

Stunden nach Zugabe des Alkalis	$\alpha_D$	Stunden nach Zugabe des Alkalis	$\alpha_D$
1	--3.33 <sup>0</sup>	71	--0.67 <sup>0</sup>
4	--3.17 <sup>0</sup>	78	--0.60 <sup>0</sup>
6	--2.91 <sup>0</sup>	100	--0.40 <sup>0</sup>
23	--1.92 <sup>0</sup>	143	--0.17 <sup>0</sup>
26	--1.79 <sup>0</sup>	151	--0.13 <sup>0</sup>
30	--1.65 <sup>0</sup>	167	--0.08 <sup>0</sup>
47	--1.14 <sup>0</sup>	191	--0.03 <sup>0</sup>
50	--1.05 <sup>0</sup>	216	--0.00 <sup>0</sup>
54	--0.98 <sup>0</sup>		

Nachdem die Racemisierung zum Abschluß gekommen war, wurde das Keton aus der alkohol. Lösung isoliert und seine Identität mit dem *racem.*  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton festgestellt.

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research für die ihnen gewährte Beihilfe ihren Dank aussprechen.

#### 41. Richard Falck und Walter Haag: Der Lignin- und der Cellulose-Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holz-bewohnende Fadenpilze.

[Aus d. Mykolog. Inst. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 12. November 1926.)

Über den Chemismus der Holz-Zersetzung durch die holz-zerstörenden Pilze, denen gegenüber die als Cellulose-Zersetzer bekannt gewordenen Bakterien in der Natur nur eine untergeordnete Bedeutung haben, ist bisher Sichereres nicht mitgeteilt worden. Hartig<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß das von holz-zerstörenden Pilzen angegriffene Holz Blaufärbung mit Chlorzink-Jod-Lösung zeigt, was auf freie Cellulose hindeutet. Hartig spricht den Pilzen Fermente zu, welche er für diese Erscheinung verantwortlich macht. Czapek<sup>2)</sup> glaubt in der Holzsubstanz eine äther-artige Verbindung zwischen der Cellulose und einem von ihm Hadromal benannten Körper nachgewiesen zu haben, welchen er als Träger der „Lignin-Reaktionen“ (z. B. mit Phloroglucin-Salzsäure) anspricht. Die holz-bewohnenden Pilze, insbesondere *Merulius lacrymans*, sollen ein Enzym, die Hadromase, besitzen, welche die äther-artige Verbindung aufspaltet und die Cellulose für weitere Umwandlungen freigibt, während das Hadromal mit Alkohol oder Benzol extrahierbar sei. Die Spaltung sei indessen nicht quantitativ, denn es könne auch hochgradig zersetztem Holze nicht alles Hadromal durch Extraktion entzogen werden. Ein zweites Enzym der Pilze, die Cytase, löse die freigemachte Cellulose auf.

<sup>1)</sup> R. Hartig, Über die sogen. Lignin-Reaktionen des Holzes. Ztschr. physiol. Chem. 27, 141 (1899) (zit. nach Czapek).

<sup>2)</sup> Czapek, Zur Biologie der holz-bewohnenden Pilze. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 1899, 166; ders., Biochemie der Pflanzen, Bd. I, S. 690ff., III. Aufl., Jena 1922, Verl. Gust. Fischer.

Was sonst noch über das Schicksal des Lignins und der Cellulose bei biologischen Zersetzungen zumeist nicht hinreichend definierter Art bekannt geworden ist, hat Walter Fuchs in Kapitel 10 seines soeben erschienenen Buches: „Die Chemie des Lignins“ (Berlin, Springer, 1926) zusammengestellt und als Resultat hervorgehoben, daß die Lignin-Komponente empfindlicher ist als die Cellulose, während bei den biologischen Prozessen allem Anschein nach das Gegenteil der Fall ist.

Der eine von uns hat nun bei seinen Arbeiten über den Hausschwamm und die holz-zerstörenden Pilze<sup>3)</sup> die durch die Fallsporenträgerpilze bewirkten Zersetzungen des Holzes nach ihren auf verschiedenartigen chemischen Veränderungen beruhenden Zersetzungs-Erscheinungen in zwei Hauptformen des Abbaues, die Destruktion und die Korrosion<sup>4)</sup>, unterschieden, die auch durch den zeitlichen Verlauf und die äußerlich dargebotenen Zersetzungsbilder in charakteristischer Weise voneinander abweichen.

Bei der Korrosion handelt es sich zumeist um parasitische Erreger, die das Holz des lebenden Baumes befallen und in verhältnismäßig langen Zeitfristen auch das härteste Kernholz nahezu restlos abbauen. Zu den Destruktionsfäulen gehören die durch Arten der Gattungen *Merulius*, *Coniophora*, *Poria*, *Lenzites* u. a. bewirkten Zersetzungen des technisch verwerteten Holzes, die in der Praxis als Hausschwamm, Trockenfäule und Lagerfäule bezeichnet werden. Die destruktive Zersetzung, die in verhältnismäßig kurzer Zeit beendet ist, bewirkt stets einen gewissen Substanzschwund, der in einer entsprechenden Volumverkleinerung der Zellen und der Holzmasse zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig tritt erst gelbe, dann dunkelbraune Verfärbung ein. Es bleibt eine kohleartige, gelb bis tief dunkelbraun gefärbte Restsubstanz mit glattem, glänzenden Bruch. Zugleich stellt sich vollständige Vermürbung ein, so daß man das destruierte Holz schließlich zwischen den Fingern zu Staub verreiben kann.

Demgegenüber findet bei der Korrosion in gewissen Stadien eine Aufhellung der Substanz statt, bis schließlich weiße, aus reiner Cellulose bestehende, faserige Zellgerüst-Reste von normaler Reißfestigkeit zurückbleiben, ohne daß Vermürbung und Gesamtschwund auftritt. Es bilden sich erst mikroskopisch, dann makroskopisch sichtbare Hohlräume in Gestalt von Linsen, Streifen und Kanälen usw., die sogenannten Korrosionen, welche dartun, daß an diesen Stellen die ganze Holzsubstanz gelöst und aufgezehrt wurde. Diese verschiedenartigen Zersetzungsbilder deuteten bereits darauf hin, daß bei der Destruktion die das Gerüst bildende Cellulose verbraucht wird, während im letzteren Falle zunächst das Lignin schwindet.

Die im Folgenden mitgeteilten analytischen Ergebnisse, gewonnen an korrosions- und destruktions-faulen Holz, sind geeignet, über den chemischen Verlauf der Holz-Zersetzung im wesentlichen Klarheit zu bringen.

#### Angewandte Holzproben:

1. Korrosion: Rotfäule, etwa 40-jährige Fichte. In Abständen von je einem Meter wurden Holzscheiben entnommen, die die verschiedenen Stadien vom gesunden Holz beginnend (A) in guter Abtrennung boten (B, C, D, E).

<sup>3)</sup> Vergl. Falck, Mykolog. Unters. u. Ber., II. Bd., S. 40 [1923]. — Die botanische Ergänzung zu dieser Abhandlung erscheint unter dem Titel: „Über korrosive und destruktive Holz-Zersetzung“ in den Ber. Dtsch. Botan. Ges.

<sup>4)</sup> Hauptsächlich veröffentlicht in den Heften 1, 2, 3, 6 und 7 der bei Gustav Fischer, Jena, seit 1913 erscheinenden Hausschwamm-Forschungen.

2. Destruktion: Merulius-fauler (echter Hausschwamm) Fichtenbalken. Drei Stadien des Befalles unterschieden und abgetrennt: M I, M II und M III.

#### Arbeits-Methoden:

Die Zerkleinerung der Holzarten außer D und E geschah in einer Ideal-Perplexmühle. Das Sieb hatte eine Lochweite von 1 mm. Die Proben D und E wurden, weil sie aus weichen, langfaserigen Stücken bestanden, in einer Gewürzmühle fein gemahlen.

Zur Cellulose-Bestimmung wurde die Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode nach E. Schmidt<sup>5)</sup> angewendet, doch wurden, um den Aufschluß etwas schneller zu vollenden, stärkere Lösungen benutzt<sup>6)</sup>. Zu dieser Konzentrations-Steigerung (genauere Angaben erfolgen in der ausführlichen Publikation) glaubten wir uns berechtigt, weil die so dargestellte Skelettsubstanz nicht weiter untersucht, sondern lediglich ihre Menge festgestellt werden sollte. Die niedrige Kupferzahl der Probe A beweist uns auch, daß die Qualität der Cellulose nicht gelitten hat. Die Ermittlung der Kupferzahlen der nach der Chlordioxyd-Methode dargestellten Cellulosen geschah auf titrimetrischem Wege. Es wurde die von Benesch<sup>7)</sup> verbesserte Adantische Methode angewandt und nur hinsichtlich des Filters und des Lösens des Kupferoxydul-Niederschlags, wie an anderer Stelle beschrieben, abgeändert.

Zur Lignin-Bestimmung wurde die von H. Urban<sup>8)</sup> beschriebene Methode verwendet.

Die Feuchtigkeit wurde in der Trocken-Pistole (evakuiert bei 78° über Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt. Zur Bestimmung der Fett-, Wachs- und Harz-Bestandteile wurde das feingemahlene, luft-trockne Holz im Soxhlet-Apparat 24 Stdn. mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol extrahiert und die Extrakte bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Pentosan-Gehalt wurde nach der Krüger-Tollens-Kröberschen<sup>9)</sup> Phloroglucin-Methode bestimmt.

#### Ergebnisse:

Die quantitative Analyse der verschiedenen Proben lieferte folgende Hauptmerkmale der verschiedenartigen Zersetzung:

I. Bei dem korrosionsfaulen (rotfaulen) Holz nimmt der Lignin-Gehalt (Gew.-%) mit fortschreitender Fäule stetig ab, während der Cellulose-Gehalt zunächst unverändert bleibt. Erst im letzten Stadium der Zersetzung ist auch die Cellulose stärker angegriffen worden (Kurve 1).

Rechnet man auf Gewichtsanteile pro Vol.-Einheit um, so findet man, daß der Cellulose-Gehalt erst im 4. Stadium bei D auf 62.5% des ursprünglichen Gehaltes gesunken ist und erst dann bei E rapide sinkt bis auf  $\frac{1}{4}$  des Anfangsgehaltes. Der Lignin-Gehalt hingegen sinkt stetig gleich von Anfang an, beträgt bei D nur noch 43% und bei E nur noch 18% des ursprünglichen Gehaltes (Kurve 2).

Bei der Korrosionsfäule wird also zunächst und auch in der Folge in erster Linie das Lignin, später gleichzeitig auch die Cellulose angegriffen und verbraucht. Wenn der größte Teil und schließlich alles Lignin verbraucht ist, bleibt ein erheblicher Teil der Cellulose noch bestehen.

II. Im Falle des destruktionsfaulen (merulius-faulen) Holzes sind die Unterschiede viel stärker ausgeprägt, aber in umgekehrtem Sinne. Die Cellulose verschwindet fast vollständig, während der Lignin-Gehalt

<sup>5)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1863 [1921].

<sup>6)</sup> vergl. E. Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1835 [1924].

<sup>7)</sup> E. Benesch, Chem.-Ztg. 48, 861 [1924].

<sup>8)</sup> H. Urban, Zur Kenntnis des Fichtenholzes, Cellulose-Chemie 1926, 73—78.

<sup>9)</sup> v. d. Haar, Anleitung zum Nachweis und zur Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, S. 63, Verlag Gebr. Borngräber, Berlin 1920.

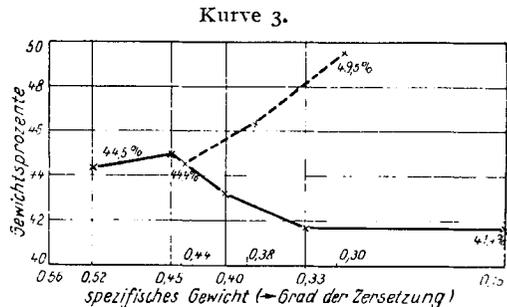
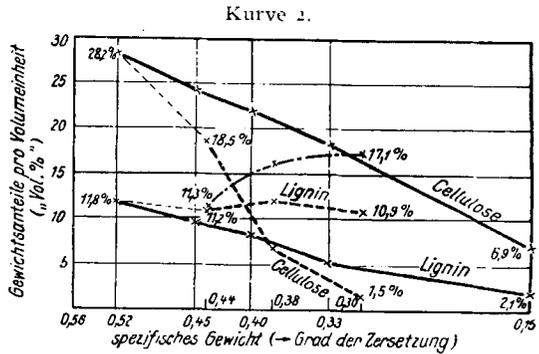
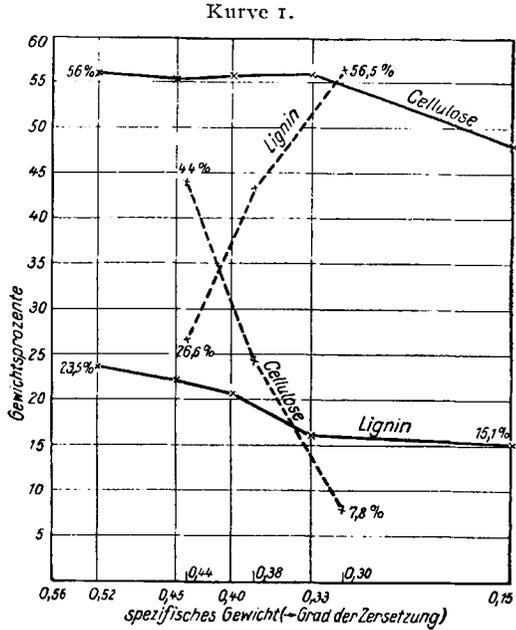
pro Vol.-Einheit überhaupt nicht abnimmt (Kurve 2). Das 3. Stadium MIII enthält gewichtsmäßig nur noch weniger als  $\frac{1}{6}$  des Cellulose-Gehaltes von MI (Gew.-%), während der Lignin-Gehalt auf mehr als das Doppelte gestiegen ist (Kurve 1).

Bei der Umrechnung auf Gewichtsteile pro Vol.-Einheit ist Folgendes zu beachten: Extrahiertes Holz hat ein geringeres spezifisches Gewicht, als nicht extrahiertes (wenn man z. B. von der Probe MIII 5 g extrahiertes Holz abwägt, nimmt man mehr Lignin als in 5 g Holz vom spez. Gew. 0,30 (nicht extrahiert) enthalten ist. Der hohe Gehalt an Extraktivstoffen bei den Proben MII und MIII fällt bei der Lignin-Bestimmung ins Gewicht, so daß man ihn in der Berechnung berücksichtigen muß.

Ferner ist der Total-Schwund des Holzes zu berücksichtigen, wenn man die Werte auf unverändertes (Ausgangs-) Holz bezogen angeben will. Dieser Schwund kann für MII mit 20%, für MIII mit 30% vom ursprünglichen Volumen angesetzt werden<sup>10)</sup>, für MI fällt er noch nicht ins Gewicht.

Im Kurvenbild 2 verläuft dann die Lignin-Linie für die Destruktion annähernd als eine Gerade und zeigt damit, daß das

<sup>10)</sup> Diese Zahlen wurden ermittelt, indem entsprechende Stücke der verschiedenen Stadien und vom gesunden Teil des Balkens nach Breite und Höhe ausgemessen wurden. Der Längsschwund ließ sich so naturgemäß nicht feststellen. Es zeigte sich jedoch an anderen Balken, daß der Längsschwund rund  $\frac{1}{4}$  des Breiten- und Höhenschwundes beträgt. Danach wurde der Volumverlust berechnet.



----- Destruktion      ——— Korrosion  
 - - - - - Destruktion: Lignin-, Vol.-%  
 nicht umgerechnet (vergl. S. 229).

Lignin unverändert bleibt (während sich bei Nicht-berücksichtigung der eben genannten Faktoren ein scheinbarer Anstieg des Lignin-Gehaltes auch mit Bezug auf das Volumen ergibt [strichpunktiierte Linie in Kurve 2]).

Der Cellulose-Gehalt pro Vol.-Einheit sinkt bei MIII (Kurve 2) auf ca. 8% des Gehaltes von MI und ungefähr auf 5% eines entsprechenden gesunden Holzes (Tannen- oder Kiefernholz).

Bei der Destruktion wird also nicht nur anfangs, sondern bis zum letzten Stadium nur die Cellulose angegriffen und verbraucht, während das Lignin quantitativ erhalten bleibt.

III. In dem Kohlenstoff-Gehalt der verschiedenen Proben spiegeln sich die eben geschilderten Verhältnisse wieder (Kurve 3). Bei dem rotfaulen Holz sinken die Gewichtsprozent an Kohlenstoff. Es muß also zum mindesten gleichviel Lignin wie Cellulose verschwinden, da der Gehalt an anderen Stoffen, wie Asche und Extraktivstoffe, steigt. Der Kohlenstoff-Gehalt des Merulius-Holzes dagegen steigt mit der Zersetzung, und das ist nur dann möglich, wenn der Lignin-Gehalt steigt, d. h. die Cellulose verschwindet<sup>11)</sup>.

(Die Vol.-%-Kurve des Kohlenstoff-Gehaltes sinkt natürlich immer, einerlei ob Lignin oder Cellulose verschwindet.)

IV. Der Pentosan-Gehalt sinkt in beiden Reihen stetig. In Bezug auf den Pentosan-Verbrauch bestehen also bei Korrosion und Destruktion keine Unterschiede.

V. Bei der qualitativen Prüfung der aus den verschiedenen Proben dargestellten Cellulose oder vielmehr „Skelettsubstanz“ (= Cellulose + daran gekuppelte Polysaccharide)<sup>12)</sup> beschränkten wir uns auf die Bestimmung der Kupferzahl. Die Kupferzahlen sind in den beiden Reihen deutlich verschieden, und zwar beweisen die hohen Werte bei der Merulius-Reihe erneut, daß die Cellulose hier einem bedeutend stärkeren und weitgehenderen Abbau durch den Pilz anheimgefallen ist, als in der Rotfäule-Reihe. Die Kupferzahlen sind verhältnismäßig niedrig, man kann Oxy-cellulose-Präparate von der Kupferzahl 40<sup>13)</sup> herstellen.

Es handelt sich also in den vorliegenden Proben um nicht stark oxy-cellulose-haltige Präparate. Der Pilz reichert die Oxy-cellulose oder ähnliche Abbauprodukte nicht stark an, sondern baut sie jedenfalls schnell weiter ab.

VI. Die erhöhte Kupferzahl der Merulius-Cellulose beweist ferner, daß der Pilz zunächst unlösliche Abbauprodukte bildet, die reduzierende Eigenschaften zeigen; wahrscheinlich kommt hier hauptsächlich Oxy-cellulose in Frage. Daß dann lösliche Abbauprodukte entstehen, zeigen die Extraktzahlen. Die saure Reaktion der wäßrigen Auszüge von merulius-faulen oder anderem destruktions-faulen Holz beweist ferner, daß organische Säuren gebildet werden. Daß die Umsetzungen hier, bei der Destruktion, ähnlich verlaufen, wie bei den meisten Schimmelpilzen (am besten untersucht bei *Aspergillus niger*), zeigt der Umstand, daß der eine von uns ähnliche Ausbeuten an Oxalsäure beim Abbau von Holz, Cellulose und Stärke durch Hausschwamm-Arten erhalten hat, wie beim entsprechenden Abbau

<sup>11)</sup> Cellulose = 44.43 % C und 6.22 % H, Lignin = 64.9 % C und 6.0 % H. Man könnte demnach schon allein durch Elementaranalyse die Art der Zersetzung bestimmen.

<sup>12)</sup> vergl. die Abhandlungen von E. Schmidt.

<sup>13)</sup> Heuser, Cellulose-Chemie, S. 87.

von Stärke durch *Aspergillus niger* und andere Schimmelpilze, worüber das Nähere noch berichtet werden soll.

VII. Die wäßrigen Auszüge der Proben B und C des korrosions-faulen Holzes verhalten sich nicht anders, als die Auszüge aus gesundem Holz. Sie sind hellfarbig, neutral, enthalten Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz höchstens in Spuren und keinen vermehrten Extraktgehalt. Erst die stark zersetzte Probe D gibt eine dunkelbraun gefärbte Lösung, die Fehling reduziert und erhöhten Gehalt an wasser-löslichen Extraktstoffen aufweist. Die letztgenannte Veränderung ist vielleicht auf nebenläufige Prozesse zurückzuführen, die in dem stark zersetzten Holz leicht hinzutreten. Wir sehen das auch an dem verhältnismäßig etwas zu starken Abfall des Cellulose-Gehaltes der Proben D und E.

Im destruktions-faulen Holz ist der Extraktgehalt dagegen schon in den ersten Stadien wesentlich erhöht und erreicht hier oder im 2. Stadium das Maximum; die wäßrigen Auszüge sind dunkelbraun gefärbt, reagieren sauer und wirken stark reduzierend auf Fehlingsche Lösung. Im 3. Stadium ist ein erheblicher Teil des Extraktes geschwunden, vermutlich von den Pilzfäden aufgebraucht.

Destruktions-fauls Holz unterliegt wegen dieses Gehaltes an löslichen Nährstoffen auch in hohem Grade der Schimmelbildung, während korrosions-fauls Holz sich, abgesehen von den letzten Stadien, nicht anders verhält, wie entsprechendes gesundes Holz.

VIII. Die in Alkohol-Benzol löslichen Bestandteile nehmen bei der Korrosions-fäule etwas ab (nur bei D zeigte sich eine Zunahme) und sind hiernach durch die Korrosion wenigstens teilweise abbaufähig. Bei der Destruktion nehmen sie hingegen deutlich zu, was auf eine Entstehung und Anreicherung auch solcher Abbauprodukte des Cellulose-Komplexes schließen läßt, die im Alkohol-Benzol-Gemisch löslich sind.

IX. Die Holzprobe MIII besteht nach Entfernung der Feuchtigkeit und der Extraktivstoffe zum weitaus größten Teil aus Lignin; 75% gehen bei schwachem Erwärmen mit  $n/1$ -NaOH in Lösung. Vielleicht ist dieses auf biologischem Wege, also auf viel schonendere Art und Weise erhaltene Lignin ein geeigneteres Ausgangsmaterial als das nach Willstätter und Zechmeister hergestellte. Dann könnte man auf diesem Wege das bisher noch sehr unklare Lignin-Problem erfolgreicher in Angriff nehmen<sup>14)</sup>.

Da wir das Lignin bei der Destruktion quantitativ zurückbehalten, nachdem das Holz bereits mit Alkohol-Benzol extrahiert ist, kann das von Czapek als Träger der Lignin-Reaktion bezeichnete, im Alkohol-Benzol-Extrakt befindliche Hadromal mit dem Lignin bzw. mit der inkrustierenden Substanz nicht identisch sein.

Der Umstand, daß die Extraktstoffe die bekannte Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion geben, spricht dafür, daß diese Reaktion nicht ein spezifisches Reagens für die Lignin-Bestandteile des Holzes allein darstellt und jedenfalls zur Charakterisierung dessen, was Czapek unter Hadromal versteht, nicht verwendbar ist.

X. Die Erreger der Destruktions-fäulen besitzen nach dem Gesagten Fermente, die lediglich Cellulose zu lösen und sie gleichzeitig aus dem Verbande mit dem Lignin zu befreien vermögen. Die Korrosions-fäule erregenden Fadenpilze verfügen demgegenüber über Fermentgruppen, welche Lignin zu lösen und gleichzeitig aus dem Verbande mit der Cellulose zu befreien vermögen. Sie verfügen aber gleichzeitig über ein Cellulose lösendes Ferment,

<sup>14)</sup> vergl. Th. Lieser, Zur Kenntnis des Lignins, Cellulose-Chemie 1926, Nr. 11.

das jedoch nicht imstande ist, die Cellulose aus dem Lignin-Verbande zu lösen und daher erst wirksam ist, wenn die Lignin-Fermente bereits in Tätigkeit getreten waren.

Korrosion: Zersetzung des Fichtenholzes durch die Rotfäule (Polyporus annosus).

Stadium d. Zers.	A gesund		B schwach angegriffen		C deutlich angegriffen		D stark zersetzt		E sehr stark zersetzt	
	Gew.-%	Vol.-% <sup>15)</sup>	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
Spez. Gewicht . . . . .	0.52		0.45		0.40		0.33		0.15	
Feuchtigkeit . . . . .	10.8		10.8		11.0		10.9		11.1	
Aschen-Gehalt . . . . .	0.50		0.74		1.11		2.50		2.03	
Extraktivstoffe <sup>16)</sup> . . . . .	3.1	1.7	4.0	1.8	2.1	0.8	3.7	1.2	4.7	0.7
Pentosan-Gehalt . . . . .	8.9	4.6	9.1	4.1	8.2	3.3	7.0	2.3	6.0	0.9
Lignin . . . . .	23.55	11.80	22.18	9.63	20.50	8.04	16.08	5.12	15.10	2.17
Cellulose . . . . .	56.0	28.20	55.20	24.00	55.60	21.80	56.00	17.82	48.20	6.90
Kupferzahl der Cellulose . . . . .	0.95						2.52		2.94	
NaOH-löslich . . . . .	16.1				20.5				20.8	
C . . . . .	44.51	23.15	44.93	20.22	43.01	17.20	41.42	13.07	41.40	6.21
II . . . . .	6.76		6.71		6.57		6.72		6.70	
Feuchtigk. + Asche + Extr. + Cellulose										
+ Lignin . . . . .	93.95		92.92		90.31		89.18		81.13	

Destruktion: Zersetzung des Fichtenholzes durch den echten Hausschwamm (Merulius domesticus).

Stadium d. Zersetzung	I. Stadium		II. Stadium		III. Stadium	
	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
Spez. Gewicht . . . . .	0.44		0.38		0.30	
Feuchtigkeit . . . . .	13.4		13.5		10.9	
Aschen-Gehalt . . . . .	0.63		1.41		1.15	
Extraktivstoffe <sup>16)</sup> . . . . .	7.5	3.3	12.8	4.8	18.8	5.6
Pentosan-Gehalt . . . . .	7.3	3.2	7.9	3.0	5.8	1.7
Lignin . . . . .	24.60	11.20	42.98	12.00	56.58	10.90
Cellulose . . . . .	44.00	18.50	24.60	6.90	7.80	1.50
Kupferzahl der Cellulose . . . . .	6.93		8.62		—	
NaOH-löslich . . . . .	43.4		—		74.98	
C . . . . .	44.40	19.36	46.25	17.6	49.50	14.9
II . . . . .	6.17		6.42		5.73	
Feuchtigk. + Asche + Extr. + Cellulose + Lignin . . . . .	90.13		95.32		95.13	

<sup>15)</sup> Vol.-%-Gewichtsanteile pro Vol.-Einheit (hier 100 ccu).

<sup>16)</sup> alkohol-benzol-lösliche.

Der Lösungsprozeß beider Fermentgruppen schließt hier eine Rückführung in lösliche Kohlehydrate in sich ein, die erst als solche von der Pilzhyphe aufgenommen werden können. Daher kann man alle diese holz-zerstörenden Pilze auf Zucker-Lösungen leicht kultivieren und zur üppigsten Entwicklung bringen.

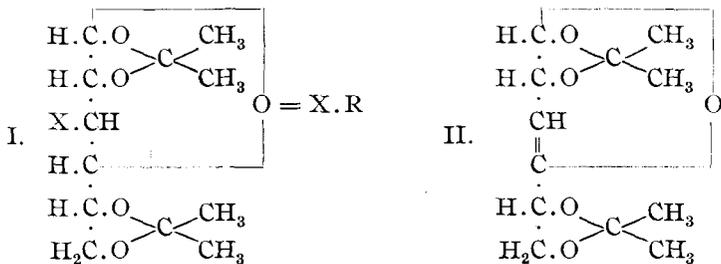
Wenn nun die Cellulose als derjenige Naturstoff der aliphatischen Reihe betrachtet werden darf, der biologischen Einflüssen gegenüber die größte Resistenz aufweist und dem Lignin dieselbe Stellung in der aromatischen Reihe zukommt, so zeigen die im Vorstehenden niedergelegten Ergebnisse, daß sich unter den Organismen solche spezialisiert haben, die imstande sind, nur den einen — die Cellulose — oder aber beide Stoffe zur Auflösung und zum Abbau zu bringen<sup>17)</sup>.

#### 42. Karl Freudenberg und Anton Wolf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, X.<sup>1)</sup>: 3-Thio-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1926.)

Aus Diaceton-glucose (I; X = OH) konnte in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> auf dem Wege über den Toluol-*p*-sulfonsäure-ester mittels Hydrazins neben anderen Produkten eine ungesättigte Verbindung (II) gewonnen werden; um dieses nur spärlich auftretende Produkt leichter zugänglich zu machen, versuchten wir, der Diaceton-glucose nach dem Verfahren von L. Tschugajeff<sup>3)</sup> Wasser zu entziehen. Zu dem Zweck wurde das Xanthogenat (I; X = O.CS.S.Na) und aus diesem der Methylester (X = O.CS.S.CH<sub>3</sub>) hergestellt. Dieser sollte beim Erhitzen in Kohlenoxy-sulfid, Methylmercaptan und die gewünschte ungesättigte Verbindung zerfallen; aber die Reaktion nahm einen unerwarteten Verlauf. Es entstand eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung, die mit Ammoniak in Methylmercaptan, Harnstoff und ein Derivat der Diaceton-glucose zerfiel, das als die Diaceton-Verbindung der 3-Thio-glucose (I; X = SH) anzusprechen ist. Die Umlagerung war somit nach folgendem Schema vor sich gegangen, in welchem R den Rest der Diaceton-glucose bedeutet: R.O.CS.S.CH<sub>3</sub> → R.S.CO.S.CH<sub>3</sub>.



<sup>17)</sup> Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt in den „Hauschwamm-Forschungen“ (Verlag Gustav Fischer, Jena).

<sup>1)</sup> IX.: B. 59, 836 [1926].    <sup>2)</sup> mit F. Brauns, B. 55, 3233 [1922].

<sup>3)</sup> B. 32, 3332 [1899].