

9. J. GRÜß: Die Oxydation des Ligninalkohols zu Ligninsäure und das Vorkommen der Ligninsäuren in der Natur.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

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

Tracheidenzellen aus Kiefernholz wurden mit Perhydrol (Präparat MERK) angefeuchtet und unter schwacher Erwärmung solange gehalten, bis die Flüssigkeit abgeraucht worden war. Unter dem Mikroskop zeigten sich nun die Holzwandungen mit Kriställchen bedeckt, während Phloroglucin und Salzsäure anzeigten, daß das Lignin fast ganz verschwunden war. Es waren meist kleine vierseitige Säulen, die häufig an beiden Enden mit vierseitiger Pyramide endigten.

Um diese Kristalle näher untersuchen und vergleichen zu können, mußte ich zur Darstellung der Ligninsäure schreiten.

Weißes Holzschliffpapier wurde längere Zeit mit Wasser ausgekocht, dieses dann abgepreßt und die Masse getrocknet. Diese Substanz gab mit Phloroglucin und Salzsäure eine intensive Rotfärbung. Sie wurde mit rauchender Salzsäure durchfeuchtet und dann in dem doppelten Volum Alkohol unter dem Rückflußkühler solange erhitzt, bis sich eine leichte Verfärbung zeigte. Nun wurde die abgenommene und abgepreßte Lösung mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag gesammelt und abermals in Alkohol gelöst und gefällt. Dadurch wurde nach dem Abdunsten ein fast weißes, feinkörniges Präparat erhalten, welches mit Phloroglucin und Salzsäure die rote Reaktion sehr energisch gab und ebenso die von mir ausgeführte Färbung mit Salzsäure Brenzkatechin über konzentrierter Schwefelsäure.

Dieses Ligninpräparat wurde fortgesetzt zwischen 60 und 70° mit Perhydrol erhitzt, wobei man darauf zu achten hat, daß die Sauerstoffentwicklung nicht zu stürmisch erfolgt, da sonst eine Verbrennung stattfinden kann. Auf diese Weise erhielt ich eine gelbliche Lösung, die nach Verdünnung mit Wasser und Kupferoxyd und dann mit Kupferoxydul solange versetzt wurde, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfand. Cu_2O bringt das noch freie H_2O_2 zum Zerfall. Die grüne Lösung ging nun zweimal durch den Dialysator und wurde mehrmals umkristallisiert. Dadurch wurden zwei Salze er-

halten: ein leicht- und ein schwerlösliches, deren auf dem Objektträger ausgeschiedene Kristalle in Fig. 1 und 4 dargestellt sind.

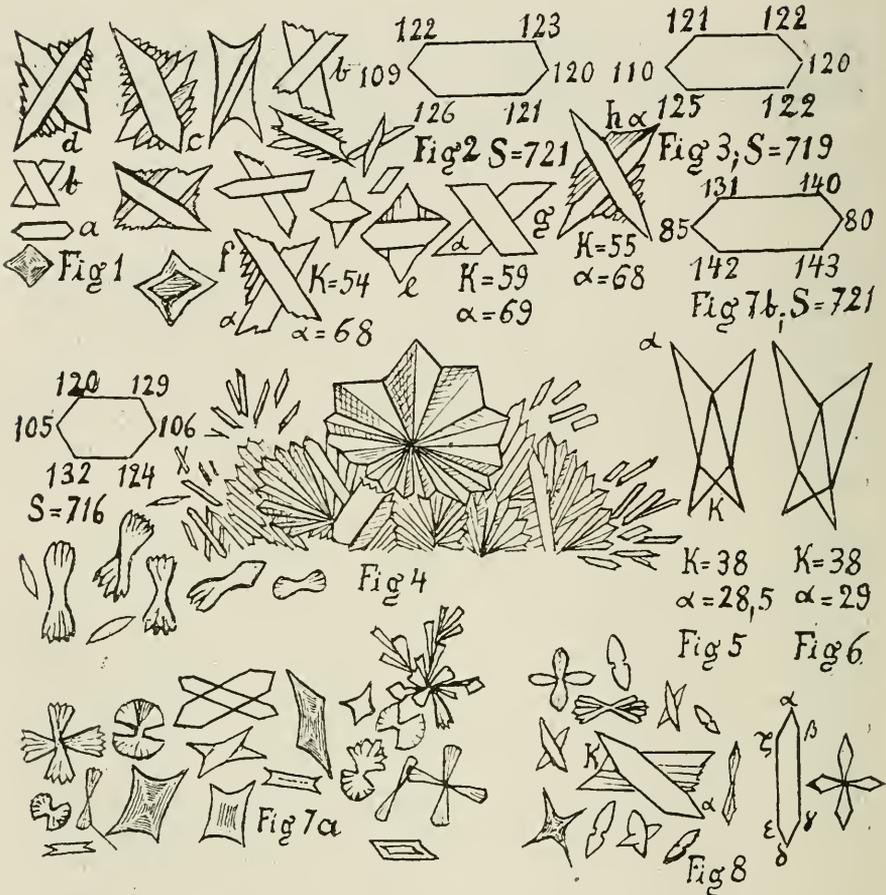


Abb. 1.

Fig. 1. α -Ligninsaures Kupfer. Vergr. 90fach. K bedeutet den Kreuzungswinkel. — Fig. 2. Ein einzelner Krystall mit den ausgemessenen Winkeln unter ZEISS E. Okul. II. — Fig. 3. Wie vorher. — Fig. 4. β -Ligninsaures Kupfer — das schwer lösliche Salz. Vergr. 90fach. — Fig. 5. Ein Zwillingkrystall des α -ligninsäuren Kupfers unter ZEISS E. Okul. II. — Fig. 6. Ein ebensolcher Krystall, dessen Ligninsäure aus dem Extrakt eines mit *Polyporus pinicola* durchwucherten Holzes gewonnen wurde. — Fig. 7. Mykoligninsaures Kupfer. Fig. 8. Wie vorher; die aus einem verpilzten Holz gewonnene Ligninsäure wurde mit H_2O_2 oxydiert: Oxymykoligninsaures Kupfer.

Das α -Kupferligninat kristallisiert in länglichen, rautenförmigen Täfelchen, die durch Zuschärfung an beiden Enden in sechseckige Plättchen übergehen. (Vgl. Fig. 1a, Fig. 2 und Fig. 3.)

Alle diese Kristalle zeigen eine große Neigung zur Zwillingsbildung. Die Plättchen kreuzen sich dadurch und geben die unter Fig. 1b abgebildeten Kristallformen; ebenso verhalten sich f und g. An die sich kreuzenden Platten legen sich parallel zur Längsachse immer kleiner werdende Kristalle, wie aus c und d zu ersehen ist. Die Kristallgrenzen können dabei fast verschwinden, so daß eine viereckige Kristallform mit vorspringenden Ecken entsteht: Fig. 1e. Wie dieselben entstehen, ist aus 1f und h ersichtlich.

Zwei sechsseitige Kristallplättchen sind, wie dies in Fig. 2 u. 3 angegeben ist, unter Objektiv Zeiß E, Okular II, ausgemessen. Die betreffenden Winkel sind: 109° (110) — 122 (121) — 123 (122) — 120 (120) — 121 (122) — 126 (125). Der Fehler für die Messung der 6 Winkel von Fig. 2 beträgt: $+ 1^{\circ}$, derjenige der Fig. 3: $- 1^{\circ}$.

Der Kreuzungswinkel der Zwillingskristalle ist weit schwerer zu messen. Die eine Fehlerquelle besteht darin, daß ihre Schenkel mit den Achsen des Fadenkreuzes nicht immer genau parallel gerichtet werden können. Ein anderer Fehler kann dadurch entstehen, daß die Kreuzungswinkel nicht gleichmäßig in der horizontalen optischen Beobachtungsebene (dem Gesichtsfeld) liegen. Der Kreuzungswinkel wurde aus 27 Abmessungen mit 41° als Durchschnittswert bestimmt. Einzelkristalle, die rautenförmig und gut ausgebildet sind, kommen nur selten vor und sind dann klein. Unter starker Vergrößerung ist der spitze Rautenwinkel mit $64,5^{\circ}$ als Durchschnittswert von 4 Messungen bestimmt worden.

Die in Fig. 4 dargestellten, schwerlöslichen Kristalle haben große Neigung zur Rosettenbildung, besonders am Rande des Probetropfens. Ferner bilden sie häufig garbenförmige Doppelbündel (links unten), die durch Ausfüllung zu sechseckigen Plättchen auswachsen können. Ein solcher Kristall ergab folgende Winkel: 105° , 120° , 129° , 106° , 124° , 132° , deren Messungsfehler $- 4^{\circ}$ betragen.

Mit Hilfe dieser Winkelmessungen gelang es, die Ligninsäure in der Natur aufzuspüren; sie wurde in faulem Eichenholz aufgefunden, welches durch *Polyporus versicolor* zerstört worden war. Das morsche Holz wurde getrocknet, pulverisiert und mit CuO verrieben. Dieses Gemenge wurde mit heißem Wasser ausgelaugt. Nachdem das Filtrat zweimal durch den Dialysator gegangen war, wurde es mehrmals umkristallisiert. Auch der Extrakt aus Kiefernholz, das mit *Trametes radiciperda* durchwuchert war, lieferte die gleichen Kristalle.

Die so gewonnenen Kristalle erwiesen sich als das leicht-

lösliche Salz (Fig. 1), α -ligninsäures Kupfer, und es wurden die gleichen Formen erhalten wie in Fig. 1: also kleine Rauten, längliche Sechsecke, viereckige Plättchen mit vorspringenden Ecken und schließlich die charakteristischen Zwillinge mit den sich ihnen anlagernden Kriställchen. Um jedoch die Identität der künstlichen und der Extrakt-Kristalle ganz sicherzustellen, wurden noch zwei Zwillingspaare ausgemessen. Gemäß den obigen Ausführungen lassen sich die Kristallwinkel nur dann vergleichen, wenn die beiden Zwillinge die gleiche Lage zur horizontalen optischen Beobachtungsebene haben. Das Kriterium hierfür ist der Kreuzungswinkel: nur wenn dieser in beiden Fällen der gleiche ist, können die Kristalle ausgemessen werden. In Fig. 5 ist ein Zwilling des künstlichen α -ligninsäuren Kupfers unter dem Objektiv Zeiß E, Okular II, mit dem Kreuzungswinkel 38° dargestellt und in Fig. 6 ein ebensolcher Doppelkristall mit dem gleichen Kreuzungswinkel. Der spitze Rautenwinkel α beträgt für künstlichen Zwilling $28,5^\circ$, für den aus dem Extrakt gewonnenen 29° . Da der Fehler für die Winkelmessung bei einer zweimaligen Parallelstellung — Schenkel und Achsen des Fadenkreuzes — nur $0,5^\circ$ ausmacht, so können wir wohl die beiden Zwillingspaare als identisch ansehen.

Dazu kommt noch, daß die Auslöschungswinkel der beiden Salze fast übereinstimmen. Für das künstliche α -ligninsäure Cu ist der (grade) Auslöschungswinkel als Durchschnitt von 7 Messungen mit $36,9^\circ$ festgestellt worden, für das aus dem Extrakt hergestellte Salz wurde als Durchschnitt von 2 Messungen 36° ermittelt. Der spitze Rautenwinkel α des künstlichen Zwillingspaars wurde mit $28,5^\circ$ und der des andern mit 29° bestimmt. Danach besteht kein Zweifel, daß die beiden Salze identisch sind, und daraus folgt, daß holzbewohnende Pilze die Ligninsubstanz abspalten und mittels ihrer Oxydase zu Ligninsäuren oxydieren können.

Daß Pilze die Ligninsubstanz oxydieren können, ist von mir in einer Arbeit über Cytase ausführlich beschrieben worden, die in ABDERHALDENs Handbuch der Arbeitsmethode, 2. Ausgabe, noch erscheinen soll. Die Versuche wurden im hängenden Tropfen ausgeführt und ergaben, daß die Ligninsubstanz unter dem Einfluß der Pilzsekrete schwindet, d. h. oxydiert wird. Diese Säurebildung wurde bewirkt durch *Trametes radiciperda*, *Irpex fuscoviolaceus*, ferner durch einen aus faulem Holz isolierten Coccus und ebenso durch einen gleichfalls aus faulem Holz stammenden Bazillus, der charakteristische wellenförmig verlaufende Ketten bildet, und den ich *B. lignipestis* nannte.

Die beiden Ligninsäuren (α und β) geben noch eine chemische Reaktion: man erhält mit Brenzkatechin in salzsaurer Lösung über

konz. Schwefelsäure die Amethystfärbung mit Übergang nach oben in Gelb. Die Intensität der Färbung ist aber geringer als die der Ligninmuttersubstanz. Mit dieser Reaktion und mit der Kristallform des Kupfersalzes ließ sich die Ligninsäure noch in einer Kohle aus dem Rhät-Lias von Kipfendorf bei Koburg nachweisen.

Im Bereich der Pflanzenwelt wurde noch eine andere Ligninsäure aufgefunden, und zwar in Kiefernbaumstümpfen, die mit *Trametes radiciperda*, *Polyporus*-Arten, Bakterien u. a. stark infiziert waren. Die Darstellung war wie vorher angegeben: Das mürbe, getrocknete Holz wurde pulverisiert, mit CuO ausgekocht und das Filtrat zweimal dialysiert, dann mehrmals umkristallisiert. Die Kristalle sind in Fig. 7a und b abgebildet. Dieses Salz hat große Ähnlichkeit mit dem β -ligninsauren Kupfer (Fig. 4): kurzgestielte Doppelbüschel garbenförmige Aggregate, die in viereckige, etwas abgerundete Plättchen übergehen oder zu gestreckten Sechsecken auswachsen (Fig. 7b, stark vergrößert). Die garbenförmigen Büschel kreuzen sich häufig und bilden durch wiederholte Kreuzung auch Rosetten. Die Löslichkeit des Salzes ist aber eine andere, und die Ausmessung eines Kristalles (Fig. 7b) ergab ganz andere Werte: 85° , 131° , 140° , 80° , 143° , 142° (Fehler: Die Summe aller Winkel betrug 721° statt 720°). Mit Brenzkatechin in salzsaurer Lösung über konz. Schwefelsäure erhält man die Amethystfärbung mit Übergang in Gelb nach oben wie bei der α - und β -Ligninsäure. Schließlich kam auch der Auslöschungswinkel eines Kristalls nahe an 36° . Wegen der abweichenden Eigenschaften habe ich diese Säure als Mykoligninsäure bezeichnet.

Durch Oxydation mit H_2O_2 geht die Mykoligninsäure in die Oxymykoligninsäure über, deren Kupfersalzkristalle in Fig. 8 abgebildet sind. Diese stimmen fast überein mit den in Fig. 1 dargestellten Kupferligniatkristallen, besonders wenn man die Zwillingspaare k Fig. 8 und d Fig. 1 vergleicht. Der Kreuzungswinkel k Fig. 8 wurde mit 41° bestimmt, und so groß ist auch der durchschnittliche Kreuzungswinkel der α -Ligninate. Der zu k gehörige spitze Rautenwinkel wurde mit 32° gefunden. Den gleichen Wert hatte der entsprechende Winkel Fig. 1d und der mit Schwierigkeit gemessene Kreuzungswinkel dieses Paares = 39° . Übereinstimmend sind ferner die charakteristischen viereckigen Plättchen mit den vorspringenden Winkeln.

Die Ausmessung des Einzelkristalls Fig. 8 ergab folgende Werte: $\alpha = 36^{\circ}$, $\beta = 154^{\circ}$, $\gamma = 157^{\circ}$, $\delta = 41^{\circ}$, $\epsilon = 163^{\circ}$, $\zeta = 167^{\circ}$ (Fehler für die Summe = -2° , statt 720° nur 718°); doch war fraglich, ob die Kristallebene der optischen Beobachtungsebene parallel lag.

Danach gehören die unter Fig. 8 abgebildeten Kristalle sehr wahrscheinlich zwei Säuren an: Der α -Ligninsäure mit dem Kreuzungswinkel $54-59^{\circ}$ und dem spitzen Rautenwinkel $68-69^{\circ}$ (s. Fig. 1, f, h und g); dazu würden auch die viereckigen Plättchen e gehören. Die übrigen Kristalle würden dann der Oxy ligninsäure entstammen.

Unter dem Mikroskop kann man die Ligninsäuren in kleinen Kristallen aus der Wandung der Tracheidenzelle (Kiefer) außerhalb und im Innern des Lumens erhalten. Die mit Alkohol-Äther ausgewaschenen Holzzellen werden mit H_2O_2 (Perhydrol—MERCK) mehrmals angefeuchtet, wonach man das Wasser langsam abdunsten läßt. Man beobachtet folgende Kristallformen: Sechseckige, gezonte Täfelchen, quadratische Säulen mit aufgesetzten Pyramiden, rautenförmige Plättchen, die durch Zuschärfung in längliche Sechsecke übergehen. Diese können durch Abrundung der Ecken linsenförmig erscheinen; sie bilden ferner durch Kreuzung Zwillinge und Drillinge und durch mehrmalige Wiederholung zierliche Sternchen. Andere Plättchen haben die Form fast von Rechtecken mit den Diagonalen (entstanden aus ganz flachen Pyramiden). Diese Kristalle bilden kurze, sich kreuzende Ketten, deren Endglieder vielfach größer sind als die verbindenden Mittelglieder. Endlich kann man noch Sphaerite und Doppelsphaerite beobachten.

Wenn man aus der Holzfaser nicht durch sorgfältige Auswaschung mit Alkalien das Holzgummi (resp. die Hemicellulosen) entfernt hat, so können noch als Oxydationsprodukte desselben zwischen den Ligninsäurekristallen eingestreut kleine Octaeder erhalten werden.

Die Zunahme der Säurebildung mit fortschreitender Holzfäule ist von WEHMER¹⁾ beobachtet worden. Einen Teil dieser Säure machen die Ligninsäuren aus, ein anderer Teil wird von den Pilzen selbst ausgeschieden, und schließlich können die Hydrolyseprodukte der dem Holz eingelagerten Gummistoffe und Hemicellulosen in Säuren übergehen.

Die Formel des leichtlöslichen Kupferlignats ist



0,434 g Substanz, aus gereinigter Papiermasse dargestellt, ergaben: 0,108 g C, 0,083 g Cu, 0,031 g H, 0,212 g O. Das sind: 24,82% C, 19,1% Cu, 7,2% H, 48,4% O. Nach der Formel werden berechnet: 25,3% C, 19,1% Cu, 7,2% H, 48,4% O.

1) Diese Berichte: 32. pag. 601.

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: [Die Oxydation des Ligninalkohols zu Ligninsäure und das Vorkommen der Ligninsäuren in der Natur. 53-58](#)