

### 363. Richard Siegfried Hilpert und Joachim Pfützenreuter: Die Charakterisierung der pflanzlichen Zellwand durch Behandeln mit Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 20. September 1938.)

Wie wir kürzlich mitgeteilt haben<sup>1)</sup>, verläuft die Einwirkung von Schweizers Reagens auf die pflanzlichen Zellwände durchaus nicht in der Weise, wie man dies früher angenommen hat. Was sich löst, ist keineswegs Cellulose. Beim Versetzen mit Säuren fallen vielmehr Substanzen aus, die wasserärmer sind als Cellulose und außerdem noch Methoxyl enthalten. Die an Menge weit überwiegenden ungelösten Anteile sind Kupferverbindungen, deren Zusammensetzung wir jetzt in einer Reihe von Beispielen festgestellt haben. Es hat sich gezeigt, daß die Menge des gebundenen Kupfers in einer bestimmten Beziehung zum botanischen Charakter der Pflanze bzw. des Pflanzenteils steht.

Bei den Versuchen wurden die fein gepulverten Substanzen nach Extraktion mit Wasser und Alkohol-Benzol mit Schweizers Reagens im Dunkeln 10 Tage behandelt, dann der Rückstand abfiltriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis kein Kupfer mehr in Lösung ging. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° wurde nach dem Versaschen das Kupfer bestimmt. Zum Unterschied gegen frühere Versuche wurde bei der Behandlung mit Schweizers Reagens nicht geschüttelt, daher sind auch die Zahlen, die die Menge des Rückstandes ergeben, von den früher erhaltenen verschieden. Die Ergebnisse zeigt Tafel 1.

Tafel 1.

	Ausbeute	% Cu	Färbung
Rotbuche ( <i>fagus silvatica</i> ) . . . . .	74	6.7	dunkelgrün
Weißbuche ( <i>Carpinus betulus</i> ) . . . . .	67	7.1	„
Erle ( <i>Alnus</i> ) . . . . .	74	6.9	braun
Edelkastanie ( <i>Castania vesca</i> ) . . . . .	61	6.72	dunkelbraun
Ahorn ( <i>Acer</i> ) . . . . .	74	7.5	grün
Heidekraut ( <i>Calluna vulgaris</i> ) . . . . .	78	6.1	„
Bambus . . . . .	74	7.8	hellgrün
Fichte ( <i>picea excelsa</i> ) . . . . .	87	10.3	hellgrün
Kiefer ( <i>Pinus silvestris</i> ) . . . . .	80	9.7	grün
Cypresse ( <i>Cypressus</i> ) . . . . .	88	9.7	hellgrün
Rotceder ( <i>Juniperus virginiana</i> ) . . . . .	80	10.0	blaugrün
Brasilian. Kiefer ( <i>Araucaria brasiliensis</i> ) . . . . .	81	9.8	hellgrün
<i>Taxus Baccata</i> . . . . .	95	10.3	dunkelgrün
<i>Cycas revoluta</i> . . . . .	90	9.5	„
<i>Cycas circinalis</i> . . . . .	92	11.0	dunkelbraun
<i>Gingko biloba</i> . . . . .	96	12.7	grün
Jute . . . . .	72	13.9	blau
Stroh . . . . .	46	13.0	dunkelgrün
Sisalhanf . . . . .	60	13.5	hellgrün
Lindenbast . . . . .	75	12.2	hellblau

<sup>1)</sup> R. S. Hilpert u. A. S. Woo, B. 70, 413 [1937].

Zunächst sieht man, daß zwischen dem Holz der Coniferen und dem der Laubbäume ein prinzipieller Unterschied besteht. Die ersteren nehmen etwa 7%, die letzteren etwa 10% und mehr Kupfer auf. Es ist interessant, daß die beiden untersuchten Arten der *Cycas*, die man als Vorläufer der Coniferen betrachtet, die gleiche Menge Kupfer wie diese anlagern. Ein weiterer Unterschied zwischen Coniferen und Laubhölzern besteht in der Menge der in Lösung gehenden Substanz. Sie ist bei den Coniferen kleiner, und einzelne, wie der *Gingko* und *Taxus*, werden kaum angegriffen.

Eine besondere Gruppe bilden die von der Natur geformten langen Fasern, wie sie in den untersuchten Bastfasern von Jute und Linde sowie in den Gefäßen der *Agave* (*Sisal*) vorliegen. Die von ihnen gebundenen Kupfermengen übertreffen noch die der Coniferen. Zu dieser Gruppe gehört merkwürdigerweise auch das Stroh, das seinen von dem der Hölzer abweichenden chemischen Charakter auch hier zeigt.

Durch Behandlung mit 5-proz. Natronlauge (5 Stdn. auf dem Wasserbad) tritt bei den Hölzern eine Umwandlung ein, die Menge des addierten Kupfers steigt in allen Fällen und besonders bei den Laubhölzern, so daß sie die gleichen Werte erreichen wie die Coniferen (Tafel 2). Dies beweist

Tafel 2. Vorbehandlung mit 5-proz. NaOH.

	Ausbeute mit NaOH	Ausbeute m. Sch. R.	% Cu	Färbung
Weißbuche .....	63	88	13.0	blaugrün
Rotbuche .....	75	89	12.78	„
Edelkastanie .....	74	79	12.64	braun
Fichte .....	85	95	13.9	grün
Kiefer .....	84	100	12.1	blaugrün
Cypresse .....	90	92	12.89	grün
<i>Cycas circinalis</i> .....	70	94	13.9	braun
<i>Gingko biloba</i> .....	87	100	12.93	grün

die schon früher von uns festgestellte Tatsache, daß die Bestimmung der Holzgummizahl durch Extraktion mit Natronlauge kein Lösungsvorgang ist, sondern eine Reaktion, die mit einer chemischen Umwandlung der Holzsubstanz verknüpft ist. Die entstehenden Produkte sind durchweg in Schweizers Reagens weniger löslich als die ursprünglichen Substanzen. Im natürlichen Zustand enthalten die Laubhölzer demnach erheblich weniger freie Hydroxylgruppen als die Coniferen. Durch die Behandlung mit Natronlauge werden Bindungen gelöst, so daß neue Gruppen entstehen, die Kupfer zu binden vermögen. Da gleichzeitig die als Holzgummi bezeichneten Substanzen in Lösung gehen, ist anzunehmen, daß die Bildung neuer Gruppen im Zusammenhang mit der Abspaltung der Holzgummisubstanz erfolgt ist.

Durch Methylierung geht die Fähigkeit der Hölzer, Kupfer zu binden, erheblich zurück. So addiert ein methyliertes Fichtenholz mit 31%  $\text{OCH}_3$  nur 2.08% Kupfer. Da die Methylierung bei Gegenwart von Alkali vorgenommen wird, muß man zum Vergleich die Kupferzahl des mit Alkali behandelten Fichtenholzes (14%) heranziehen. Es würde also, wenn man den addierten Kupfermengen beweisenden Wert beilegen will, in dem bis auf 31%  $\text{OCH}_3$  methylierten Stroh noch  $\frac{1}{7}$  der Hydroxylgruppen frei sein.

Zweimal benzyliertes Fichtenholz addiert kein Kupfer mehr. Im Einklang hiermit steht seine chemische Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe.

Wie wir schon früher berichtet haben, nehmen die Pflanzenteile aus Schweizers Reagens nicht nur Kupfer, sondern auch Stickstoff auf. Während die Kupferverbindungen sehr leicht gespalten werden, ist die Bindung des Stickstoffs außerordentlich fest, so daß sie durch Behandeln mit Säuren nicht mehr gelöst wird und auch in alle Lignine übergeht, welche unter Zuhilfenahme von  $\text{CuO-NH}_3$  hergestellt werden. Diese Tatsache ist von Freudenberg<sup>2)</sup> auch in seiner neuesten Mitteilung noch nicht berücksichtigt worden.

Wir haben im Zusammenhang mit der Untersuchung der Kupferzahl auch die aufgenommenen Mengen an Stickstoff bestimmt, die sich also hier auf einmalige Behandlung mit Schweizers Reagens beziehen. Die Zahlen zeigt Tafel 3. Irgend ein Zusammenhang mit dem botanischen Sy-

Tafel 3..

Holzart	N gebunden	N gebunden nach Vorbehandlung mit NaOH
Rotbuche .....	0.66	0.57
Weißbuche .....	0.65	0.4
Edelkastanie .....	0.99	0.46
Fichte .....	1.03	0.52
Cypresse .....	0.60	
Kiefer .....	0.80	0.4
Cycas circinalis .....	1.06	0.76
Cycas revoluta .....	0.75	
Brasil. Kiefer .....	0.53	
Rotceder .....	0.72	
Stroh .....	0.62	0.47

stem ist nicht erkennbar. Die Stickstoffaufnahme tritt, wenn auch in vermindertem Maße, auch nach der Behandlung mit Natronlauge ein. Die verantwortliche Gruppierung bleibt demnach bis zu einem gewissen Grade erhalten.

Die von uns oben angegebenen Löslichkeiten sind keine Löslichkeiten im Sinne der Phasenlehre. Ersetzt man die Kupferlösung durch eine neue, so gehen wieder Substanzen in Lösung, die anders zusammengesetzt sind als bei der ersten Behandlung. Es ist auch nicht anzunehmen, daß bei dem großen Überschuß an Kupfer die erste Lösung übersättigt war. Verbindet man den chemischen mit einem mechanischen Angriff, z. B. durch Schütteln, so lösen sich größere Mengen. Das gilt für alle Zellwände, insbesondere aber für Stroh und Bastfasern.

Berücksichtigt man diese Umstände, so kann man Schweizers Reagens durchaus benutzen, um pflanzliche Zellwände zu charakterisieren. Es handelt sich aber nicht um ein Reagens auf Cellulose, als welches man diese Lösung bisher immer betrachtet hat.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klink, B. 71, 1810 [1938].