

8. J. Größ: Über die Ligninsubstanz.

(Eingegangen am 8. November 1922. Vorgetragen in der Dezembersitzung.)

Ein geeignetes Material zur Herstellung der Ligninsubstanz bildet die Papierfaser aus Holzschliff, die man durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge (4%) und durch Auskochen mit Wasser zu reinigen hat. Doch ist die Ausbeute viel geringer als aus Buchenholzspänen, die man noch einer zweiten Reinigung mittels Alkohols und Äthers unterwerfen muß.

Die aus der gereinigten Holzmasse durch Abspaltung mit Alkohol-Salzsäure gewonnene Substanz hat die Formel $C_{26}H_{46}O_{10}$, aus der sich folgende Werte ergeben: C = 60,2 %, H = 9 %, O = 30,8 %. Durch die Elementaranalyse wurden gefunden: C = 60 %, H = 10,5 %, O = 30 %.

Löslichkeit: Die Substanz stellt nach mehrmaliger Fällung aus Alkohol in Wasser ein schwach gelblichweißes Pulver dar; sie ist löslich in Alkohol, Chloroform und Azeton, unlöslich oder sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Xylol und wie erwähnt in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°, wobei keine Zersetzung eintritt.

Da die Substanz durchaus nicht in Natriumbisulfidlösung lösbar ist und die SCHIFFSche Aldehydprobe negativ ausfällt, handelt es sich auch nicht um einen Aldehyd, und die Verbindung ist als Ligninester oder als Ligninalkohol zu bezeichnen.

Vergleich mit Coniferylalkohol: Dieser wurde dargestellt aus Emulsin und Coniferin und in Äther gelöst. Gibt man einige Tropfen dieser Lösung auf ausgespanntes Filtrierpapier und setzt nach dem Abdunsten ein wenig Salzsäure hinzu, so erhält man eine violettblaue Färbung. Hat man noch auf der Fläche einige Kriställchen Phloroglucin verteilt, so erscheinen an diesen Stellen rote Flecke.

Da der Ligninalkohol fast unlöslich in Äther ist, so muß man für die entsprechende Reaktion die alkoholische Lösung des Ligninalkohols verwenden. Wird damit der Versuch in der gleichen Weise durchgeführt, so tritt eine gelbbraune Färbung mit roten Flecken auf, dagegen keine Spur blau.

Reaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure bringt mit der äthylalkoholischen Lösung des Ligninalkohols eine braunviolette

Färbung hervor. Der gleiche Farbenton stellt sich durch Coniferylalkohol mit Schwefelsäure ein.

Die Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure geschieht am leichtesten in alkoholischer Lösung.

In Alkalien löst sich der Ligninalkohol mit gelbbrauner Färbung. Fällt man alsbald mit Essigsäure, so erhält man weißliche Flocken, die mit Phloroglucin und Salzsäure noch rot werden.

Beim Kochen der alkalischen Lösung scheidet sich allmählich ein kristallinischer Niederschlag ab. Filtriert man diesen ab und fällt nun das Filtrat mit Essigsäure, so geben die Flocken nicht mehr die rote Phloroglucin-Salzsäurereaktion: Der Ligninalkohol ist gespalten worden, und der Benzolkern ist in den ausgefallenen kristallinischen Niederschlag übergegangen. Der andere Teil, mit Essigsäure ausgefällte Flocken, färbt sich mit Jod und konzentrierter Schwefelsäure schön rotviolett, wobei sie sich in eine zähflüssige Masse verwandeln.

Mit 1,5prozentiger Schwefelsäure längere Zeit unter dem Rückflußkühler erhitzt, trat keine Verzuckerung ein, aber die Flocken verfärbten sich schwach und wurden kristallinisch; sie lösten sich nun nicht mehr in Kalilauge und färbten sich auch nicht mehr wie vorher mit Jod und konz. H_2SO_4 .

Diese Eigenschaft und der Ausfall der charakteristischen Färbung mit Orcin oder Resorcin in Verbindung mit HCl zeigen an, daß im Ligninalkohol Cellulosereste mit dem Benzolkern verbunden sind.

Farbenreaktionen.

In Salzsäure gibt der Ligninalkohol außer mit Phloroglucin noch zwei hervorstechende charakteristische Färbungen:

Mit Orcin tritt eine schön rötlichviolette Färbung ein.

Mit Resorcin erscheint eine bräunlichschieferblaue Tinktion, die allmählich in ein dunkles Graublau übergeht.

Mit Pyrrol wird die Flüssigkeit orange, übergehend in rotbraun und bei Zusatz von $KClO_3$ tief dunkelrot.

Mit Menthol: Ein unbestimmbares Braunviolett, ebenso mit α -Naphthol ein ähnlicher, mehr rötlicher Farbenton.

Mit Thymol: Die Färbung wird hellbraun und bei Zusatz von $KClO_3$ (zu der salzsauren Lösung) braun bis gelbbraun. Bei starkem Chloratüberschuß erhält man Gelb bis Grünlichgelb. Ebenso gibt Guajacol wechselnde Nüancen: Man beobachtet Grünlichgelb, welches allmählich violett wird und bei Zusatz von $KClO_3$ rot.

Mit Pyrogallol: Eine violette Färbung.

Die nun folgende Reaktion ist die wichtigste: Man löst einige Milligramm des ausgefällten Ligninalkohols in abs. Alkohol und etwa die doppelte Menge Brenzkatechin, dann übersäuert man mit Salzsäure und schichtet diese Lösung auf konzentrierte Schwefelsäure; alsbald erscheint an der Berührungsfläche eine braunviolette Färbung, die in ein schönes Amethystviolett übergeht.

Führt man die gleiche Reaktion aus, aber setzt für den Ligninalkohol Coniferin, so wird die Färbung violetterorange, und nimmt man Vanillin, so erhält man ein schönes Rosenrot. Diese drei Färbungen sind wohl unterscheidbar; andererseits zeigt sich darin aber eine Verwandtschaft dieser 3 Körper.

Nachweis der Verholzung.

Die eben erwähnte Brenzkatechinreaktion benutze ich, um chemisch die Verholzung nachzuweisen: Einige Gramm fein zerschnittenes Zeitungspapier wird mit rauchender Salzsäure durchfeuchtet, mit der doppelten bis dreifachen Menge Alkohol übergossen und einige Minuten auf dem Siedepunkt erhalten. Diese Versuchslösung, zu der man ein wenig Brenzkatechin hinzufügt, wird über konzentrierte Schwefelsäure aufgeschichtet; sogleich wird die Berührungsfläche braunviolett, und es breitet sich eine schöne Amethystfärbung aus.

Ein anderer Teil der Versuchslösung wird in eine Küvette gefüllt, dann setzt man etwas Phloroglucin hinzu, wodurch die Rotfärbung eintritt. Wir bringen nun die Lösung vor den Spektralapparat und beobachten, daß Violett, Blau und Grün zurückgehalten wird, etwa bis zu dem Skalateilstrich 4,5. Mit dem folgenden Teilstrich 5 beginnt im Spektrum Grün. Es wird also alles rote und gelbe Licht von 1 bis 4,5 durchgelassen. Die Voraussetzung ist, daß die Lichtintensität auf die Konzentration der Lösung eingestellt ist. Bei schwacher Konzentration muß also die Lichtquelle verringert werden.

Nach dieser Methode gelang der Nachweis des Lignins in einer Keuperkohle. Herr Professor GOTHAN überließ mir freundlichst eine Kohle aus der Sammlung des Palaeobotanischen Instituts. Sie stammte aus dem Keuper von Ponoschau, O.-Schl. und enthielt Araucarioxylon mit gut erhaltenen Merkmalen. Die fein pulverisierte Substanz blieb zur Herauslösung der Huminstoffe unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in 4 prozentiger Natronlauge stehen und wurde dann nach Auswaschen derselben mit Alkohol-Salzsäure unter dem Rückflußkühler solange erhitzt, bis die Lösung anfang bräunlich zu werden. Damit wurden 2 Küvetten angefüllt,

zu deren einer etwas Phloroglucin gesetzt wurde: Der Unterschied in der Absorption des kurzwelligen Lichtes trat deutlich und zweifellos hervor. Auch die zweite Reaktion fiel positiv aus: Die mit Brenzkatechin versetzte Versuchslösung wurde über konzentrierte Schwefelsäure aufgeschichtet; bald breitete sich aus der braunviolett gefärbten Berührungsfläche die amethystfarbige Zone aus. Die Ponoschauer Keuperkohle mußte somit Lignin enthalten, woraus ich die wichtige Schlußfolgerung machen konnte, daß Oxydationsprozesse bei der Verkohlung nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Über anderweitige Färbungen ist noch folgendes zu berichten: MILLONs Reagens färbt den frisch gefällten Ligninalkohol schwach rot; die Färbung ist weniger intensiv als die des Eiweiß.

Die Thallinbase wird mit Ligninalkohol gelb.

In einer Lösung von Neutralrot und Aluminiumacetat speichert der Ligninalkohol wie die Holzfaser selbst diesen Farbstoff lebhaft und färbt sich rot. Ebenso wird Congorot, aber etwas schwerer und langsamer einer Farblösung entzogen, die im entsprechenden Maße heller wird; noch viel weniger wird Tropaeolin angenommen, und eine Fuchsinlösung wird entfärbt, ohne daß die Färbung auf den Niederschlag übergeht. Ebenso wird Cyanin aus einer mit Wasser verdünnten Acetonlösung nicht aufgenommen. Die wichtigste Reaktion ist diejenige des Ligninalkohols mit Vanadylphosphat. Zu der Lösung dieses Salzes in Wasser setzt man die alkoholische Lösung des Ligninalkohols, so daß das Salz im Überschuß ist. Nachdem der gelbbraune Niederschlag ausgefallen ist, setzt man etwas Phosphorsäure hinzu, wodurch sich das überschüssige Salz leicht löst. Nach dem Erwärmen ballt sich der flockige Niederschlag, der unter dem Mikroskop feinkörnig kristallinisch erscheint.

Der Ligninalkohol verhält sich genau so wie die Holzfaser selbst. Bringt man einige Körnchen auf den Objektträger und setzt einen Tropfen Vanadylphosphatlösung mit überschüssigen Kriställchen hinzu, so sieht man diese allmählich da verschwinden, wo sie sich zusammenbefinden mit den Massenteilchen des Ligninalkohols, die sich bei diesem Vorgang verfärben. Der entstandene neue Körper besitzt ein anderes Lösungsvermögen gegen Alkohol und Chloroform.

0,092 g dieser Substanz = 0,0054 g Vd_2O_5 oder 5,7%. Mit Phloroglucin und Salzsäure erhält man eine Rotfärbung, die gelb abgetönt ist. Da auch die Formel $(C_{26}H_{45}O_{10})Vd_3 = 5,7\% Vd_2O_5$ ergibt, ist das Vanadin in das Molekül eingetreten und die Be-

zeichnung Vanadyligninester zutreffend. Dieser Körper löst sich in Rubidiumlauge, aus der er anscheinend wieder auskristallisiert. In Kiefernholz ist die Substanz, welche den Ligninalkohol liefert, ungleich verteilt, und zugleich ergaben die Aschenanalysen, daß nur geringe Mengen Vanadinsäure von der Holz Zellwand aufgenommen werden. Die folgenden Holzproben waren mit Vanadylphosphat gefärbt, mit Wasser bis zur Entfernung der sauren Reaktion ausgewaschen und dann verascht worden.

0,644 g Holz, gefärbt,	= 0,0009 g Vd_2O_5	= 0,14%
0,856 g „ „	= 0,0017 g Vd_2O_5	= 0,2%
1,013 g „ „	= 0,0004 g Vd_2O_5	= 0,04%
0,701 g „ „	= 0,0008 g Vd_2O_5	= 0,11%

Nach obiger Bestimmung (5,7% Vd_2O_5) waren daher in diesen Holzproben 1 bis 3,4% Vanadyligninester. Rechnet man hiervon die Vanadinsäuremenge ab, so erhält man für die das Vanadylphosphat aufnehmende Ligninsubstanz (als Ligninalkohol berechnet) den durchschnittlichen Betrag von 2,1% und als höchsten Wert 3,3%.

Dies stimmt ungefähr mit CZAPEKs Angaben überein, wonach der Ligninaldehyd oder Hadromal, wie er vom Autor genannt wurde, nicht 1 bis 2% der Trockensubstanz des Holzes übersteigt. Es sei hier noch erwähnt, daß Vanadylphosphat sehr leicht mit dem Ligninaldehyd reagiert, den ich nach CZAPEKs Vorschrift durch Behandlung von Kiefernholz mit Zinnchlorür zu erhalten suchte. Doch war die Substanzmenge zu gering und nicht rein genug, so daß ich davon Abstand nahm, eine Aschenanalyse zu machen. Vanadylphosphat reagiert auch mit anderen Aldehyden wie Benzaldehyd, Äthylaldehyd, Salicylaldehyd etc.

Schließlich blieb noch übrig, die Alkoholnatur der Substanz nachzuweisen: Eine kleine Menge derselben wurde 2 bis 3 Tage mit konzentriertem H_2O_2 abwechselnd im Sonnenlicht und bei mäßiger Wärme digeriert. Die filtrierte Lösung gab mit CuO ein bläulichgrünes Salz, das ligninsäure Kupfer, welches in der folgenden Abhandlung näher charakterisiert wird.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1923

Band/Volume: [41](#)

Autor(en)/Author(s): Grüss(Grüß) J.

Artikel/Article: [Über die Ligninsubstanz 48-52](#)