

454. E. Wedekind: Bemerkungen zu der Veröffentlichung von R. S. Hilpert und S. Wisselinck über Dioxan-Lignin und den Farbstoff des Ebenholzes.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

R. S. Hilpert und S. Wisselinck¹⁾ haben unlängst über den oben genannten Gegenstand²⁾ eine Kritik veröffentlicht, die darauf hinauskommt, „verhüten zu wollen, daß der Farbstoff des Ebenholzes und das zugehörige Dioxan-Lignin in die zusammenfassende Literatur als Pflanzenbestandteile eingehen.“ Obwohl es mir zweifelhaft erscheint, daß die Ausführungen der beiden Verfasser zu einer restlosen Erfüllung dieser Zielsetzung ausreichen, scheint es mir doch notwendig zu sein, zu den damit verbundenen Behauptungen kurz Stellung zu nehmen, damit sich bei Fernerstehenden nicht irgendwelche irrigen Vorstellungen festsetzen.

Zunächst muß es recht eigenartig erscheinen, daß der Ebenholzfarbstoff ebensowenig ein Pflanzenbestandteil sein soll, wie das von Hilpert³⁾ hartnäckig verleugnete Lignin. Im Ebenholz ist ja das schwarze Pigment so sinnfällig, daß die Pflanzen-Physiologen sich bis vor kurzem über seine chemische Natur nicht klar werden konnten. Auch handelt es sich hier nicht um einen accessorischen Holzbestandteil, sondern um relativ so erhebliche Mengen, daß diese zweifellos für die schwarze Farbe des Ebenholzes verantwortlich zu machen sind. Nachdem ich auf die früher geschilderte Art und Weise das Pigment isoliert und im Gegensatz zu älteren Vorstellungen als ein ligninartiges Produkt erkannt habe, konnte höchstens noch ein Zweifel darüber bestehen, ob der amorphe und durch Umlösen nicht zu reinigende Farbstoff einheitlich ist, bzw. durch die benutzte Aufarbeitungsmethode gegenüber seinem nativen Zustande merklich verändert ist. Selbst wenn zur Entscheidung dieser Frage bei dem augenblicklichen Stand der Dinge eine Möglichkeit bestände, bliebe immer noch die für ein Holzpigment wichtige Erkenntnis, daß hier nicht wie man u. a. früher annahm, fein verteilter Kohlenstoff, sondern eine ligninähnliche Substanz vorliegt, die man künstlich durch Dehydrieren des Lignins nachahmen kann.

In Ermangelung eigener Versuche mit dem Ebenholz, bringen Hilpert und Wisselinck Einwände, die mit der vorliegenden Frage kaum etwas zu tun haben; sie berufen sich nämlich auf das Verhalten von Xylose bzw. Fructose gegen 3—5-proz. Salzsäure, wobei sie das Auftreten einer pechartigen Masse beobachtet haben, deren Kohlenstoffgehalt etwa 2% unter demjenigen des gereinigten Ebenholz-Pigmentes liegt. Da die genannten Autoren selbst zugeben, daß diese Produkte methoxylfrei⁴⁾ sind, also des Hauptmerkmals des Lignins entbehren, so entfällt wohl hierüber jede Diskussion. Es kommt hinzu, daß der Nachweis fehlt, daß im Ebenholz Fructose bzw. Xylose in irgend nennenswerten Mengen vorkommen, so daß im günstigsten Falle höchstens mit geringen Quantitäten von Verunreinigungen aus dieser Quelle gerechnet werden könnte. Überdies weicht das Verhalten der einzigen ernst-

1) B. 69, 680 [1936].

2) vergl. E. Wedekind, B. 68, 2363 [1935].

3) vergl. u. a. B. 68, 380 [1935].

4) Wir haben uns inzwischen selbst davon überzeugt, daß das von Hilpert erwähnte Produkt, das man aus Fructose und heißer Oxalsäure-Lösung erhält, praktisch kein Methoxyl enthält.

lich in Betracht kommenden Zuckerart, der Glucose, von demjenigen der eben erwähnten Zuckerarten gegen salzsäurehaltiges Dioxan deutlich ab. Die „empfindlichen“ Zucker, die durch Behandlung mit 72-proz. Schwefelsäure⁶⁾ oder Dioxan-Salzsäure verharzen und offenbar das Pigment vortäuschen sollen, sind also in irgendwie in Betracht kommenden Mengen gar nicht zugegen. Die Tatsache, daß die nach beendeter Behandlung des Ebenholzes mit Dioxan-Salzsäure und 72-proz. Schwefelsäure hinterbleibende Cellulose stets bräunlich gefärbt ist, wird von Hilpert und Wisselinck wiederum durch die färbenden Zersetzungsprodukte von Zuckerarten gedeutet; nach obigen Ausführungen ist aber eine solche Annahme einstweilen unbewiesen. Jedenfalls wird dadurch die Existenz des Ebenholz-Pigmentes ebensowenig berührt, wie diejenige des Ebenholz-Dioxan-Lignins, das mit seinem Methoxylgehalt von 18.1% genau so eine Isolierungsform des Lignins darstellt, wie die sonstigen Lignine, deren natives Vorhandensein Hilpert und Mitarbeiter trotz neuerer Gegenbeweise⁶⁾ bestreiten.

Um auch das letzte Bedenken gegen die Existenz des Ebenholz-Pigmentes zu widerlegen, habe ich neuerdings durch Versuche von Fr. I. Wenzel denselben Weg eingeschlagen wie kürzlich bei der Isolierung eines einwandfreien Buchen-Lignins, d. h. in der ersten Stufe der Aufarbeitung des Ebenholzes jede Mitwirkung starker Säuren vermieden.

Zu dem Zweck wurden 45 g fein gesiebtes Ebenholzmehl zunächst 5 Stdn. mit heißem Benzol-Alkohol extrahiert, dann 24 Stdn. mit 500 ccm 5-proz. Natronlauge digeriert; die Behandlung mit NaOH wurde nach dem Auswaschen wiederholt, worauf 4 Stdn. mit 7-proz. Oxalsäure unter Turbinieren gekocht, abgesaugt und ausgewaschen wurde. Dann wurde 24 Stdn. mit überschüss. Cuproxam-Lösung geschüttelt, zentrifugiert, mit verd. Essigsäure gewaschen und anschließend 4 Stdn. unter Turbinieren gekocht. Diese Behandlung wurde 5-mal wiederholt. Das erhaltene Gemenge von Pigment und Lignin sah genau so aus, wie das seiner Zeit in der ersten Versuchsphase gewonnene Gemisch von Pigment und Cellulose, es war schwarz, wie das ursprüngliche Holzmehl. Die Entfernung der zweiten Komponente — in diesem Falle des Lignins — macht bei dieser Art der Aufarbeitung Schwierigkeiten, wenn man weiterhin auf jede Säurewirkung verzichten will. Man kann allerdings noch den größten Teil des Lignins durch Erhitzen mit 4-proz. Natronlauge auf 140° zerstören. Das restliche Lignin läßt sich aber nur unter Verwendung saurer Agenzien, z. B. mit Hilfe von alkohol. Salpetersäure nach K. Kürschner⁷⁾ entfernen. Das erhaltene Produkt muß aber hierbei eine Veränderung — wohl wegen der Empfindlichkeit des Pigments gegen Oxydationsmittel — erlitten haben, denn die Analyse zeigt zwar den charakteristischen Mindergehalt an Wasserstoff gegenüber demjenigen des Lignins, aber einen geringeren C-Gehalt und einen erhöhten Methoxylgehalt im Vergleich zu den früher erhaltenen Analysenwerten. Das Verfahren bietet also praktisch keine Vorteile gegenüber der früheren Arbeitsweise. Das Produkt sieht aus wie feines Holzkohlenpulver, es wird durch konz. Bleichlauge unter spontaner Erwärmung und starker Gasentwicklung schnell, durch warme Salpetersäure etwas langsamer angegriffen und schließlich gelöst.

⁶⁾ Jüngst haben Ender u. Uebel (vergl. Cellulosechem. **17**, 102 ff. [1936]) in ihren „Beiträgen zur Ligninbestimmung nach der Schwefelsäuremethode“ die besten Versuchsbedingungen festgestellt und dabei von den diesbezüglichen Hilpertschen Vorstellungen überhaupt keine Notiz genommen.

⁶⁾ vergl. E. Wedekind u. O. Müller (B. **69**, 2363 [1936]) und E. Wedekind, „Der Streit um die Existenz des Lignins“ in „Der Forschungsdienst“ (Neue Folge der Deutschen Landwirtschaftl. Rundschau), Bd. 2, 148 ff. [1936].

⁷⁾ vergl. Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 1, 17 [1934]; Cellulosechem. **12**, 281 ff. [1931] und verschiedene Aufsätze in der „Zellstofffaser“.