

460. E. Wedekind: Über den Farbstoff des Ebenholzes.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 12. November 1935.)

Unter den verschiedenen Holzarten gibt es bekanntlich ziemlich zahlreiche Sorten, die dem Auge durch eine mehr oder minder starke Färbung auffallen, davon sind viele so beschaffen, daß die in der Holzmasse eingebetteten Farbstoffe mit Wasser, Alkohol oder anderen gewöhnlichen organischen Säuren herausgelöst werden können.

Andere, z. B. farbige Stoffe im Ebenholz, Jarraholz, Sapeliholz und dergl., sind durchweg in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln nicht löslich, schwer oder gar nicht isolierbar und keine eigentlichen Farbstoffe, da sie in Folge ihrer Unlöslichkeit nicht auf ihre Verwandtschaft zur Faser prüfbar sind. Aus dieser Gruppe besitzt das Ebenholz mit seiner tiefschwarzen Farbe, die es zu einem Edelholz mit verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten gemacht hat, ein besonderes Interesse. Bisher ist eine Isolierung und chemische Charakterisierung dieses Farbstoffes nicht möglich gewesen, da man kein Lösungsmittel kannte, um ihn in üblicher Weise zu extrahieren. Über seine chemische Natur haben sich bisher meines Wissens nur ältere Pflanzen-Physiologen¹⁾ geäußert, wobei u. a. die Ansicht vertreten wurde, daß es sich um feinverteilten Kohlenstoff (Humus-Kohle) handle, dessen Herkunft u. a. auf Inkohlung von Gummistoffen im wachsenden Baume zurückgeführt wurde! Fest steht die Tatsache, daß der schwarze Farbstoff sich lediglich im Kernholz findet, nicht (bzw. in untergeordneten Mengen) im Splint.

Die Isolierung und chemische Kennzeichnung des Ebenholz-Farbstoffes, aus der sich auch Anhaltspunkte über seine Herkunft ergeben mußten, wurde erst aussichtsvoll auf Grund neuer Holzaufschlußmethoden, insbesondere des sog. Dioxan-Verfahrens von O. Engel und E. Wedekind²⁾, welches eine Zerlegung der wesentlichen Holzbestandteile unter milden Bedingungen gestattet. Dioxan löst nämlich in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure die Lignin-Komponente schon bei Temperaturen unter 100° heraus (zugleich mit den Harzen, Hemi-cellulosen usw.), so daß in der unlöslich gebliebenen Cellulose nur etwa vorhandene, ebenfalls unlösliche Stoffe sich finden konnten. Das ist nun tatsächlich beim Ebenholz der Fall, so daß es nur noch der Verzuckerung der Cellulose durch starke Säuren bedurfte, um den bisher unbekanntem Farbstoff, der sich gegen saure Agenzien durchaus beständig erwies, zu fassen.

¹⁾ Molisch, Sitzungsberichte Wien. Acad. Abt. I, Juli 1879; Belohoubek, Ber. Böhm. Ges. Wissensch. Prag 1888, 384 (vergl. auch Botan. Zentralbl. 1884, 293). Gegner dieser Ansichten: Will u. Tschirch, Arch. Pharmaz. 1899, 237, 369 und Prael, Jahrb. wissensch. Botanik 1888, 19, 38.

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 581 806 vom 13. VII. 1933; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. W. 89308 III 55b von Wedekind und Schicke, Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff, Lignin, Harz und Hemi-cellulosen aus zellstoff-haltigem Fasergut, sowie den Vortrag von E. Wedekind auf der Herbst-Tagung der nordwestdeutschen Chemie-Dozenten in Köln vom 20.—22. X. 1933, Referat in Angew. Chem. 46, 756 [1933].

Im einzelnen wurde zunächst folgendermaßen verfahren: 43 g westafrikanisches Ebenholz³⁾ (in Form feinsten Sägespäne) wurden mit 250 ccm Dioxan unter Zugabe von 3—5% (bezogen auf die Lösungsmittel-Menge) konz. Salzsäure 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Abgießen wurde der Prozeß mit derselben Menge Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen wiederholt und der braunschwarze Rückstand (Cellulose + Farbstoff) mit Dioxan und darauf mit Aceton gründlich ausgewaschen⁴⁾. Das Unlösliche wurde in einer Portion mit 72-proz. Schwefelsäure 12 Stdn. geschüttelt, während eine andere Portion in bekannter Weise mit eiskalter überkonzentrierter Salzsäure behandelt wurde. In beiden Fällen wurde der Rückstand gründlich bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das erhaltene tiefschwarze, amorphe Pulver sieht nach dem Trocknen täuschend wie Kohlenstoff aus, enthält aber im Gegensatz zu den älteren Vorstellungen (s. o.) nur 64.5% C (mit 72-proz. Schwefelsäure behandelt bzw. 64.6% C nach der Behandlung mit überkonzentrierter Salzsäure), also annähernd so viel Kohlenstoff wie Fichten-Lignin auf Grund älterer Analysen. Bemerkenswert war aber der Wasserstoff-Gehalt, welcher sich im Durchschnitt zu 3.5% ergab, also rund um 2.5% geringer als sich aus den Durchschnittsanalysen der älteren Literatur-Angaben für Lignin entnehmen läßt. Die Beziehung zum Lignin kommt besonders durch den Methoxyl-Gehalt zum Ausdruck, der sich zu 5.5% ergab, während Fichten-Lignin nach älteren Angaben rund 15.5% OCH₃ (nach neueren Angaben auf Grund von Analysen Freudenberg's: 17%) enthält; die quantitative Abweichung ist also nicht unbedeutend.

Die Ausbeuten bei der oben geschilderten Arbeitsweise gestalteten sich folgendermaßen: Lignin-freies Produkt 20 g, cellulose-freies Produkt (Farbstoff) 8 g, Lignin 8 g.

Das Pigment — als solches ist es wohl nach der gebräuchlichen Definition zu bezeichnen — erwies sich als unlöslich in allen organischen und anorganischen Solvenzien (auch in der Wärme). Durch Alkalien geht ein geringer Bruchteil — offenbar kolloid — in Lösung. Versuchte man, durch brutale Einwirkung (Kalischmelze) einen ähnlichen Zerlegungsprozeß wie beim Lignin zu bewirken, so ließen sich bisher keine Spaltungsstücke nachweisen, dagegen ging die erkaltete Schmelze beim Behandeln mit Wasser kolloid in Lösung; die schwarze Flüssigkeit war ziemlich beständig. Einige starke Oxydationsmittel, besonders Natriumhypochlorit, wirkten zerstörend; Oxydationsprodukte konnten bisher nicht gefaßt werden. Im ganzen bestehen also Ähnlichkeiten, aber auch Abweichungen gegenüber dem Verhalten des Lignins.

Ein Methylierungs-Versuch mit Dimethylsulfat und Natronlauge führte zu einer leichten Erhöhung des Methoxylgehaltes (von durchschnittlich

³⁾ Es gibt auch ein sog. gestreiftes Ebenholz, in welchem breitere braune Streifen mit schmäleren schwarzen Streifen abwechseln. Dieses läßt sich ebenso leicht verarbeiten, wie das einheitliche schwarze Holz. Die Ausbeute am Pigment ist etwas geringer. Die Analyse des nicht mit Phenol gereinigten Pigmentes ergab 64.05% C und 4.19% H.

⁴⁾ Beim Abtreiben des Lösungsmittel-Gemisches hinterbleibt das Ebenholz-Dioxan-Lignin, das durch Umlösen aus Dioxan-Äther bzw. durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säuren gereinigt werden kann (vergl. E. Wedekind „Die Naturwissenschaften“ **23**, 70 [1935]. Die Analyse ergab 61.7% C und 5.6% H (bei 18.1% OCH₃), während das reine Pigment (s. u.) 66.6% C und 3.8% H enthält.

3.3% auf 6.29%). Obwohl die Methylierung 3-mal hintereinander ausgeführt wurde, ohne daß eine weitere Erhöhung festzustellen war, lassen sich einstweilen keine Schlüsse auf das Vorhandensein freier Hydroxylgruppen ziehen, da unlösliche Substanzen sich meistens mit Methylsulfat nur unvollkommen methylieren lassen.

Das Ebenholz-Pigment ist ebenso amorph wie Lignin, für welches I. R. Katz⁵⁾ bereits nachgewiesen hat, daß es bei der röntgen-spektroskopischen Untersuchung lediglich sog. amorphe Ringe aufweist (in den Hölzern erscheint deswegen nur das ausgeprägte Faser-Diagramm der Cellulose). Dasselbe gilt nun auch für das schwarze Pigment auf Grund von Feinstruktur-Aufnahmen mit dem Metalix-Apparat, die ich dem Entgegenkommen der Firma C. A. F. Müller, Röntgenwerk Hamburg, Zentralvertrieb Berlin, zu verdanken habe.

Die oben geschilderten Tatsachen haben inzwischen nach der analytischen Seite eine Modifikation erfahren auf Grund von neuen Erfahrungen mit dem Dioxan-Aufschluß: es war schon früher aufgefallen, daß die als Rückstand verbleibende Cellulose auch von ungefärbtem Holz stets bräunlich aussah, ohne daß es gelang, die auf Lignin zurückgeführte Verfärbung durch Extraktion mit den bekannten Lösungsmitteln zu entfernen. Offenbar spielt hierbei eine starke Sorptionsbildung der Cellulose eine Rolle, und deshalb lag der Gedanke nahe, daß auch das nach der Entfernung der Kohlehydrate hinterbleibende Pigment noch durch Sorptionskräfte festgehaltene Lignin-Mengen enthielte. Mein wissenschaftlicher Assistent Dr. Storch hat deshalb im Rahmen einer anderen Untersuchung diese Frage geprüft und gelöst durch Verwendung von Phenol, dem besten Lösungsmittel für Lignin⁶⁾. Hierbei entsteht bekanntlich Phenol-Lignin, eine Verbindung, die auf verschiedene Weise in Lösung gebracht werden kann. Die gelungene Befreiung von dem durch irreversible Sorption gebundenen Lignin war beim Ebenholz äußerlich nicht zu erkennen, zeigte sich aber durch die veränderten Analysenergebnisse: der Wasserstoff-Gehalt hatte sich zwar nicht wesentlich geändert, dagegen war der Kohlenstoff-Gehalt um 2% gestiegen.

4.415 mg Sbst.: 10.745 mg CO₂, 1.590 mg H₂O. — 5.001 mg Sbst.: 12.230 mg CO₂, 1.680 mg H₂O. — 3.50 mg Sbst.: 1.180 mg AgJ. — 0.0518 g Sbst.: 3.96 ccm n/10-Thiosulfat. Gef. C 66.66, 66.7, H 4.0, 3.8, OCH₃⁷⁾ 4.4, 3.9.

Aus obigen Analysenzahlen ergibt sich das Verhältnis von C:H:O = 3:2:1 und bei der Zugrundelegung der kleinsten Freudenbergschen Summenformel für Fichten-Lignin C₉H₁₂O₃ (Formel III⁸⁾) die entsprechende für das Ebenholz-Pigment C₉H₆O₃; das würde ein Defizit von 6 Wasserstoffatomen bedeuten. Dieses Defizit gab Veranlassung, eine Dehydrierung des Lignins zu versuchen, um zu sehen, ob man auf diesem Wege zu Stoffen gelangen kann, die dem schwarzen Pigment entsprechen oder ihm nahe stehen. Diese Versuche wurden zunächst mit Schwefel als Dehydrierungsmittel in bekannter Weise vorgenommen, und zwar im Stickstoffstrom. Ver-

⁵⁾ E. Wedekind u. I. R. Katz, B. **62**, 1175 [1929].

⁶⁾ vergl. K. Storch, Inaug.-Dissertat. Hann.-Münden 1929, S. 13ff.

⁷⁾ Der Methoxylgehalt (s. o.) ist also durch die Behandlung mit Phenol um mehr als 1% zurückgegangen, was ebenso für die gute Wirkung dieser Reinigungsmethode spricht, wie die Erhöhung des C-Gehaltes.

⁸⁾ vergl. Freudenberg u. Dürr, Konstitution und Morphologie des Lignins in Kleins Handbuch der Pflanzen-Analyse, Bd. III, S. 130.

wendet wurde zunächst Ebenholz-Dioxan-Lignin bei Temperaturen von 180—200°; die Schwefelwasserstoff-Entwicklung ging außerordentlich langsam vor sich⁹⁾. Die erkaltete Schmelze wurde möglichst fein zerrieben und gründlich im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert; um die letzten Reste freien Schwefels zu entfernen, wurde die Masse noch wiederholt mit *o*-Dichlor-benzol ausgekocht. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit allerdings bräunlich; es handelte sich aber lediglich um eine verdünnte kolloide Lösung des Reaktionsproduktes. Dieses war schwarz, amorph und völlig unlöslich, wie das Ebenholz-Pigment; es enthielt eine geringe Menge fest gebundenen Schwefels (0.92%). Der Kohlenstoff-Gehalt (62.7%) war etwas niedriger, als bei dem natürlichen Pigment, der Wasserstoff-Gehalt ein wenig höher (4.5%), aber immerhin wesentlich niedriger als bei den Ligninen. Trotzdem es nicht gelang, ein einheitliches Dehydrierungsprodukt des Ebenholz-Dioxan-Lignins zu gewinnen, lag es nahe, den Versuch mit einem anderen Lignin anzustellen, um zu sehen, ob dieses aktive Wasserstoffatome enthält.

Hierfür wurde das bereits erwähnte Buchen-Dioxan-Lignin gewählt. Der Versuch verlief ganz analog dem oben geschilderten. Das erhaltene schwarze Reaktionsprodukt unterschied sich äußerlich nicht von dem Dehydrierungsprodukt des Ebenholz-Dioxan-Lignins; auch die analytischen Werte für C und H sind von derselben Größenordnung. Ein Versuch, auch hier, wie bei dem natürlichen Pigment, etwaige Lignin-Reste durch Behandlung mit Phenol zu entfernen, verlief insofern nicht eindeutig, als die so erhaltene Substanz nur einen unwesentlich erhöhten C-Gehalt und einen etwas geringeren H-Gehalt anzeigte. Der Methoxyl-Gehalt wies bei unabhängig gewonnenen Präparaten unliebsame Schwankungen auf, wahrscheinlich in Folge ungleichmäßigen Eindringens der Jodwasserstoffsäure in die zum klumpen neigende Masse. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Lignine aus anderen Holzarten beim Erhitzen mit Schwefel ähnliche schwarze Dehydrierungsprodukte liefern werden. Bemerkenswert ist, daß beim Erhitzen des künstlichen Pigments im Hochvakuum auf 200° die Inkohlung beginnt, da das erhaltene Produkt 77.4% C und 2.8% H enthält. Die schwarzen Stoffe sind vielleicht als Zwischenprodukte auf dem Wege zur Kohle anzusehen.

Der naheliegende Versuch, die Dehydrierung des Lignins in üblicher Weise mit Selen vorzunehmen, scheiterte an der dazu erforderlichen hohen Temperatur (mindestens 250°); wie oben schon erwähnt, ist die Inkohlung bei dieser Temperatur schon zu weit vorgeschritten, um noch auf ein brauchbares Produkt rechnen zu können; es ist überdies stark selen-haltig.

Die geglückte Isolierung des Ebenholz-Farbstoffes gab Veranlassung, andere farbige Hölzer, deren Pigment-Gehalt nicht durch einen gewöhnlichen Extraktionsprozeß zu gewinnen ist, nach derselben Methode zu untersuchen. Einstweilen gelang so die Isolierung des Pigments des Jarrah-Holzes (*Eucalyptus marginata*), das rotbraun aussieht und ebenfalls durch den gegenüber dem Lignin verminderten Wasserstoff-Gehalt gekennzeichnet ist. In Arbeit befinden sich außerdem noch einige tropische Farbhölzer, wie Sapeli, Okumé, sog. westafrikanischer Birnbaum, Mahagoni usw.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sei für die gewährte finanzielle Unterstützung bei diesen Untersuchungen verbindlichst gedankt.

⁹⁾ Aus diesem Grunde schlugen verschiedene Versuche, den entbundenen Schwefelwasserstoff quantitativ zu bestimmen fehl (nach 34 Stdn. waren erst 10% H₂S, entspr. 0.6% H, gebildet).