

99. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, VIII.: Untersuchung des Nahrungssaftes der Fichte.

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Der Nahrungssaft der Fichte wurde nach der Methode von Tiemann dargestellt. Er wurde mittels Glasscherben von dem frisch geschlagenen und von den Borken befreiten Stamm abgeschabt. Diese allerdings etwas primitive Methode konnte ich aber nicht durch eine bessere ersetzen. Es zeigte sich, daß hier in der Gegend von Stockholm sich dieser Nahrungssaft in reichlicher Menge in den Monaten Juni und Juli findet. Die Rinde löst sich zwar viel eher von dem Stamm, aber die Saftmenge ist doch gering, und von Anfang August nimmt sie wieder ab.

Der Saft reagiert schwach sauer und hat etwa 10% Trockengehalt. Er besitzt einen angenehmen Geruch nach frisch gebackenem Roggenbrot. Der Saft enthält wenig koagulierbares Eiweiß, aber der Gehalt an Peptonen und Amino-säuren ist bedeutend. Der Stickstoff-Gehalt von dem Trockengewicht ist sehr wechselnd, von 0.3—0.8%. Der Saft verdirbt daher rasch beim Stehen. Zur Darstellung wird das Abschabsel mit seinem gleichen Gewicht siedend heißem Wasser verdünnt. Nach Stehen über Nacht wird der Saft durch ein leinenes Tuch ausgepreßt, durch Papier filtriert und im Wasserbade zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Wenn der Coniferin-Gehalt erheblich ist, gesteht das Ganze allmählich zu einer halbfesten Masse, die so haltbar ist. Wenn es nicht nötig ist, das Coniferin selbst darzustellen, kann es vorteilhaft sein, das frische Abschabsel dünn ausgebreitet in freier Luft zu trocknen. Das Abschabsel wird dadurch lange Zeit vollständig haltbar, und der Saft kann leicht daraus in genannter Weise erhalten werden. Es mag aber bemerkt werden, daß der in dieser Weise erhaltene Saft Lignin-Reaktionen gibt, was bei dem frischen Saft nicht der Fall ist.

Das Trockengewicht des Saftes besteht größtenteils aus Zucker, von welchem auch der süße Geschmack herrührt.

Nach dem Reduktionswert mit Fehlingscher Lösung enthielt der Saft in einem gewissen Fall 36% Zucker und nach der Invertierung 60% vom Trockengewicht. Wahrscheinlich enthält der Saft nicht unbedeutende Mengen von Rohrzucker, denn bei der alkohol. Gärung des nicht invertierten Saftes, die leicht vonstatten geht, wird mehr Alkohol erhalten, als dem Reduktionswert entspricht. Besondere Versuche darüber habe ich jedoch für meinen Zweck nicht als nötig befunden. Die Pentose des Saftes ist hauptsächlich Xylose. Ich kann daher die Angaben von Hägglund¹⁾ bestätigen, daß das Holz der Fichte wenig oder keine Arabinose enthält.

Das Lignin im Holz kann bekanntlich erhalten werden durch Behandlung von diesem in feinzerteilter Form mit Schwefelsäure von etwa 66% H₂SO₄ oder höchstkonzentrierter Salzsäure, wobei das Lignin im wesentlichen in unverändertem Zustande ungelöst bleibt.

Wenn nun Lignin im Saft vorhanden ist, muß dies in gelöster Form sein. Um es zu bestimmen, wurde der Saft im Wasserbade zur Trockne eingedampft, wonach der Inhalt mit Schwefelsäure von der angegebenen Stärke geschüttelt wurde, bis alles scheinbar gelöst war; hiernach gestand das Ganze innerhalb von 12 Std. Nach Verdünnen mit Wasser wurde in

¹⁾ Holzchemie 1928, S. 73.

einem sog. Alundum-Tiegel filtriert. Das Lignin bleibt dabei zurück und kann mit Wasser ausgewaschen werden. Der Tiegel samt Inhalt wurde dann mit *n*-HCl in einem Wägegglas mit aufgelegtem Deckel 12 Stdn. im Dampfschrank erhitzt. Dabei wird alle noch am Lignin festsitzende Schwefelsäure abgespalten und kann leicht vollständig entfernt werden. Das Trocknen geschah bei etwa 70°. Bei dieser Temperatur wird das Lignin von der Luft nicht angegriffen, und es verliert auch bei höherer Temperatur kein Wasser. Das Lignin ist sehr hygroskopisch, weshalb der Tiegel samt Inhalt in einem mit einem Kautschuk-Stopfen versehenen Wägegglas abgekühlt und gewogen werden muß. Schließlich wird das Lignin verbrannt und der Tiegel im selben Gefäß gewogen.

Die gefundene Menge des Lignins in einem gegebenen Fall war 14% vom Trockengewicht. Ich werde dieses Lignin Proto-lignin nennen. Da das Verhalten zu Schwefelsäure von angegebener Stärke dasselbe wie das des Lignins im Holz ist, muß es dieselbe Äthylengruppe enthalten.

Da nun der Saft Coniferin enthält und der Coniferylalkohol in diesem sehr empfindlich auch gegen stark verdünnte Mineralsäuren ist, muß das ausgesonderte Lignin teilweise von dem Coniferin im Saft herühren. Schon durch 0.2-*n*. Salzsäure wird das Coniferin invertiert und der Coniferylalkohol bei 12-stdg. Erhitzen im Dampfschrank verharzt.

Wie im Folgenden näher angegeben wird, ist das Proto-lignin wahrscheinlich ein intermediäres Produkt zwischen Pentosen und Coniferylalkohol.

Das Glucosid Coniferin im Saft ist besonders bekannt geworden durch die Untersuchungen von Tiemann²⁾. Bei seinem Versuch, das Glucosid mit Mineralsäuren zu spalten, ging der aromatische Bestandteil äußerst leicht in ein unlösliches Harz über, dessen Zusammensetzung später von mir³⁾ näher untersucht wurde. Es enthielt noch Zucker, etwa 10%. Ich benutzte dabei eine 0.2-*n*. Salzsäure. Die Verbindung enthielt 64.50% C und 6.51% H. Im wesentlichen ist sie offenbar ein Glucosid von einem trimeren Coniferylalkohol, das 61.54% C und 6.55% H erfordert.

Ganz anders verlief die Reaktion von Tiemann bei Gegenwart von Emulsin. Hierbei wurde der freie Coniferylalkohol erhalten, dessen Konstitution festgestellt wurde. Wie ich früher zu zeigen versucht habe, ist die Konstitution des Coniferylalkohols in der Tat von fundamentaler Bedeutung für die ganze Chemie des Lignins. Von besonderem Interesse für die damalige Zeit war, daß das Vanillin aus dem Glucosid dargestellt werden konnte. Das durch Oxydation des Glucosids mit Chromsäure in der Kälte erhaltene Gluco-vanillin konnte in der gewöhnlichen Weise mit Mineralsäuren in Vanillin und Zucker gespalten werden.

Meine Versuche lehrten, daß die Menge des Coniferins im Saft in verschiedenen Jahrgängen ungleich groß ist. So konnte im Jahre 1927 überhaupt kein krystallisiertes Coniferin aus dem Saft erhalten werden. Besser wurde es in diesem Jahre. Zu dem Versuch muß frisch abgeschabtes Material benutzt werden.

Das krystallisierte Coniferin kann in der Regel nicht direkt von der Mutterlauge abgesaugt werden, sondern die Masse muß erst durch vorsichtigen Zusatz von Wasser leichtflüssiger gemacht werden, wonach die Mutterlauge dann gut abgesaugt und das Coniferin ausgewaschen werden

²⁾ B. 7, 609 (1874).

³⁾ B. 56, 300 (1925).

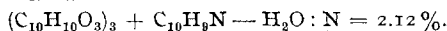
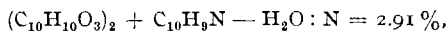
kann. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wird es leicht in charakteristischen, silberglänzenden, feinen Nadeln erhalten.

Bei der Spaltung des Glucosids mit Emulsin wurde genau nach den Vorschriften von Tiemann verfahren. Wie zu erwarten, war am Ende des Versuchs ein Teil des Coniferins, etwa 20%, noch ungespalten.

Weder das Coniferin selbst, noch der Coniferylalkohol geben die Lignin-Reaktionen. Es zeigt sich jedoch, daß der freie Coniferylalkohol in bedeutendem Grade autoxydabel ist. Seine Lösungen geben nach kurzer Zeit deutliche Lignin-Reaktionen. Allmählich werden diese stärker. Bei Ausführung dieser Reaktion tröpfelt man zweckmäßig einige Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier. Bei Zusatz des Reagenses zu dem eingetrockneten Papier treten die Lignin-Reaktionen genau so hervor, wie auf holz-haltigem Papier.

Läßt man die mit Emulsin gespaltene und mit platinmohr-haltigem Asbest versehene Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht die Oxydation so weit, daß sie unter Zuhilfenahme von Mikromethoden analytisch verfolgt werden kann.

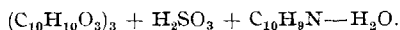
Mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid wurde eine gelbe Fällung erhalten. Diese wurde bei 100° im Vakuum getrocknet und gab dann bei der Analyse 2.60% N.



Die Fällung enthielt mithin ein Gemisch von dimeren und trimeren Formen. Der Coniferylaldehyd geht somit von selbst in polymere Formen über.

Auch mittels Emulsins aus Coniferin dargestellter Coniferylalkohol ist nach älteren Untersuchungen von mir nicht beständig. Nachdem das Präparat jahrelang gestanden hatte, konnten daraus mit Benzol zwei verschiedene Körper erhalten werden, der eine mit dem Mol.-Gew. 328, der andere mit dem Mol.-Gew. 532. Wahrscheinlich war der Alkohol in Coniferylaldehyd übergegangen, was auch die Analyse bestätigte. Das Verhalten gegen Naphthylamin wurde aber damals nicht geprüft.

Die in der oben geschilderten Weise durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydierte Lösung des freien Coniferylalkohols wurde mit SO_2 gesättigt und dann im Dampfschrank 12 Stdn. erhitzt. Nach dem Einengen und dem Entfernen von gebildeter Schwefelsäure wurde mit Naphthylamin-Hydrochlorid ein Niederschlag erhalten, dessen Eigenschaften genau die gleichen waren, wie die des direkt aus der Sulfite-Abfallauge erhaltenen Salzes.

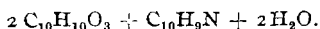


Ber. S 4.32, N 1.89. Gef. S 4.20, N 1.72.

Das Coniferin selbst ist in fester Form nicht autoxydabel. Wie erwähnt, gibt auch der frische Fichtensaft keine Lignin-Reaktionen. Wird aber die abgeschabte Substanz erst bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet und dann der Saft mit heißem Wasser ausgezogen, so gibt die Lösung kräftige Lignin-Reaktionen. Dieses kann wohl nicht gut anders gedeutet werden als so, daß das Coniferin im Saft in ein Glucosid aus Coniferylaldehyd und Zucker übergeht.

¹⁾ B. 56, 455 [1923].

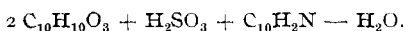
Die Schwierigkeit der Untersuchung des Saftes mit Naphthylamin-Hydrochlorid liegt darin, daß der bedeutende Niederschlag, welcher das Salz in dem Saft hervorruft, größtenteils aus freiem Naphthylamin besteht. Die stickstoff-haltigen Substanzen nehmen zwar Salzsäure auf, sind aber größtenteils nicht imstande, das Naphthylamin zu binden. Es entstehen daher heterogene Niederschläge, die für eine nähere Untersuchung nicht brauchbar sind. Hält man den Saft von Anfang an durch Zusatz von Salzsäure stark sauer, so bekommt man keine Fällung. Wird der Niederschlag, welchen das Naphthylamin-Salz in dem Saft hervorruft, abfiltriert, so setzt sich allmählich aus dem Filtrat eine gelbe, äußerst feinkörnige Fällung ab. Diese, gereinigt und über P_2O_5 getrocknet, hat einen Schmelzpunkt von 228° . Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Ber. C 67.29, H 6.17, N 2.62, CH_3O 11.5. Gef. C 67.47, H 5.98, N 2.79, CH_3O 10.3.

Offenbar liegt hier ein Anil von einem Proto-lignin vor.

Daß das Proto-lignin in Coniferylaldehyd bzw. in polymere Formen desselben übergehen kann, läßt sich beobachten, wenn der Saft mit SO_2 gesättigt und die Lösung dann 12 Stdn. im Dampfschrank erhitzt wird. Nach dem Abdunsten der Schwefligsäure wird auf Zusatz von etwas Salzsäure mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid eine gelbe Fällung erhalten, die in jeder Beziehung derjenigen gleicht, die aus der Sulfit-Abfallauge erhalten werden kann.



Ber. C 63.94, H 5.16, S 5.69. Gef. C 63.23, 63.71, H 5.32, 5.14, S 5.56, 5.80.

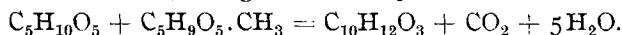
Aus den hier angegebenen Tatsachen geht hervor, daß Coniferylalkohol, wie er aus Coniferin mittels Emulsins erhalten werden kann, sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu einer trimeren Form des Coniferylaldehyds oxydiert, die identisch ist mit dem Lignin des Holzes. Im Nahrungssaft der Fichte findet sich ein Proto-lignin, das sich mit Schwefligsäure verbindet und mit Naphthylamin kondensiert und durch Verlust von Wasser in polymere Formen des Coniferylaldehyds übergeht. Das Proto-lignin kann auch direkt Wasser verlieren und in Coniferylalkohol übergehen, der in dem Coniferin des Saftes zutage tritt.

Aus den Formeln für Coniferylalkohol und Lignin habe ich gefolgert, daß beide aus Pentosen entstehen müssen. Im Lignin finden sich nun aber immer Methoxyl-Komplexe, und es fragt sich, wie diese beim Übergang von Zucker in Lignin zustande kommen?

Nimmt man mit Baeyer an, daß die primäre Reaktion bei der Kohlenhydrat-Bildung das Entstehen von Formaldehyd ist: $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$, so müssen die Kohlenhydrate unter den Einfluß von Formaldehyd, und zwar unter Mitwirkung von belichtetem Chlorophyll, kommen, denn dieses ist sowohl für die Kohlenhydrat-Bildung, als auch für die Entstehung von Lignin notwendig.

Nun weiß man aber, daß Formaldehyd unter Umständen in Methylalkohol und Ameisensäure übergehen kann: $2 CH_2O + H_2O = CH_3.OH + HO.CO.H$, und die Ameisensäure dann ihrerseits in Formaldehyd, Kohlenensäure und Wasser: $2 HO.CO.H = CH_2O + CO_2 + H_2O$. Damit wären aber die Bedingungen für die Methylierung eines Kohlenhydrates gegeben.

Die Formel für die Bildung des Coniferylalkohols wäre dann:



In Wirklichkeit wird primär ein Teil des Wassers vom Coniferylalkohol konstitutionell zu einem Proto-lignin gebunden, das in dem Nahrungssaft vorhanden ist.

Man kann sich zwar näher veranschaulichen, wie diese Reaktion vor sich geht, ein solches Formelbild muß aber viel Subjektives einschließen und kann daher nur wenig Wert haben.

Schließlich mag noch bemerkt werden, daß alle Wahrscheinlichkeit darauf deutet, daß nicht nur der Coniferylalkohol mit Zucker zu Coniferin verbunden ist, sondern daß auch das Lignin selbst sich in Holz als Glucosid findet. Der vergärbare Zucker in der Sulfite-Abfallauge sollte nach dieser Auffassung größtenteils von diesen Lignin-glucosiden stammen.

Stockholm, 21. Dezember 1928.

Nachtrag bei der Korrektur.

Im Februar-Heft dieser „Berichte“ wird von H. Pauly und K. Feuerstein⁶⁾ über Verbesserungen in der Darstellung von Coniferylaldehyd berichtet. Sie haben dabei gefunden, daß das von mir synthetisch aus Vanillin dargestellte Naphthylamin-Salz der Coniferylhydrosulfonsäure in Wirklichkeit das hydrosulfonsaure Salz eines kondensierten Acetaldehyds ist; denn sie konnten aus Acetaldehyd allein ein Produkt darstellen, das sich mit Schwefligsäure verband und ein Naphthylamin-Salz gab, das sonderbarerweise dieselben physikalischen Eigenschaften und auch fast dieselbe prozentische Zusammensetzung hatte wie das meinige.

Nun kann aber ein Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd allein kein Methoxyl enthalten. Der Methoxylgehalt meines Salzes ist somit eine *Crux questionis*. Da ich noch im Besitz von nahezu einem Gramm meines Salzes war, konnte die Frage leicht erledigt werden. Mein Präparat enthielt 6.3% CH_3O , während der berechnete Gehalt 7.7% ist. Das Salz war somit zweifellos mit dem Paulyschen Salz verunreinigt. Das rückständige Salz wurde nun mit dem von mir angegebenen Reinigungsmittel, einem kalten Gemisch von Methylalkohol und Äther, wiederholt durchgearbeitet. Der Methoxylgehalt war nun bis auf 7.1% gestiegen. Das Salz war zwar noch nicht ganz rein, aber der Weg zur Darstellung der reinen Verbindung war gegeben.

Wie ich früher dargetan habe⁷⁾, gibt es zwei verschiedene Coniferylaldehyde. Der eine ist labil und verbindet sich mit schwefliger Säure (der meinige), der andere ist stabil und verbindet sich nicht mit schwefliger Säure (derjenige von Pauly). Nur der labile Aldehyd findet sich in der lebenden Natur. Die Fehler, die ich nach Pauly bei der Darstellung von Coniferylaldehyd begangen haben soll, waren aber notwendig, um den aktiven Coniferylaldehyd zu erhalten. Es hat mich in der Tat viel Mühe gekostet, diesen Weg zu finden.

⁶⁾ B. 62, 297 [1929].

⁷⁾ B. 56, 306 [1923].