

266. Richard Siegfried Hilpert und Wilhelm Knackstedt: Die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand, II. Mittel.: Die Bastfasern von Baumrinden.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 19. Juli 1939.)

Bei den höheren Pflanzen lassen sich in der großen Anzahl von Gewebearten, aus denen der Organismus aufgebaut ist, zwei Hauptgruppen erkennen: die fertigen oder Dauergewebe und die Bildungsgewebe. Neben den Vegetationspunkten ist besonders das Cambium eine Stelle, an welcher viele neue Gewebe entstehen. Die Gewebe, welche nach dem Innern des Stammes gebildet werden, bezeichnet man als Holz, die nach außen hin gebildeten als Bast und Rinde. Die chemische Forschung hat sich fast ausschließlich mit den Hölzern beschäftigt und die Bastfasern nur in den wenigen Fällen berücksichtigt, in denen sie zur Herstellung von Textilien benutzt werden. Dagegen sind die Bastfasern der Bäume chemisch kaum bekannt. Durch die Untersuchung, über welche wir hier berichten, soll geklärt werden, ob hier zwischen den Bastfasern und den Geweben der Hölzer prinzipiell Unterschiede bestehen. Die anderen Bestandteile der Rinde, insbesondere die Korkzellen, sind durch mechanische Behandlung abgetrennt worden, was meist vollständig gelang. Die Auswahl haben wir zunächst nicht nach einem bestimmten System, sondern nach dem Gesichtspunkt leichter Zugänglichkeit getroffen.

Entsprechend dem von uns früher begründeten Untersuchungsgang¹⁾ wurden zunächst die Elementarzusammensetzung der von allen löslichen Bestandteilen befreiten Substanz und die Methoxylzahl bestimmt. Der Fehler läßt sich hierbei nicht vermeiden, daß Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der einzelnen Zellarten nicht zur Geltung kommen. Sie mechanisch voneinander zu trennen, ist ganz unmöglich; wenn wir sie in ihrer Gesamtheit bearbeitet haben, befinden wir uns in voller Übereinstimmung mit den Methoden, die man bei den Hölzern anwendet. Daß die Differenzen nicht sehr groß sein können, geht daraus hervor, daß die Elementarzusammensetzung der Bastfasern sich nicht ändert, wenn sie mit Alkalien behandelt werden, obgleich dabei ungefähr die Hälfte der Substanz in Lösung geht. Das Ergebnis ist also auch nicht durch Gerbstoffe entstellt worden, welche durch die Alkalien sicher entfernt werden.

Die Elementaranalyse ergibt das durchschnittliche Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasser in der Zellwand, das als „Dehydratationsgrad“ des Kohlehydrats bezeichnet werden kann. Die Cellulose entspricht der Stufe $C_6H_{10}O_5$ und enthält 44.45% Kohlenstoff und 6% Wasserstoff. Die bei Bastfasern erhaltenen Zahlen sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Die erste Gruppe enthält die Ergebnisse von Bastfasern der Coniferen.

Nach den erhaltenen Zahlen unterscheiden sich die Bastfasern von Fichte und Kiefer sehr wesentlich in ihrer Zusammensetzung von der der zugehörigen Hölzer, die etwa 49–50% Kohlenstoff und 6% Wasserstoff enthalten bei einer Methoxylzahl von 4.5–5% OCH_3 . Der Kohlenstoffgehalt der Bastfasern liegt weit niedriger, die Wasserstoffgehalte auf der gleichen Höhe wie bei den Hölzern.

¹⁾ B. 69, 1509 [1936].

Tafel 1. Elementarzusammensetzung der Bastfasern.

| | % C | % H | % N | % OCH ₃ |
|---|-------|------|------|--------------------|
| Fichte (<i>Picea excelsa</i>) | 47.04 | 5.76 | — | 1.6 |
| Kiefer (<i>Pinus silvestris</i>) | 46.62 | 5.98 | 0.49 | 1.0 |
| <i>Taxus baccata</i> | 43.24 | 5.20 | 0.49 | 1.2 |
| Ginkgo (<i>Ginkgo biloba</i>) | 44.87 | 5.32 | 0.68 | 1.7 |
| Thuja | 51.47 | 6.04 | — | 1.9 |
| <i>Eucalyptus</i> | 51.12 | 5.78 | 0.48 | 5.3 |
| Rotbuche (<i>Fagus silvatica</i>) | 48.66 | 5.96 | — | 4.2 |
| Weißbuche (<i>Carpinus Betulus</i>) | 47.61 | 5.43 | 0.50 | 5.3 |
| Eiche (<i>Quercus pedunculata</i>) | 46.79 | 5.53 | 0.41 | 3.5 |
| Linde (<i>Tilia ulmifolia</i>) | 46.99 | 6.05 | 0.89 | 3.6 |
| Ahorn (<i>Acer campestre</i>) | 48.00 | 5.66 | 0.68 | 4.7 |
| Pappel (<i>Populus alba</i>) | 47.99 | 5.69 | — | 4.4 |
| Haselnuß (<i>Corylus Arellana</i>) | 50.74 | 6.12 | — | 3.3 |
| Holunder (<i>Sambucus nigra</i>) | 48.35 | 5.96 | — | 2.1 |
| Salweide (<i>Salix caprea</i>) | 45.51 | 5.67 | — | 3.2 |

Über das Holz des Ginkgo Biloba, einer Conifere, welche Blätter bildet, sind bisher Zahlen nicht bekannt geworden. Nach unseren Bestimmungen ist die Elementarzusammensetzung die gleiche wie die der Fichte (50.0% C und 6.15% H), von der es sich durch die relativ hohe Methoxylzahl, 6.3 %, unterscheidet. Die Bastfaser des Ginkgo hat einen noch niedrigeren Kohlenstoffgehalt als die von Fichte und Kiefer. Der Wasserstoffgehalt von 5.32% liegt aber unter der Grenze, welche bei Kohlehydraten noch möglich ist. Dasselbe gilt für die Bastfaser des *Taxus*, bei der auch der Kohlenstoffgehalt unter dem der Cellulose liegt. Ähnliche Zusammensetzungen findet man bei den Pektinsäuren, so daß sehr wohl die Möglichkeit besteht, daß carboxylhaltige Substanzen zum Aufbau der Faser mit beitragen. Zum Unterschied von den Pektinen werden sie hier durch Alkalien nicht gespalten. (Vergl. weiter unten.)

Die Bastfasern der *Thuja* sind tiefbraun und unterscheiden sich dadurch schon äußerlich von den weißen Bastfasern der bisher behandelten Coniferen. Dieser Unterschied drückt sich auch in der Zusammensetzung aus, welche bei der Bastfaser der *Thuja* der der Hölzer entspricht, mit Ausnahme der Methoxylzahl, welche wie bei den Bastfasern der anderen Coniferen unter 2% liegt. Dadurch ergibt sich ein vielleicht zufälliger Gegensatz zu den Bastfasern der von uns untersuchten Laubbäume, deren Methoxylzahl in vielen Fällen sehr nahe an die der Hölzer herankommt, ohne sie ganz zu erreichen. Beim *Eucalyptus* ergibt das Holz 7.3 % OCH₃, bei Rot- und Weißbuche etwa 6% OCH₃. Die Kohlenstoffgehalte liegen mit Ausnahme des *Eucalyptus*bastes unter der Grenze, welche man bei den Hölzern findet. Da auch hier in einzelnen Fällen der Sauerstoffgehalt höher ist, als der Zusammensetzung der Kohlehydrate entspricht, kann man schließen, daß ähnliche Einflüsse sich geltend machen wie bei dem Bast von Ginkgo und *Taxus*.

Der Unterschied zwischen den Bastfasern und Hölzern zeigt sich besonders deutlich in den Reaktionsprodukten mit Säuren, in erster Linie in

Menge und Methoxylzahl des mit 72-proz. Schwefelsäure gebildeten Lignins.

Vor allem bei dem Holz der Fichte hat man festgestellt, daß die Methoxylgruppe bei der Behandlung mit kalten Mineralsäuren sich im Reaktionsprodukt wiederfindet. Man schloß daraus, daß sie an das Lignin geknüpft sei und hat sogar aus der Methoxylzahl der Hölzer einen theoretischen Ligningehalt berechnet.

Ebenso wie bei den Fruchtschalen²⁾ der Pflanze zeigt sich bei den Bastfasern, daß von einer bestimmten Methoxylzahl eines Lignins nicht die Rede sein kann, und daß auch die Menge des gebildeten Lignins in keiner Beziehung zu den Ligninzahlen der Hölzer steht. Die Zahlen streuen in weiten Grenzen (Tafel 2). Bei Thuja und Eucalyptus liegen die Ligninzahlen über denen der Hölzer, bei Rotbuche, Weißbuche, Ahorn sind Holz und Bast etwa gleich, bei Fichte und Ginkgo bilden die Hölzer weit mehr Lignin als die Bastfasern. Nach unseren Untersuchungen bildet das Holz des Ginkgo sogar 36% Lignin. Im allgemeinen liegen die Methoxylzahlen der Bast-Lignine tiefer als die der Holz-Lignine. Besonders charakteristisch ist dies für die Bastfaser der Kiefer, deren Lignin nur etwa 1.4% OCH₃ gegenüber 15% im Holz-Lignin ergibt. Wäre das Methoxyl an das Lignin gebunden und dieses ein Bestandteil der Bastfaser, so müßte sein Methoxylgehalt bei 8% liegen. Was wir früher für die Samenschalen festgestellt haben, zeigt sich also auch hier, daß die aus dem Verhalten der Hölzer abgeleiteten Regeln versagen, wenn man sie auf andere Pflanzenteile übertragen will.

Tafel 2.

| | % Lignin | % OCH ₃ im Lignin | % Pentosan |
|------------------|----------|------------------------------|------------|
| Fichte | 6.2 | 7.4 | 5.7 |
| Kiefer | 12.7 | 1.4 | 5.2 |
| Taxus | 12.8 | 0.8 | 16.6 |
| Ginkgo | 8.5 | 5.6 | 17.1 |
| Thuja | 33.7 | 7.8 | 9.4 |
| Eucalyptus | 25.6 | 9.2 | 20.1 |
| Rotbuche | 21.5 | 14.3 | 12.4 |
| Weißbuche | 20.2 | 12.3 | 21.3 |
| Eiche | 12.1 | 9.0 | 19.3 |
| Linde | 8.9 | 12.5 | 19.3 |
| Ahorn | 21.2 | 14.6 | 21.7 |
| Pappel | 17.5 | 13.2 | 19.8 |
| Haseleuß | 15.6 | 7.7 | 20.3 |
| Holunder | 7.7 | 9.4 | — |
| Salweide | 12.1 | 13.2 | 17.4 |

Die festgestellten Zahlen sind ganz zwanglos zu erklären, wenn man die Lignine als Reaktionsprodukte betrachtet, in welche das Methoxyl je nach seiner Bindung übergeht oder nicht.

²⁾ Hilpert u. Krüger, B. 72, 400 [1939].

Die Verschiedenheit von Bastfasern und Hölzern zeigen auch die Pentosanahlen (Tafel 2), welche bei den Bastfasern von Fichte und Kiefer weit niedriger, bei Taxus und Ginkgo weit höher liegen als bei den entsprechenden Hölzern, welche bei der Bestimmung etwa 10% Pentosan ergeben.

Wie wir früher gezeigt haben³⁾, besitzen die bei der Destillation mit Salzsäure zurückbleibenden Produkte dieselbe Elementarzusammensetzung wie die Reaktionsprodukte, welche aus Zuckern, Furfurol und Oxymethylfurfurol mit Säuren entstehen.

Die Bildung des Furfurols aus Pentosen ist bisher stets unter Verwendung der freien Zucker quantitativ untersucht worden. Diese Erfahrungen sind aber nicht ohne weiteres auf die in Polysacchariden gebundenen Pentosen zu übertragen. Bei der Behandlung eines Pflanzenteils mit heißer Salzsäure finden nebeneinander zwei Reaktionen statt: die Hydrolyse, durch welche die Zucker in Freiheit gesetzt werden und die Abspaltung von Wasser aus Zuckern, welche zu Furanen führt. Erfolgt die Hydrolyse rascher, so entsteht aus den Pentosen Furfurol, das überdestilliert; im anderen Fall bilden sich aus ihnen die schwarzen Substanzen, welche zusammen mit den Reaktionsprodukten der Hexosen den Rückstand bilden.

Faßt man die Pentosanahlen in dieser Weise auf, so beziehen sie sich auf den Teil der Pentosen, der verhältnismäßig rasch abgespalten wird. Wenn also bei der Bastfaser der Rotbuche nur etwa die Hälfte an Furfurol gebildet wird wie bei der Bastfaser der Weißbuche, so kann man daraus schließen, daß die Bastfaser der Rotbuche weniger leicht hydrolytisch gespalten wird als die der Weißbuche. Einen Unterschied im umgekehrten Sinn findet man zwischen Ginkgo und Fichte. Beide Hölzer enthalten nach der Bestimmung 10% Pentosan, während die Bastfasern der Kiefer 5.7 und des Ginkgo 17.1% Pentosan ergeben.

Tafel 3. Behandlung mit 5-proz. Natronlauge.

| | % Rückstand | % OCH ₃ im Rückstand | % OCH ₃ im Bast |
|-----------------|----------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Fichte | 55 | 2.2 | 1.6 |
| Kiefer | 53 | 1.8 | 1.0 |
| Taxus | 40 | 1.9 | 1.2 |
| Ginkgo | 43 | 2.4 | 1.7 |
| Thuja | 50 | 2.5 | 1.9 |
| Weißbuche | 60 | 6.4 | 5.3 |
| Eiche | 65 | 4.4 | 3.5 |
| Linde | 59 | 4.3 | 3.6 |
| Ahorn | 65 | 5.6 | 4.7 |

Auch gegen Alkalien verhalten sich die Bastfasern ganz anders als die Hölzer. Während die Hölzer der Coniferen nur wenig angegriffen werden, gehen die Bastfasern viel stärker in Lösung, so daß der Rückstand nur etwa

³⁾ Hilpert u. Meybier, B. **71**, 1962 [1938].

40–55% beträgt. Der einzige Unterschied, der deutlich hervortritt, ist die Erhöhung der Methoxylzahl im Rückstand (Tafel 3). Dagegen wird die Elementarzusammensetzung nicht geändert, wofür wir in Tafel 4 einige Beispiele geben.

Tafel 4.

| | Weißbuche | Eiche | Ginkgo |
|------------------------|-----------|-------|--------|
| % C im Rückstand | 47.64 | 46.33 | 44.63 |
| % C im Bast | 47.61 | 46.79 | 44.87 |
| % H im Rückstand | 5.42 | 5.86 | 5.44 |
| % H im Bast | 5.43 | 5.53 | 5.32 |

Die mikroskopische Betrachtung zeigt, daß die Fasern, abgesehen von einer leichten Quellung, äußerlich unverändert bleiben. Die Auflösung hat also stattgefunden, ohne daß ein Zerfall eingetreten ist. Es sind auch nicht bestimmte Zellarten verschwunden. Die Reaktion auf Lignin mit Phloroglucin-Salzsäure, die bei vielen Bastfasern positiv ist, verschwindet bei der Behandlung mit Natronlauge, entsprechend der Intensität der Behandlung, teilweise oder vollständig. Die Mäulesche Reaktion⁴⁾ auf Lignin ist bei den Bastfasern von Ginkgo negativ, stark positiv bei den Bastfasern von Weißbuche, Eiche und Linde. Nach der Behandlung mit Natronlauge wurde auch die Reaktion ungleichmäßig und abgeschwächt. Keine dieser Reaktionen hängt augenscheinlich mit dem Methoxylträger zusammen. Sie kann auch auf keinen wesentlichen Bestandteil ansprechen, dessen Eliminierung sich in der Elementarzusammensetzung hätte ausdrücken müssen. Man kann vielmehr den Schluß ziehen, daß die Elementarzusammensetzung einzelner Zellbestandteile sich nicht wesentlich vom Durchschnitt unterscheidet.

Entsprechend ihrer Zugehörigkeit zum lebenden Teil des Baumes enthalten die Bastfasern mehr Stickstoff als die Hölzer, etwa 0.5–0.9% gegenüber 0.1–0.2% bei den Hölzern. Diese Zahlen liegen aber weit niedriger als bei den Blättern oder den sprossenden Teilen der Pflanze, bei denen 4–6% gefunden werden. Da auch nach der Behandlung mit Natronlauge, bei der u. U. vorhandene Proteine sicher entfernt werden, die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff nicht geändert sind, ist das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasser nicht durch andere Bestandteile entstellt worden.

Um einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung des Bastes zu erhalten, wurden einige Proben in Gegenwart von 35-proz. Natronlauge mit Dimethylsulfat methyliert (Tafel 5). Hierbei verhielten sich die Bastfasern von Kiefer und Eucalyptus, die sonst in der Zusammensetzung außerordentlich verschieden sind, gleich, indem sie sich zur selben Grenze methylieren ließen wie die Hölzer, nämlich bis 36% OCH_3 , während die Bastfaser der Fichte bei 29% und die der Rotbuche bei 19% stehenblieb. Die Sonderstellung der Rotbuche zeigt sich auch hier.

⁴⁾ Aufeinanderfolgende Behandlung mit neutralem Permanganat, verd. Salzsäure und wäßrigem Ammoniak.

Tafel 5.

| | Fichte | Kiefer | Eucalypt. | Rotbuche |
|--------------------------|--------|--------|-----------|----------|
| % OCH ₃ | 1.55 | 1.00 | 5.30 | 4.43 |
| 1 × methyliert | 14.66 | 12.86 | 14.40 | 10.75 |
| 2 × methyliert | 20.57 | 28.18 | 25.85 | 14.55 |
| 3 × methyliert | 29.50 | 37.21 | 34.15 | 15.48 |
| 4 × methyliert | 29.17 | 35.95 | 36.24 | 19.02 |
| 5 × methyliert | — | 36.02 | 36.14 | 17.50 |
| 6 × methyliert | — | — | — | 18.12 |
| % C | 52.60 | 52.74 | 52.93 | 51.76 |
| % H | 7.00 | 7.10 | 7.32 | 6.22 |

Die Einwirkung von Äthylendiaminkupfer auf Hölzer ist kürzlich von uns untersucht worden⁵⁾. Es hatte sich hier gezeigt, daß Kiefernholz im Gegensatz zu den Hölzern der Laubbäume weniger angegriffen wurde. Die Bastfasern verhalten sich umgekehrt. Der Kiefernbast wurde bei weitem mehr angegriffen als der Bast von Weißbuche und Eiche. Kiefernbast ging bis zu 67% in Lösung, Weißbuchen- und Eichenbast nur bis zu 35 bzw. 49%. Auch die Lösungen verhielten sich ganz verschieden. Beim Kiefernbast konnte der gelöste Anteil durch Säuren fast ganz wieder ausgefällt werden, bei Weißbuche und Eiche nur etwa zur Hälfte. Wahrscheinlich handelt es sich überhaupt nicht um einen Lösungsvorgang, sondern um einen chemischen Eingriff, welcher die Bindungsverhältnisse in der Substanz wesentlich verändert. Der Bast der Weißbuche z. B. ergibt 20% Lignin, während nach der Behandlung mit Äthylendiaminkupfer sowohl der Rückstand wie das ausgefallte Produkt die gleiche Zahl von 27% Lignin ergeben.

Wie bei den Hölzern zeigt sich auch hier klar, daß Äthylendiaminkupfer aus den Bastfasern keine Cellulose herauslöst. Es handelt sich vielmehr um Substanzen, welche mit Säuren Lignin bilden und sich auch sonst ähnlich verhalten wie die Hölzer, nur mit dem Unterschied, daß der quantitative Verlauf anders ist. An keiner Stelle zeigt sich ein Hinweis, daß überhaupt freie Cellulose in den untersuchten Fasern vorkommt. Damit unterscheiden sich diese Fasern völlig von den wichtigen Textilfasern Ramie, Hanf, Nessel und Flachs, deren Zusammensetzung der der theoretischen Cellulose sehr nahe kommt (Tafel 6).

Bei Ramie haben wir festgestellt, daß bei der Kochung mit Natronlauge oder Natriumsulfit zwar 20—30% in Lösung gingen, daß sich aber trotzdem

Tafel 6.

| | % C | % H | % OCH ₃ |
|---|------|-----|--------------------|
| Manilahanf | 44.7 | 6.2 | 1.03 |
| Nessel grün | 45.1 | 6.5 | — |
| Flachs | 45.4 | 6.4 | 0.33 |
| Ramie grün | 44.4 | 5.9 | — |
| Ramie gekocht mit Na ₂ SO ₃ | 43.8 | 6.2 | — |
| Ramie gekocht mit NaOH | 44.1 | 6.4 | — |

⁵⁾ Hilpert u. Pfützenreuter, B. 72, 607 [1939].

die Elementarzusammensetzung nicht wesentlich änderte⁶⁾. Bei allen diesen Fasern sind die Zahlen für Methoxyl und Lignin sehr niedrig. Mit der Cellulose haben sie insbesondere das Kennzeichen gemeinsam, daß sie mit Schweizers Reagens fast ganz in Lösung gehen.

Neben den z. Tl. großen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung besteht doch ein gemeinsames Kennzeichen für die eben genannten Textilfasern von Ramie, Hanf und Nessel und die Bastfasern der Bäume. Durch Behandlung mit Aufschlußmitteln wird der Zusammenhang der langen Faser sehr viel weniger gelöst als bei den Hölzern und bei Stroh, so daß sie selbst Kochprozesse überstehen, ohne in kleine Teile zu zerfallen. Sicher kann der Kreis der für Textilizwecke verwendbaren Fasern noch erheblich erweitert werden.

Die Untersuchungen, über welche wir hier berichtet haben, sind noch ganz lückenhaft. Sie zeigen aber, wie differenziert die einzelnen Teile der Pflanze aufgebaut sind, und daß demgegenüber das heute übliche primitive Schema ganz unzureichend oder falsch ist.

Die qualitative Fragestellung, ob Pflanzenteile verholzt sind oder nicht, kann man quantitativ auf die Methoxyl- oder Ligninzahl zurückführen. Je nachdem man die eine oder die andere als Kennzeichen nimmt, kommt man zu ganz verschiedenen Schlüssen. Freie Cellulose wird auch in Bastfasern nur in seltenen Fällen gefunden. Zu einem Verständnis der Vorgänge, welche zum Aufbau dieser unter sich so verschiedenen Gewebe führen, fehlen noch die einfachsten Voraussetzungen.

267. Hermann Leuchs: Bemerkungen zu der Arbeit von H. L. Holmes und R. Robinson: Re-examination of the Action of Bromine on Diketonucidine and its Bearing on the Structure of the Alkaloids*) (Strychnine and Brucine).

Im Jahre 1932 habe ich einen Versuch beschrieben¹⁾, bei dem ich durch Einwirkung von 2 Äquival. Brom auf Dioxonucidin²⁾, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, das Bromierungsprodukt $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ als Perchlorat erhalten habe. Die genannten Autoren haben nun bei der Wiederholung der Bromierung nur das Ausgangsmaterial, wie es scheint zu 90%, als Salz zurückgewonnen.

Es ist nun völlig verkehrt, wenn sie ihren Mißerfolg durch Vermutungen über experimentelle Mängel meinerseits erklären wollen. Ich selbst habe sicher nicht so gearbeitet, daß ich nur die nach meiner Angabe noch vorhan-

⁶⁾ Unverkennbar ist die Aufnahme von Wasser, durch welche die Stufe $C_6H_{10}O_5$ unter Bildung von wasserreicherer Kohlehydrate überschritten wird.

*) Journ. chem. Soc. London **1939**, 603.

¹⁾ B. **65**, 1237 [1932].

²⁾ Diesen von mir gefundenen Stoff habe ich nie unzutreffend als „Diketonucidin“ bezeichnet, er ist ein cyclisches Monoketamid, wie es auch im Isatin vorliegt.