatechusäure und Brenzcatechin aus dem Lignin zu vergrößern. Unsere Versuche haben gezeigt, daß dies dadurch möglich ist, daß man die Kalischmelze in einer Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre vornimmt. Wir konnten so die Ausbeuten, besonders an Brenzcatechin, erheblich vermehren. Bei unseren Versuchen gingen wir in der Hauptsache von dem mit überkonzentrierter Salzsäure aus dem Holz ausgeschiedenen Lignin aus, haben indessen auch die Lignosulfonsäure zum Vergleich der Kalischmelze unterworfen.

Die Bildung von Brenzcatechin aus Lignin dürfte sekundär über Protocatechusäure erfolgen. Während aber die trockne Erhitzung von Protocatechusäure eine höhere Temperatur erfordert (360°), damit sich die Kohlendioxyd-Abspaltung vollzieht, geht diese bei Anwendung der Kalischmelze schon bei Temperaturen von 240° an vor sich. Wird die Schmelze bei Luft-Zutritt ausgeführt, so bleibt die Ausbeute an Brenzcatechin allerdings in geringen Grenzen (1—3%), daneben treten reichliche Mengen Oxalsäure auf (14—16%), ein Zeichen, daß ein großer Teil des Brenzcatechins im Schmelzprozeß wieder oxidiert wird.

⁸⁾ Heuser, Cellulosechemie 2, 13 und 113 [1922].

⁹⁾ Croß und Bevan, Cellulose [1918], S. 213; v. Hedenström, Ch. Z. 1911, 853.

¹⁰⁾ Hoppe-Seyler, H., a. a. O. ¹¹⁾ Hoppe-Seyler, B., a. a. O.

So mußte eine Einschränkung der Oxydationswirkung der Schmelze eine größere Ausbeute an Brenzcatechin ergeben. Die Ausbeute an Protocatechusäure brauchte dabei nicht vermindert zu werden, da ja auch diese vor der Oxydation geschützt wird. In der Tat bestätigten die Versuchsergebnisse diese Annahme: die Ausbeuten an Brenzcatechin stiegen in der Wasserstoff- und in der Stickstoff-Atmosphäre bis zu 9%, die an Protocatechusäure blieben (im besten Falle) bei 19% der angewandten Substanz, während die gebildeten Oxalsäure-Mengen auf unter 1% hinuntersanken.

Die Verschiebung der Ausbeuten zugunsten des Brenzcatechins wurde weiterhin sehr wesentlich durch die Gegenwart von Eisen beeinflusst, wobei es sich zweifellos um einen katalytischen Prozeß handelt. Unter diesen Umständen hatte sich in der Wasserstoff-Atmosphäre die Ausbeute an Brenzcatechin gegen vorher (Versuch ohne Eisen) etwa sechsfacht, während Protocatechusäure überhaupt nicht mehr gefunden werden konnte. Demnach wird die Kohlendioxyd-Abspaltung aus der, sicherlich auch hier wieder primär gebildeten, Protocatechusäure durch die Gegenwart von Eisen außerordentlich befördert, so daß alle Protocatechusäure in Brenzcatechin übergeht. Indessen bleibt nicht alles so entstandene Brenzcatechin erhalten — die Ausbeute betrug im vorliegenden Falle 23% vom angewandten Lignin —, der größte Teil fällt der Zerstörung anheim, offenbar auch durch die Gegenwart des Katalysators. Aber auch hier war keine Oxalsäure entstanden, ein Zeichen, daß diese Zerstörung nicht in einer Oxydation besteht. Vermutlich findet ein andersartiger Zerfall in gasförmige Produkte statt.

Die Befunde und Erklärungen für die Bildung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure in der Kalischmelze fanden ihre Bestätigung durch das Ergebnis von Versuchen, die wir mit reiner Protocatechusäure (von E. Merck) anstellten. Auch hier fanden sich bei der unter Luftzutritt durchgeführten Schmelze, also schon bei Temperaturen von 240—280° etwa 2.50% Brenzcatechin, daneben etwa 20% Oxalsäure. 70% der Protocatechusäure waren wiedergefunden worden. Im Wasserstoff-Strom stieg die Ausbeute an Brenzcatechin bis auf 19%, während wiederum die Oxalsäure-Bildung ausgeblieben war. Andererseits wurden bis zu 77% der angewandten Protocatechusäure zurückgewonnen. Unter Anwendung von Eisen im Wasserstoff-Strom stieg die Ausbeute an Brenzcatechin sogar bis auf 26%, während auch hier wieder keine Protocatechusäure wiedergefunden wurde.

Die Versuche wurden zum Vergleich auch mit Lignin-sulfonsäure ausgeführt, die wir aus der Sulfitablaue isolierten. Im großen und ganzen verliefen diese Versuche mit dem Ligninderivat wie die mit dem Lignin selbst, womit denn auch die von Melander und von Hönig und Fuchs mit Lignin-sulfonsäure erzielten Ergebnisse bestätigt werden konnten.

Was endlich die Bildung von Protocatechusäure aus Lignin überhaupt betrifft, so kann hier noch keine endgültige Erklärung gegeben werden. Im Sinne der oben entwickelten Anschauungen liegt es nahe, für das Skelett des Lignins einen Benzolkern mit oxydablen Seitenketten anzunehmen. Es mag daran erinnert werden, daß die erste Lignin-Hypothese Klason's, die er neuerdings wieder diskutiert hat¹²⁾, den Coni

¹²⁾ Klason, B. 56, 300 [1923].

ferylaldehyd als aufbauende Verbindung des Lignins ansieht. In der Tat fand Klason bei der Kalischmelze des aus Coniferin gewonnenen Coniferylalkohols Protocatechusäure und Brenzcatechin, zusammen 24.20%. Die weiteren Versuche von Klason, welche die Synthese des Lignins betreffen, scheinen mir allerdings noch nicht genügend geklärt, indessen ist nicht zu verkennen, daß hier weitere Stützpunkte für die aromatische Natur des Lignins gefunden worden sind.

Beschreibung der Versuche.

1. Kalischmelze von Lignin in gewöhnlicher Atmosphäre.

14.15 g Lignin wurden mit 145 g Kali und 50 g Wasser im Nickeltiegel 45 Min. auf 240–285° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in 1 l Wasser gelöst. 800 ccm davon säuerten wir mit verd. Schwefelsäure an, filtrierten nach 12-stündigem Stehen den Niederschlag ab, wuschen ihn mit verd. Schwefelsäure und Wasser aus, trockneten ihn und fanden so 4.45 g = 39.30% Ligninsäuren. Aus 100 ccm der Schmelzlösung schieden wir die Oxalsäure als Calciumoxalat ab, lösten dieses in verd. Schwefelsäure und titrierten die Lösung mit Kaliumpermanganat-Lösung. So fanden wir 0.2250 g = 15.90% Oxalsäure. Das Filtrat der Ligninsäure-Abscheidung extrahierten wir sechsmal mit je 200 ccm Äther, verdampften das Lösungsmittel und trockneten den Rückstand im Vak.-Exsiccator. Der benzolische Auszug dieses Rohproduktes ergab 0.3378 g krystallinischen Rückstand = 2.90% Brenzcatechin. Schmp. (nach der Sublimation) 103–104°. Die wäßrige Lösung reduzierte Silbernitrat-Lösung in der Kälte, mit Eisenchlorid-Lösung trat Grünfärbung ein.

Der Rückstand der Benzol-Extraktion wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und durch Eindampfen entwässert. So wurden 2.16 g krystallinischer Rückstand = 19.10% Protocatechusäure erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen über Phosphorperoxyd im Vakuum ergab sich ein Schmp. von 197–198°. Ammoniakalische Silberlösung wurde in der Kälte reduziert; mit Eisenchlorid-Lösung entstand eine Blaufärbung, die auf Zusatz von Sodalösung in Rot überging.

2. Kalischmelze von Lignin in der Wasserstoff-Atmosphäre.

7.30 g Lignin wurden mit 80 g Kali und 15 g Wasser 65 Min. bei 240–270° erhitzt, während dauernd Wasserstoff aus einer Bombe durch die Apparatur geleitet wurde. Die erkaltete Schmelze wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. So wurden aus der Hälfte der Schmelzelösung erhalten 0.574 g = 15.73% Protocatechusäure und 0.138 g = 3.80% Brenzcatechin. Aus diesen Rohprodukten wurden gewonnen: 0.445 g = 12.20% reine wasserfreie Protocatechusäure (Schmp. 199°) und 0.0377 g = 1.00% reines wasserfreies Brenzcatechin. $\frac{1}{10}$ der Schmelzelösung ergab 0.0023 g = 0.30% Oxalsäure.

3. Kalischmelze von Lignin in der Wasserstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Eisen.

5.00 g Lignin wurden mit 50 g Kali und 15 g Wasser 65 Min. bei 240–270° im Eisentiegel geschmolzen, während wie vorher dauernd Wasserstoff durch die Apparatur geleitet wurde. In der in Wasser gelösten Schmelze ließen sich erhebliche Mengen Eisen nachweisen. Aus der Lösung wurden 1.16 = 23.20% Brenzcatechin und daraus durch Sublimation 1.0585 g = 21.17% reines, wasserfreies Brenzcatechin erhalten. Protocatechusäure konnte nicht aufgefunden werden, ebenso wenig Oxalsäure.

4. Kalischmelze von Protocatechusäure in der Wasserstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Eisen.

4.477 g wasserfreie Protocatechusäure (von E. Merck) wurden wie bei 3. beschrieben mit 50 g Kali und 10 g Wasser 90 Min. bei 250–280° erhitzt. Die wie

Tabelle I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Nr. der Schmelze	Lignin	KOH	H ₂ O	Dauer bei der charakt. Temperatur	Dauer im ganzen	Äther-extrakt	Proto-catechinsäure roh	Proto-catechinsäure rein	Brenz-catechin roh	Brenz-catechin rein	Oxalsäure wasserfrei	Lignin-säuren	Atmosphäre und Bemerkungen
	g	g	g		Min.	%	%	%	%	%	%	%	
VIII	10.00	100	—	75 Min. bei 240—250°	75	—	15.60	8.80	1.30	—	13.86	39.40	Luft Nickeltegel
IX	10.00	100	60	» » 240—280°	95	29.20	—	11.10	—	—	14.40	—	» »
X	14.15	145	50	» » 240—285°	90	—	19.10	—	2.90	—	15.90	39.30	» » Wasserstoff Eisenteigel
XII	5.00	50	15	» » 240—270°	125	28.20	0.00	0.00	23.10	21.17	0.00	—	» » Wasserstoff Wasserstoff Nickeltegel
XIII	7.30	80	15	» » 240—295°	70	—	15.73	12.20	3.80	1.00	0.30	25.50	» » Stickstoff Nickeltegel
XIV	6.04	85	65	» » 240—285°	190	—	18.70	3.80	9.20	4.40	0.34	38.30	» » Luft Nickeltegel
Lignin-aufkohlsäure I	8.26	95	15	» » 240—285°	90	8.20	—	3.50	2.50	—	22.00	11.20	» » Wasserstoff Nickeltegel
Lignin-aufkohlsäure II	7.89	83	15	» » 240—290°	75	36.30	16.00	12.40	8.80	4.40	0.35	31.20	

Tabelle II.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Nr. der Schmelze	Proto-catechinsäure wasserfrei	KOH	H ₂ O	Dauer bei der charakt. Temperatur	Dauer der Schmelze bei charakt. Temperatur	Dauer im ganzen	Äther-extrakt	Proto-catechinsäure rein	Brenz-catechin rein	Oxalsäure wasserfrei	Oxalsäure wasserfrei	Atmosphäre und Bemerkungen
	g	g	g			Min.	%	%	%	%	%	
I	3.581	40	10	60 Min. bei 240—280°	105	105	77.60	70.60	2.50	19.90	19.90	Luft Nickeltegel
II	4.477	50	10	» » 250—280°	105	105	42.30	—	25.90	0.00	0.00	» » Wasserstoff Eisenteigel
III	9.000	100	20	» » 240—290°	85	85	92.70	72.10	18.80	0.00	0.00	» » Wasserstoff Nickeltegel
IV	7.175	81	15	» » 240—295°	95	95	92.20	78.80	13.00	0.00	0.00	» » Wasserstoff Nickeltegel
V	7.267	150 cem 55-proz.	—	» » 240—295°	105	105	—	77.20	9.20	0.00	0.00	» » Wasserstoff Nickeltegel
VI	6.800	150 cem 60-proz.	—	» » 240—289°	130	130	—	88.20	5.10	0.00	0.00	» » Stickstoff Nickeltegel

oben vorgenommene Aufarbeitung der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelzlösung ergab 1.162 g = 25.95% reines, wasserfreies Brenzcatechin. Schmp. 101–103°. Protocatechusäure konnte nicht mehr festgestellt werden, ebensowenig Oxalsäure.

Die Ergebnisse der übrigen Versuche finden sich mit den bereits mitgeteilten in den Tabellen I und II.

Anhang.

Vor kurzem erschien eine Abhandlung von E. Schmidt und Mitarbeitern¹³⁾, die sich im Anschluß an zwei schon vorher¹⁴⁾ erfolgte Mitteilungen ebenfalls mit der Natur des Lignins befaßt. Da die Untersuchungsergebnisse und Schlußfolgerungen sowie die dort gegebenen Definitionen von den bis jetzt für die Forschung auf diesem Gebiete geschaffenen Grundlagen ganz erheblich abweichen, so seien mir einige Bemerkungen hierzu gestattet:

E. Schmidt hat ein Verfahren angegeben, wonach durch Einwirkung von Chlordioxyd auf pflanzliche Rohstoffe, wie z. B. Holz, eine Trennung in Skelettsubstanz und Inkrusten vorgenommen wird. Unter Skelettsubstanz versteht E. Schmidt die Summe der Cellulose und aller übrigen Kohlenhydrate, die durch Chlordioxyd nicht angegriffen werden, während unter den von Chlordioxyd angreifbaren Inkrusten das Lignin zu verstehen ist.

Durch Anwendung dieser Methode als quantitative Bestimmung der Skelettsubstanz bzw. der Inkrusten findet E. Schmidt z. B. für entharztes Kiefernholz 63.28% Skelettsubstanz und durch Differenzrechnung 36.72% Lignin; für Buchenholz 54.09% Skelettsubstanz und 45.91% Lignin.

Vergleicht man diese Zahlen mit den bisher für den Lignin-Gehalt des Holzes ermittelten, so sind sie wesentlich höher, denn der Lignin-Gehalt des Holzes wurde nach den für diese Bestimmung bisher üblichen Methoden von Willstätter und Zechmeister¹⁵⁾, von J. König¹⁶⁾ (ursprünglich von Klason) oder von Krull¹⁷⁾ zu 29–30% gefunden.

Versteht man unter Skelettsubstanz Cellulose + alle übrigen Kohlenhydrate, so erscheinen die Zahlen von 63.28 und von 54.09% viel zu niedrig. Denn der Cellulose-Gehalt des Holzes, nach der allgemein anerkannten Methode von Cross und Bevan bestimmt, ist rund 60%, der Pentosan-Gehalt, nach Tollens durch Furfurol-Abspaltung bestimmt, beträgt bis zu 8%, das macht zusammen schon 68%. Für das Lignin verblieben demnach höchstens 32%. Zieht man davon den Harz-Gehalt des Holzes und die Asche mit 1.5 und 0.5% ab, so verblieben 30% für das Lignin.

Da einstweilen keine Veranlassung besteht, die Brauchbarkeit der bisher angewendeten, und u. a. in dem von mir geleiteten Institut für Cellulose-Chemie seit mehr als 10 Jahren erprobten Methoden zur Bestimmung der Cellulose und des Lignins anzuzweifeln, so ergeben sich hier Widersprüche, deren Klärung im Interesse der Zellstoff- und Holz-Forschung notwendig erscheint.

¹³⁾ E. Schmidt, B. 56, 23 [1923]. ¹⁴⁾ B. 54, 1860 und 3241 [1921].

¹⁵⁾ B. 46, 2406 [1913].

¹⁶⁾ Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Gen.-Mittel 28, 184 [1914] und Papier-Ztg. 34, 461 [1910]; Heuser, Papierfabrikant 17, 564 [1919]; Klason bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 413.

¹⁷⁾ Dissertat., Danzig 1916.

Auch die Einführung des neuen Begriffes »Skelettsubstanz« scheint mir vom Standpunkt des Cellulose-Forschers nicht glücklich, da er kein chemisch einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch, etwa wie »Rohfaser« u. a. definiert. Nach dem Chlorierungsverfahren von Cross und Bevan¹⁸⁾, modifiziert von Heuser und Cassens¹⁹⁾, findet man auch eine noch pentosanhaltige Cellulose, diese wird auf meinen Vorschlag hin als »Roh-Cellulose« bezeichnet²⁰⁾. Dies ist aber nur ein Übergangsbegriff, denn man operiert bei der Diskussion von Analysen pflanzlicher Rohstoffe nur mit dem Begriff »Rein-Cellulose«, einem Wert, den man nach Abzug des in der Roh-Cellulose zu bestimmenden Pentosan-Gehaltes findet. Auch durch die Chlorierungsmethode von Cross und Bevan erhält man übrigens eine inkrusten-freie Cellulose. In diesem Zusammenhang vermißt man bei E. Schmidt auch eine Angabe, wie groß der Rein-Cellulose-Gehalt seiner Skelettsubstanz ist.

Was die Definition des Begriffes Lignin durch Schmidt anbelangt, so kann ich mich auch dem einstweilen noch nicht anschließen. Zwar hat Schmidt mehrfach festgestellt, daß die Kohlenhydrate durch das Chlordioxyd nicht angegriffen werden, somit müßten sie bei der Cellulose verbleiben, und das Lignin dürfte keine Beimengung davon erhalten. Dagegen sprechen die von Schmidt für die Skelettsubstanz und für das Lignin gefundenen Zahlen (siehe oben).

Noch weniger aber kann ich die Ansicht Schmidts über die Natur des Lignins gelten lassen, daß nämlich Polysaccharide an der Zusammensetzung des Lignins beteiligt sind. Schmidt glaubt, 68,8% Polysaccharide durch Zerlegen des bei der Chlordioxyd-Behandlung erhaltenen Lignins (mittels Alkohol-Extraktion) erhalten zu haben. Es fehlt indessen noch jeder analytische Beweis, daß es sich hier um Polysaccharide handelt. Aber auch wenn dieser Beweis, der in Aussicht gestellt wird, erbracht sein sollte, so blieben erhebliche Unklarheiten bestehen, denn es ist nicht einzusehen, warum das eigentliche Lignin (der nach Schmidt polysaccharid-freie Anteil = 31 %) die Hydrolyse des Polysaccharid-Anteils verhindern soll. Nach Willstätters Methode mit überkonzentrierter Salzsäure erhält man 28–30% Lignin. Man kann es durch mehrmalige Behandlung mit überkonzentrierter Salzsäure frei von Cellulose und anderen Kohlenhydraten gewinnen. Etwa dann noch zurückgehaltenes Pentosan kann man durch Auskochen mit verd. Salzsäure völlig entfernen²¹⁾. Würden nun etwa 60% dieses Lignins aus Kohlenhydraten bestehen, so hätten diese doch bei den vielen Untersuchungen, die man mit dem Lignin angestellt hat, bisher schon irgendwann einmal zum Vorschein kommen müssen.

Endlich kann man die analytisch eindeutige Abgrenzung für den Begriff Lignin ebensogut für die Willstättersche Methode in Anspruch nehmen, denn auch hier kommt eine scharfe Trennung in 2 Bestandteile zustande: in Kohlenhydrate, die bei der Behandlungsweise hydrolysiert werden, und in Lignin, das sich in seinem ganzen Verhalten von den Kohlenhydraten unterscheidet.

¹⁸⁾ Heuser und Sieber, Z. Ang. 26, 801 [1913].

¹⁹⁾ Heuser und Cassens, Papierfabrikant Nr. 28 a, S. 80 [1922].

²⁰⁾ Heuser, Lehrbuch der Cellulose-Chemie, Berlin 1921, S. 103.

²¹⁾ Heuser und Wenzel, Papierfabrikant 19, 1178 [1919].

So erscheint es mir zum mindesten verfrüht, wenn E. Schmidt schon jetzt der Meinung ist, daß es »dem Chlordioxyd vorbehalten war, das Lignin-Problem seines rätselhaften Charakters zu entkleiden«.

Was die Darstellung von inkrusten-freien Kohlenhydraten wie Xylan anbelangt, so ist diese nicht allein auf die Anwendung von Chlordioxyd beschränkt. Schmidt entfernt das Lignin aus Buchenholz durch Behandlung mit Chlordioxyd und extrahiert aus dem lignin-freien Holz das Xylan mittels Natronlauge. Wie Heuser und Mitarbeiter²²⁾ gezeigt haben, gelangt man ebenfalls und ohne Schwierigkeiten zu einem inkrusten-freien Xylan, wenn man von gebleichtem Stroh-Zellstoff ausgeht, einem Produkt, das nur noch aus Cellulose und Xylan besteht, somit der Skelettsubstanz Schmidts ähnlich ist. Aus dem alkalischen Auszug wird das Xylan nicht mit Alkohol, sondern nach dem Vorschlage von Salkowski mittels Fehlingscher Lösung abgeschieden. Heuser und Mitarbeiter haben diese Methode dann noch verbessert. Danach erhält man recht gute Ausbeuten an Xylan (E. Schmidt gibt keine Ausbeute an). Das so erhaltene Xylan ist frei von Inkrusten und auch sonst fast rein, wie die weitere Untersuchung dieses Produktes durch Furfurol-Abspaltung, Hydrolyse usw. ergab²³⁾. Die hier erwähnten Arbeiten gehen bereits auf die Zeit während des Krieges zurück.

Ich kann also die Auffassung E. Schmidts, wonach die Hemicellulosen und Pentosane erst durch die Anwendung seiner Chlordioxyd-Methode in weitestem Umfange erschlossen worden seien, und daß dadurch erst das Gebiet der Polysaccharide um eine gewaltige Zahl bisher nicht zugänglicher Naturstoffe bereichert worden sei, nicht teilen. Bei aller Bescheidenheit darf ich wenigstens einen Teil dieses Verdienstes, nämlich das Xylan besser als bisher der Untersuchung zugänglich gemacht zu haben, neben Salkowski für mich in Anspruch nehmen.

E. Heuser.

²²⁾ Heuser und Braden, J. pr. [2] 103, 69 [1921].

²³⁾ Heuser und Kürschner, J. pr. [2] 103, 74 [1921]; Heuser und Braden, J. pr. [2] 104, 259 [1922].
