

Für die Konstitution des Esters ist der Verlauf der Verseifung bezeichnend: 13.2 g waren erst nach 34-stdg. Kochen mit Salzsäure 1:1 vollständig verseift und lieferten dabei 5.0 g (83%) β -Methyl-tricarballylsäure (IV), Schmp. 164—165°.

4) Δ^{β} -Ester, in Äther, bei -15° : Die Addition dauerte $1\frac{1}{2}$ Stdn.; Ausbeute an Kondensationsprodukt 61% d. Th.; Sdp.₇ 223—224°, $n_D^{20} = 1.4450$. 4.4 g erforderten 5 Stdn. zur völligen Verseifung; nach dem Abdampfen erhielt man 1.45 g (75%) Säure, die nach 1-maligem Umkrystallisieren (0.8 g) den richtigen Schmelzpunkt der Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (119.5—121°) zeigte. Das Anlagerungsprodukt war also der Butan-pentacarbonsäure-ester VII.

5) Gleichgewichts-Ester, in Äther, bei -15° : Die Addition dauerte 5 Stdn. Das Kondensationsprodukt zeigte nach 2-maliger Destillation den Sdp. 225—228°/8 mm. Ausbeute 55% d. Th. $n_D^{20} = 1.4464$. 8.5 g ergaben nach der 22 Stdn. dauernden Verseifung 3.5 g (100%) Rohprodukt vom Schmp. 96—145°. Durch Umlösen aus 20-proz. Salzsäure wurden erhalten: I) 2.2 g Mischfraktion vom Schmp. 117—141°, II) 0.5 g Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII), Schmp. 120—122°. Ein Gemisch von gleichen Teilen IV und VIII zeigte den Schmp. 116—140°.

6) Gleichgewichts-Ester, in Benzol, bei 80° : Der Reaktions-Verlauf war genau derselbe wie unter 1); als Endprodukt wurde ausschließlich Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII) isoliert.

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung des Fundusz Kultury Narodowej ausgeführt, dem für die Bereitstellung der Mittel verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

76. R. S. Hilpert und R. Wagner: Über das scheinbare Lignin und die Gerüstsubstanz der Pflanzenblätter.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. Januar 1935.)

Die Blätter sind bisher verhältnismäßig wenig untersucht worden, obgleich sie der Teil sind, durch welchen die Pflanze im wesentlichen ihre Substanz aufbaut. Nach den botanischen Untersuchungs-Methoden enthalten sie hauptsächlich Cellulose neben wenig Lignin, das sich in den Fibro-vascular-Strängen befindet. Tropsch¹⁾ und Lieske²⁾ haben dann durch „Total-hydrolyse“ mittels Salzsäure bzw. Schwefelsäure Lignine abgeschieden, deren Mengen (zwischen 40—50%) überraschend hoch erscheinen, wenn man nämlich nach dem ursprünglichen Sinn das Wort „Lignin“ als den die Verholzung bedingenden Bestandteil der Pflanzen betrachtet. Nach den Erfahrungen, die wir bei der Verharzung der Zucker durch Säuren gemacht haben, war hier durchaus die Möglichkeit gegeben, daß die großen Mengen der bei der Lignin-Bestimmung abgeschiedenen Körper wenigstens zum Teil auf analoge Reaktionen zurückzuführen waren. Im Zusammen-

¹⁾ Abhandl. Kenntn. Kohle 1921, 289.

²⁾ Brennstoff-Chem. 12, 205 [1931].

hang mit der Untersuchung dieser Lignine sollten auch die Eigenschaften der Gerüstsubstanz genauer festgelegt werden. Zu den Versuchen verwandten wir zunächst die Blätter von Buche, Platane und Haselnußstrauch, und zwar im grünen und im vergilbten Zustand.

Schon bei den Vorversuchen zeigte sich, daß die aus der Holz- und Cellulose-Untersuchung stammenden Methoden nicht auf Blätter übertragen werden können. Um Wachse und Harz zu entfernen, muß die Substanz vor der Lignin-Bestimmung mit organischen Lösungsmitteln behandelt werden. Bei dieser Behandlung gehen aus den Blättern so viel Substanzen in Lösung, die entweder Lignine sind oder sie bei der Behandlung mit Säuren bilden, daß die Vor-extraktion zu einem wesentlichen Teil der Untersuchung wird. Das gilt besonders für das beim Holz viel verwandte Alkohol/Benzol-Gemisch, mit dem man große Teile der Blattsubstanz in Lösung bringen kann. Der eigentliche Wachs-Gehalt läßt sich nur mit alkohol-freien Lösungsmitteln feststellen und beträgt etwa 2—6%. Die Werte schwanken auch innerhalb der einzelnen Blattarten. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hierbei sind bezeichnet als Anfangszustand die im Mai gesammelten Blätter, als Endzustand die Blätter unmittelbar vor der Vergilbung.

Tabelle 1: Extraktionen der Blätter.

Extrahierte Blätter der	Extraktions- mittel	Extraktions- zeit	Extrakt- menge
Platane grün (Anfangszustand)	Alkohol/Benzol 1:1	8 Stdn.	15.8%
Platane grün (Endzustand)	„	8 „	10.9%
Platane gelb	„	8 „	8.7%
Buche grün (Anfangszustand)	„	8 „	28.4%
Buche grün (Endzustand)	„	8 „	13.3%
Buche gelb	„	8 „	7.7%
Haselnuß grün (Anfangszustand)	„	8 „	24.2%
Haselnuß grün (Endzustand)	„	8 „	16.3%
Haselnuß gelb	„	8 „	6.6%
Buche grün (Endzustand)	Trichlor-äthylen	15 Stdn.	2.2%
Buche gelb	„	15 „	4.9%
Haselnuß grün (Endzustand)	Trichlor-äthylen	16 Stdn.	3.1%
Haselnuß gelb	„	8 „	6.7%
Haselnuß grün (Endzustand)	Trichlor-äthylen, anschl. mit Alkohol	16 Stdn.	20.7%
Haselnuß grün (Endzustand)	Benzol	16 „	3.0%
Haselnuß grün (Endzustand)	anschl. mit Alkohol	16 „	20.4%
Buche grün (Endzustand)	Wasser von 50°	4 Stdn.	20.4%
Buche gelb	Wasser von 50°	4 „	10.3%
Haselnuß grün (Endzustand)	Nach d. Übergießen mit Wasser	—	10.9%
Haselnuß gelb	„	—	5.6%

Die Tabelle zeigt vor allem die Tatsache, daß die Löslichkeit in Wasser, sowie in Benzol/Alkohol beim Vergilben beträchtlich abnimmt. Im letzteren Fall liegt die Ursache nur in der Alkohol-Komponente. Bei der Extraktion mit Trichlor-äthylen nimmt aber die Löslichkeit nach dem Vergilben zu. Daraus kann man schließen, daß ein Teil der Kohlehydrate weitgehend verändert wird, so daß an Stelle der Löslichkeit in Wasser die in organischen

Solvenzien tritt. Daß wesentliche Änderungen eingetreten sind, zeigt auch die Zunahme des Lignins bei der Behandlung mit Säuren. (Vergl. die Zusammenstellung der Analysen-Ergebnisse in Tabelle 2.)

Tabelle 2.

100 g Blatt luft-trocken enthielten:	Platane		Buche		Haselnuß	
	grün	gelb	grün	gelb	grün	gelb
Wasser	11.2	11.1	8.6	9.9	9.4	11.5
Asche	6.3	8.0	6.9	6.7	8.0	7.3
100 g Blatt asche- und wasser-frei enthielten:						
Pentosane	3.3	1.8	2.7	8.9	10.1	9.8
Lignin-Abscheidung	50.8	44.9	36.4	47.1	26.3	39.8

Da die Zahlen für Wasser und Asche sich während der Vergilbung nur unwesentlich verschoben haben, ist auch die Gesamtmenge der organischen Substanz fast gleich geblieben. Es handelt sich also um eine chemische Veränderung der Blattsubstanz, die sich sowohl in der Löslichkeit als auch in der Lignin-Bildung zeigt. Da die untersuchten grünen und vergilbten Blätter im Spätherbst zu derselben Zeit von den gleichen Bäumen entnommen waren, müssen diese Reaktionen sehr rasch verlaufen, und zwar gleichzeitig mit dem Verschwinden des beweglichen Proteins³⁾. Die Lignin-Bestimmungen führen bei Blättern oft zu ganz verschiedenen Zahlen, wenn die Abscheidung mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure durchgeführt wird, wie dies auch bei den Zuckern beobachtet wurde.

Tabelle 3. Die Lignin-Abscheidung aus Blättern (luft-trocken).

Blatt der	Platane		Buche		Haselnuß	
	grün	gelb	grün	gelb	grün	gelb
Mit Schwefelsäure (bei 15—20°)	46.8	40.3	33.4	43.1	35.0	36.0
Mit Salzsäure (bei 15—20°)	43.5	37.2	22.6	34.6	35.2	37.0
Mit Salzsäure (bei -12°)			15.74	31.0		

Bei diesen Zahlen könnte man zu Zweifeln kommen, ob es sich überhaupt um Lignin nach der bisherigen Auffassung handelt. Nach der Elementaranalyse sind die Blatt-Lignine mit 59—60% C etwas an Kohlenstoff ärmer als die Holz-Lignine. Trotzdem fallen die Ergebnisse durchaus in den Rahmen der für Lignine angegebenen Zahlen. Ein wesentlicher Unterschied der Blätter gegenüber Stroh und Holz besteht aber darin, daß die Lignine bzw. die lignin-bildenden Bestandteile zum Teil in Wasser löslich sind. Man kann die Lignine direkt aus den Lösungen durch Zusatz der entsprechenden Säure-Mengen abscheiden, oder auch nach dem Eindampfen der Lösungen durch Behandeln des Rückstandes mit Säure. Die Niederschläge enthalten verhältnismäßig wenig Methoxyl (1.5%), besitzen aber im übrigen die gleiche Zusammensetzung wie manche aus Holz dargestellten Lignine. Die wäßrigen Blatt-Auszüge bilden also ein interessantes Ausgangsmaterial, da sie

³⁾ B. 67, 1077 [1934].

die Lignine bzw. die Substanzen, welche mit Säuren Lignine bilden, bereits in Lösung enthalten. Das gleiche Verhalten zeigen die wäßrigen Auszüge vieler grüner Pflanzen, wie Aufgüsse von Tee aller Art, Gemüsen usw. Es handelt sich also um eine ganz allgemeine Erscheinung, deren genauere Untersuchung auch in physiologischer Hinsicht interessant ist.

Die Löslichkeit in Wasser gab die Möglichkeit zu der Feststellung, ob die Lignin-Bildung bei der Kombination löslicher und unlöslicher Lignin-Bildner streng additiv ist. Wir haben die Lignin-Mengen aus dem Extrakt und dem extrahierten Blatt mit denjenigen verglichen, die sich bei der Behandlung des Ausgangs-Blattes ergaben. Es hat sich aber in allen Fällen ergeben, daß durch getrennte Behandlung von Rückstand und Lösung ganz andere Lignin-Zahlen erhalten werden als bei der Verarbeitung des Gesamt-Blattes, und daß auch die Zahlen ganz verschieden ausfallen, je nachdem man mit Schwefelsäure oder Salzsäure arbeitet. Wir geben hierfür in Tabelle 4 einige Beispiele.

Tabelle 4.

Buchenblatt (grün, trocken)		ergibt Lignin 38.16 %
Buchenblatt (grün, trocken), extrahiert mit H ₂ O		ergibt Lignin 43.31 %
extrahierte Blattmenge	11.1 g	} Mit H ₂ SO ₄ abgeschieden direkt aus dem Auszug: ... 1.04 g*
Nach der Extraktion Blattrückstand	8.4 g	
11.1 g Blatt ergeben Lignin (H ₂ SO ₄)	4.23 g	} Nach dem Eindampfen: 0.86 g*
8.4 g Blattrückstand ergeben Lignin	3.64 g	
2.7 g in Wasser gelöst, dem entspricht gelöstes Lignin	0.59 g	
Buchenblatt grün		ergibt Lignin 42.25 %
Buchenblatt grün, extrahiert mit H ₂ O		ergibt Lignin 41.54 %
extrahierte Blattmenge	20.0 g	} Wäßrige Lösung eingedampft, Lignin mit HCl ... 1.00 g
Nach der Extraktion Blattrückstand	16.4 g	
20 g Blatt ergeben Lignin (H ₂ SO ₄)	8.45 g	
16.4 g Blattrückstand ergeben Lignin	6.81 g	
3.6 g in H ₂ O gelöst, dem entspricht gelöstes Lignin	1.64 g	

*) Die Lösungen wurden geteilt, die Lignin-Zahlen verdoppelt.

Ganz verschieden sind auch die Lignin-Zahlen (H₂SO₄), die aus Blättern vor und nach der Extraktion mit Benzol-/Alkohol erhalten wurden (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Änderungen der Lignin-Zahlen nach Extraktion mit Alkohol/Benzol (1 : 1), bezogen auf 100 g trockne Blätter.

Ausgangs- material	Rückstand	im Rückstand Lignin	Lignin im Ausgangs- material	Scheinbare Lignin- Abnahme	In Lösung gegangen
Platane (grün) .	88.9	47.2	54.2	7.0	11.1
Platane (gelb) .	91.2	40.8	50.1	9.9	8.8
Buche (grün) ..	86.6	30.5	42.1	11.6	13.4
Buche (gelb) ...	92.2	46.0	54.4	8.4	7.8

Daß bei den grünen Blättern die Extraktmenge größer ist als die Abnahme des scheinbaren Lignins, ist leicht begreiflich. Bei den gelben Blättern ist aber umgekehrt die Extraktmenge etwas geringer als die Abnahme der Lignin-Bildung, was nur so zu erklären ist, daß bei der Behandlung des Gesamtblattes mit Säure die Reaktionen anders verlaufen, als wenn die löslichen Teile entfernt sind. Damit ist der Beweis geführt, daß die Lignin-Zahl bei den Blättern die Menge eines Reaktionsproduktes angibt, nicht aber die eines Blatt-Bestandteils. Wie Hilpert und Littmann⁴⁾ nachgewiesen haben, nimmt die Verharzung der Zucker unter dem Einfluß der Säure mit sinkender Temperatur rasch ab, so daß auch sehr empfindliche Zucker, wie Fructose, bei 0° unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung keine Abscheidung mehr geben. Augenscheinlich kommen aber in den Blättern Verbindungen vor, welche weit empfindlicher sind als die Fructose, denn sowohl das Gesamtblatt, wie auch der wäßrige Extrakt und die Gerüstsubstanz allein geben unterhalb —10° noch Substanzen von ausgesprochenem Lignin-Charakter. Daraus muß man nun den Schluß ziehen, daß der Weg der Temperatur-Erniedrigung nicht in allen Fällen zum Ziel führt, wenn Pflanzenteile ohne Lignin-Bildung hydrolysiert werden sollen. Immerhin sind die Lignin-Zahlen nicht ganz wertlos. Sie ermöglichen bei Innehaltung gleicher Versuchs-Bedingungen doch Rückschlüsse auf die Menge der Verbindungen, aus denen die Lignine entstanden sind. Wir werden daher die ersteren als „Lignin-Bildner“, die aus ihnen entstandenen Produkte als „Lignine“ bezeichnen. Die sonst gebräuchliche Bezeichnung Huminsäuren anzuwenden, halten wir nicht für zweckmäßig, da sie eine Reihe ganz verschiedener Produkte umfaßt, während die Lignine unter bestimmten, allgemein bekannten Bedingungen dargestellt werden. Die weiter unten angegebenen Lignin-Zahlen sind, wenn nicht anders bemerkt, mit 72-proz. Schwefelsäure erhalten worden.

Wir haben zur weiteren Charakterisierung der Blätter ihr Verhalten gegen die Agenzien untersucht, welche als sog. Aufschlußmittel zur Freilegung der Faser benutzt werden. Zunächst wandten wir das sek. Natriumsulfit an, das als einziges Aufschlußmittel in fast neutralem Milieu⁵⁾ reagiert. Als Beispiel für seine Wirkung führen wir die Koch-ergebnisse mit 3 Pflanzen aus der Gruppe der Gramineen an, die typische Cellulose-Träger sind: 1) ausgereiftes Weizen-Stroh, 2) Papyrus-Stengel, 3) Alfa⁶⁾ (*stipa tenacissima*). Bei den beiden ersten Materialien lagen vergilbte Stengel, bei dem dritten dagegen ein teilweise vergilbtes Blatt vor. Die Zahlen beziehen sich auf 100 g angew. Substanz, die bei 160° 6 Stdn. mit wechselnden Mengen Natriumsulfit behandelt worden sind.

Die Wirkung des Natriumsulfits ist also dadurch gekennzeichnet, daß ziemlich unabhängig von der angewandten Menge des Aufschlußmittels der größte Teil der Lignin-Bildner bis auf einen konstanten Rest abgebaut wird, der wahrscheinlich zur Faser gehört. Äußerlich betrachtet, entsteht aus allen drei Materialien ein fast weißer Zellstoff, was früher wegen des hohen Lignin-Gehaltes schwer verständlich war.

⁴⁾ B. 68, 16 [1935].

⁵⁾ Cellulose-Chem. 14, 34 [1933].

⁶⁾ Alfa, span. Esparto, ist ein in Nordafrika und Spanien wachsendes Gras, das besonders in England viel auf Cellulose verarbeitet wird.

Tabelle 6.

Abbau des Lignins in asche- und wasser-freier Substanz mit Na_2SO_3 , bezogen auf 100 g.

Angew. Na_2SO_3	Rückstand	Im Rückstand Lignin	Lignin im Ausgangs- material	Scheinbarer Lignin- Abbau in %	Abbau der ges. organ. Subst. in %
1) Stroh:					
20	56.3	5.6	26.4	78.6	43.7
40	57.3	6.8	26.4	74.1	42.7
2) Papyrus:					
25	41.7	2.8	25.4	89.1	58.3
3) Alfa:					
15,0	50.1	6.4	30.0	78.8	49.9
22.5	51.9	5.4	30.0	82.1	48.1
40.0	54.2	4.5	30.0	85.0	45.8

Die Übertragung der Reaktion auf Laubblätter ergab im Gegensatz dazu braune und kaum zersetzte Produkte, und die Bestimmungen zeigten, daß die relative Abnahme von Lignin und Gesamtsubstanz gar nicht oder nur wenig voneinander verschieden war. Als Beispiel führen wir zunächst das Verhalten der Haselnuß-Blätter an, die mit Alkohol/Benzol extrahiert und dann mit Natriumsulfit behandelt wurden (Tabelle 7). Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf wasser- und asche-freie Substanz.

Tabelle 7.

Lignin-Abnahme in grünen Haselnuß-Blättern, asche- und wasser-frei, nach der Extraktion mit Alkohol/Benzol (1:1).

Extrahiert mit Alkohol/Benzol	Nach der Extrakt. Rückstand	Nach der Kochung mit Na_2SO_3 Rückstand	Im Rück- stand nach der Kochung Lignin	Im Rück- stand nach der Ex- traktion m. Alkohol/ Benzol Lignin	Schein- barer Lignin- Abbau	Abnahme der ge- samten organ. Substanz nach der Kochung mit Na_2SO_3
	in g	in g	in g	in g		
Substanz 100 g	75.8	25.6	10.6	31.1	20.5 g = 66.1 %	50.2 g = 66.2 %

Das Gesamtblatt und die Lignin-Bildner sind also in genau gleichem Verhältnis gelöst worden. Fast analog verhielten sich auch die nicht extrahierten Buchen- und Platanen-Blätter, die selbst bei Anwendung von 50% Natriumsulfit keinen Zellstoff, sondern eine braune, faserige Masse ergaben, die zudem noch schwefel-haltig war. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß diese Lignin-Zahlen mit der gleichen Exaktheit der Gesamtabnahme entsprechen.

Tabelle 8.

Abbau von Buchen- und Platanenblatt-Lignin mit Na_2SO_3 bei 170° und 7 Stdn., bezogen auf 100 g asche- und wasser-freie Substanz.

Blatt der	Angew. g Na_2SO_3	Rückstand	Im Rückstand Ligniu	Lignin im Ausgangs-material	Scheinbarer Lignin-Abbau in %	Abbau d. gesamten organ. Blattsubst. in %
Buche (gelb) ..	20	37.6	17.6	47.0	62.7	62.4
„ (grün) ..	25	34.3	11.8	36.4	67.5	65.7
„ (gelb) ..	25	33.6	11.0	47.0	76.6	66.4
„ (grün) ..	50	32.5	8.4	36.4	77.0	67.5
„ (gelb) ..	50	24.0	7.4	47.0	84.3	76.0
Platane (grün) .	15	29.7	15.1 12.7*)	50.8 47.5	70.1 73.2	70.3
„ (gelb) .	15	37.5	16.9	44.9	62.4	62.5
„ (grün) .	25	25.8	8.9	50.8	82.5	74.2
„ (gelb) .	25	35.6	15.9	44.9	64.6	64.4
„ (grün) .	50	23.5	7.2	50.8	85.8	76.5
„ (gelb) .	50	24.8	7.8	44.9	82.5	75.2

*) mit 42-proz. Salzsäure.

Bei diesen Zahlen muß berücksichtigt werden, daß die Ergebnisse nur einen Durchschnitt aus den verschiedenen Blatt-Teilen darstellen Wir haben bei Haselnuß-Blättern die Fibrovasal-Stränge möglichst sauber vom Mesophyll-Gewebe abgetrennt und dann mit Natriumsulfit gekocht.

Tabelle 9.

Vergleich im Lignin-Gehalt und Lignin-Abbau in den Fibrovasal-Strängen und dem Gesamtblatt (Fibrovasal-Stränge + Mesophyll) von grünen Haselnuß-Blättern.

Ausgangs-Substanz	Angew. Na_2SO_3 in g	Rückstand in g	Im Rückstand Lignin in g	Im Ausgangs-material Lignin in g	Scheinbarer Lignin-Abbau in %	Abbau der Gesamt-Substanz in %
Fibrovasal-Stränge 100 g	30	13.3	2.5	28.1	91.2	86.7
Fibrovasal-Stränge + Mesophyll 100 g	25	25.7	8.2	35.2	76.6	74.3

Nach dem Ergebnis der Tabelle 9 ist also das Mesophyll-Gewebe resistenter, während die Fibrovasal-Stränge fast ganz gelöst werden⁷⁾. Die weitgehende Auflösung zeigt sich auch bei der Behandlung der Blätter mit Natron-

⁷⁾ Das Ergebnis ist insofern überraschend, als man bei Betrachtung der Kochprodukte der Gesamtblätter den Eindruck gewinnt, als ob hauptsächlich die Fibrovasal-Stränge zurückbleiben. Mengenmäßig trifft das jedenfalls nicht zu.

lauge, die in der Technik zur Freilegung der Cellulose bei Stroh, Alfa und Holz benutzt wird. Bei diesen Kochungen werden Zellstoffe in einer Ausbeute von etwa 45% und Lignin-Zahlen von 4—6% erhalten. Die notwendigen Mengen Ätznatron übersteigen bei Stroh und Alfa nicht 14%⁸⁾. Bei den Blättern war es auch mit großem Überschuß des Aufschlußmittels nicht möglich, die Lignin-Bildner in entsprechendem Maße zu lösen (s. Tabelle 10). Die Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zu denen aus Stroh und Alfa tief

Tabelle 10.

Abbau des Lignins in Blättern mit Natronlauge.

Blatts substanz 100 g	Angew. NaOH	Rückstand in g	Im Rückstand Lignin	Im Ausgangs- material Lignin	Schein- barer Lignin- Abbau in %	Abbau des Gesamt- blattes
	in g		in g	in g	in g	in %
Platane (grün)	30	15.8	1.8	46.9	96.3	84.2
„ (gelb) .	30	17.1	3.1	40.3	92.3	82.9
Buche (grün) . .	40	28.9	6.1	33.5	81.7	71.1
„ (gelb) . .	40	25.8	5.9	43.2	86.4	74.2
Haselnuß (grün)	30	23.4	6.8	35.2	80.8	76.6

braune Massen. Nach der Elementar-analyse handelt es sich nicht um Cellulose, der niedrige Sauerstoff-Gehalt läßt vielmehr auf tiefgreifende chemische Veränderungen schließen.

Damit blieb nur noch das Mittel der Oxydation übrig, deren man sich in der Cellulose-Chemie häufig bedient hat, um die sog. Inkrusten zu lösen. Die Verfahren führen allerdings nicht zu reiner Cellulose; denn ein Teil der Hemi-cellulosen wird dadurch nicht entfernt, so daß verhältnismäßig hohe Ausbeuten an Zellstoff erhalten werden. Eine Beweiskraft besitzt die Methode nicht. Wir haben sie aber doch angewandt, um einen vollständigen Vergleich mit den bekannten Cellulose-Trägern zu ermöglichen, und zwar in der von Cross und Bevan⁹⁾ angegebenen Form. Die Substanz wird abwechselnd mit verd. Lösungen von Chlor und Natriumsulfit behandelt. Während aber im Vergleichs-Versuch aus Holz nach 4-maliger Behandlung ein weißer Zellstoff mit etwa 60% Ausbeute erhalten wurde, war es bei den Blättern auch nach 10-maliger Wiederholung nicht möglich, die Lignin-Bildner aus dem Rückstand unter 19% zu senken, trotzdem von der Gesamtsubstanz fast 80% in Lösung gegangen waren. Auch aus diesem Verhalten folgt, daß die Gerüstsubstanz in den Blättern der Laubbäume ganz verschieden ist von der bekannten Cellulose-Träger. Es ist sehr zweifelhaft, ob Cellulose überhaupt vorhanden ist. Der annähernd gleichmäßige Abbau macht es wahrscheinlich, daß die Lignin-Bildner mit den anderen Kohlehydraten chemisch verbunden sind und zusammen mit ihnen in Lösung gehen.

In einem Punkt fanden wir allerdings wieder eine volle Analogie mit dem Holz-Lignin, und zwar im Verhalten des Methoxylys. In Übereinstimmung

⁸⁾ Cellulose-Chem. 14, 34 [1933].

⁹⁾ Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- u. Papier-Industrie, S. 106 [1931].

mit Tropsch¹⁰⁾ und Lieske¹¹⁾ ergab unsere Bestimmung in den Blatt-Ligninen einen relativ niederen Methoxyl-Gehalt, nämlich 4% OCH₃ gegenüber 13—15% im Holz- und Stroh-Lignin. Im Holz folgt das Methoxyl dem lignin-bildenden Anteil, so daß man wenigstens annähernd aus der Methoxyl-Zahl den Lignin-Gehalt berechnen kann. Das gleiche (s. Tabelle 11) stellten wir nun bei Kochung grüner Platanenblätter fest, die zuerst mit Benzol/Alkohol extrahiert und dann mit Natriumsulfit und Natronlauge gekocht wurden.

Tabelle 11.

	Erhalt. Rückstand	Lignin in g	Lignin- Abnahme	Methoxyl in g	Methoxyl- Abnahme
100 g grüne Platanenblätter extrahiert	90.19	46.9	—	1.98	—
gekocht mit Na ₂ SO ₃ (15 g)	27.4	11.8	74.8%	0.55	72.2%
gekocht mit NaOH (30 g)	15.8	1.8	96.3%	0.18	90.9%

Danach ist das Methoxyl vorwiegend an die Substanzen gebunden, die unter dem Einfluß von Säuren verharzen.

Nach ihrem Verhalten gegen Aufschlußmittel ist die Gerüstsubstanz der Laubblätter ganz überwiegend aus Verbindungen vom Typ der Hemi-cellulosen zusammengesetzt. Damit stehen diese Blätter in scharfem Gegensatz zum Blatt der Alfapflanze, dessen Cellulose sich mit Natronlauge leicht freilegen läßt. Der verschiedene Aufbau ist nach der ganz verschiedenen Aufgabe der Blätter durchaus verständlich. Das Alfablatt bildet den Hauptteil der nur wenig über den Boden ragenden Pflanze und muß sich selbst tragen. Zu diesem Zweck dient das Cellulose-Gerüst¹²⁾. Das gleiche haben wir bei der Zwergpalme, *Chamerops humilis*, festgestellt, die ebenfalls keinen Stamm bildet. Auch ihre Blätter enthalten eine Cellulose-Faser, die sich durch Kochen mit Ätznatron leicht freilegen läßt. Danach ist es in diesen Fällen die Cellulose, welche die mechanische Festigkeit ergeben soll, und nicht das Lignin, dem man diese Aufgabe oft zugesprochen hat. Der Aufbau der Blätter läßt sich also nicht auf das heute übliche einfache Schema bringen, er ändert sich mit Art und Aufgabe und bietet noch ein reiches Arbeitsfeld dar.

Beschreibung der Versuche.

Die Blätter wurden, sofern nicht die Abtrennung besonders vermerkt, mit sämtlichen Teilen, aber ohne Stiele, verarbeitet. Der Wasser-Gehalt der luft-trocknen Blätter wurde in besonderen Proben bestimmt und ergab durchschnittlich 10%. Nur die ganz jungen Blätter wurden besonders bei etwa 60° getrocknet. Die Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln wurden im Soxhlet-Apparat ausgeführt und die Extrakt-Rückstände nach der Trocknung bei 105° (15 Min.) gewogen. Lignine wurden entsprechend

¹⁰⁾ Abhandl. Kenntn. Kohle **1921**, 289.

¹¹⁾ Brennstoff-Chem. **12**, 205 [1931].

¹²⁾ Die Bezeichnung „Cellulose“ ist hier in weiterem Sinne angewandt, um die Festigkeit der Faser und die Beständigkeit gegenüber chemischen Angriffen zu kennzeichnen. Diese Cellulosen enthalten etwa 20% Pentosen und wahrscheinlich noch andere Kohlehydrate außer Glucose.

mit Schwefelsäure oder Salzsäure¹³⁾ bestimmt, Pentosan in der üblichen Weise durch Kochen der Probe mit Salzsäure und Fällung des Destillats mit Phloroglucin. Die Genauigkeit der Methode schien uns für den vorliegenden Zweck ausreichend. Methoxyl wurde bestimmt nach Benedict und Bamberger¹⁴⁾. Die Kochungen mit sek. Natriumsulfit wurden in einem Bronze-Autoklaven mit Porzellan-Einsatz ausgeführt, die Kochungen mit Natronlauge im Eisen-Autoklaven. Kochtemperatur bei Natriumsulfit 170°, bei Natronlauge 140°; Kochdauer 7 Std. Die Rückstände wurden in beiden Fällen nach dem Auswaschen bei 60° 24 Std. getrocknet.

Elementaranalysen:	C	H
HCl Lignine 1) Haselnuß grün extrahiert mit Trichlor-äthylen	59.31	5.74
2) Buchenblätter extrahiert mit Trichlor-äthylen	58.28	4.96
3) Haselnuß, wäßr. Auszug	61.48	4.68
Kochrückstand: Buche grün 40% NaOH	50.61	7.12

77. R. S. Hilpert und H. Hellwage: Buchenholz-Lignin, ein Reaktionsprodukt der Kohlehydrate bei der Lignin-Bestimmung.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. Januar 1935.)

Nach der Literatur unterscheidet sich das Holz der Rotbuche von dem der Fichte in chemischer Beziehung durch seinen etwas höheren Methoxyl-Gehalt und vor allem durch die geringen Mengen an Lignin, die bei der Behandlung mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure zurückbleiben (24% bei Buche, 29% bei Fichte). Das Methoxyl des Holzes ist nach allgemein angenommener Anschauung wesentlich an das Lignin gebunden, so daß sich aus der Methoxyl-Zahl das Lignin indirekt berechnen läßt. Unter der Voraussetzung, daß die Lignin-Komponente 15% OCH₃ enthält, hat man für Buchenholz einen Gehalt an wahren Lignin von 27—33% berechnet, gegenüber etwa 24%, die bei der Bestimmung gefunden werden¹⁾. Auf der anderen Seite hat man allerdings wieder Buchenholz-Lignine mit 21% OCH₃²⁾ dargestellt, was mit der Annahme eines Normal-Lignins nicht in Einklang zu bringen ist.

Wir haben nun festgestellt, daß es sich in allen Fällen um Reaktionsprodukte handelt, und daß das Lignin im Holz nicht vorhanden ist. Ausgehend von der Beobachtung, daß die Verharzung der Zucker durch Säure mit sinkender Temperatur rasch abnimmt, haben wir Versuche bei —10° vorgenommen, und zwar unter Verwendung von mit Chlorwasserstoff gesättigter Salzsäure. Die Reaktion verlief so rasch, daß schon nach 2 Std. nur 12% eines Rückstandes vorhanden waren, der in seiner

¹³⁾ Schwalbe-Sieber, loc. cit., S. 123; Papier-Fabrik. **30**, 62 [1932].

¹⁴⁾ Schwalbe-Sieber, loc. cit., S. 127.

¹⁾ Heß, Chemie d. Cellulose [Berlin, 1928], S. 179, 189.

²⁾ Waentig u. Kerény, zitiert nach Heß, l. c., S. 192.