

III. Originalmittheilung.

Zur Chemie der Holzsubstanz.

Von

Prof. Dr. FRIEDRICH CZAPEK.

(Aus dem botanischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule.)

Im Gegensatz zu den meisten anderen pflanzlichen Zellhäuten enthält bekanntlich das Holz relativ wenig Cellulose („Dextrosan“), so dass z. B. bei dem zur Gewinnung der Holzcellulose technisch angewendeten Sulfitverfahren die Ausbeute 40—50% beträgt. Hierbei gehen allerdings der Cellulose nahestehende Kohlenhydrate (Pentosane) durch Hydrolyse als Pentosen (Xylose) in Lösung. Die Hauptmasse der in der Sulfitlaugung gelösten Substanzen bildet nach Lindsey¹⁾ ein amorpher gummiartiger, durch Leim oder Bleiessig fällbarer Stoff von der Zusammensetzung $C_{24} H_{24} (CH_3)_2 O_{12}$, welchen der genannte Autor für den Hauptbestandtheil des natürlichen Holzes hält und als „Lignin“ bezeichnet. G. Lange²⁾ beschrieb in einer trefflichen Arbeit zwei Körper von Säurecharakter, die er durch Einwirkung von starker Natronlauge bei 185° aus Buchen- und Eichenholz erhalten hatte, und die er als Ligninsäuren bezeichnet. Dieselben sollen mit der Cellulose in ätherartiger Verbindung die Hauptmasse des Holzes bilden. Es lässt sich heute noch nicht sagen in welcher Beziehung Lindsey's Lignin zu den genannten Ligninsäuren steht. Die von Lange³⁾ in einer weiteren Mit-

1) J. Br. Lindsey, Untersuchung über Holz und Holzsulfitflüssigkeit. Dissert. Göttingen 1891. (Laborat. Tollens.)

2) G. Lange, Zur Kenntnis des Lignins. Hoppe-Seyler's Ztschr. f. physiolog. Chemie. Bd. XIV. p. 15. (Laborator. Hoppe-Seyler.)

3) l. c. p. 283.

theilung angeführten Cellulosebestimmungen ergaben für Buchen-, Eichen- und Tannenholz 54%, beziehungsweise 55% und 51%.

Es ist ferner bekannt, dass verholzte Membranen durch eine Reihe schöner Farbenreactionen ausgezeichnet sind, welche der Botaniker geradezu benützt um die Diagnose der Verholzung in concreten Fällen mikroskopisch oder makrochemisch zu stellen. So geben verholzte Membranen mit Salzsäure oder auch Schwefelsäure befeuchtet mit einer Reihe von Phenolen lebhaftere Färbungen, wobei der Farbstoff nie in Lösung geht. Besonders schön ist die kirschrothviolette Reaction mit Phloroglucin, die ähnliche Reaction mit Orcin oder Resorcin u. s. w. Eine Reihe aromatischer Amine färben verholzte Zellhäute lebhaft gelb in verschiedenen Nuancen, z. B. Anilinsalze, Paratoluidin, *m*-Phenyldiamin u. a. Diese Reactionen sind als „Fichtenspahnreactionen“ theilweise bereits den älteren Chemikern bekannt gewesen.¹⁾ Um die Einführung derselben in die botanische Methodik hat sich Wiesner²⁾ Verdienste erworben.

Unstreitig sind diese Reactionen für die Holzsubstanz die am meisten charakteristischen zu nennen. Es ist daher verständlich, dass man seit einer längeren Reihe von Jahren bemüht war, die hiebei in Wirksamkeit tretenden Substanzen zu eruiren. Hieher sind zu zählen die Untersuchungen v. Höhnel's,³⁾ worin auf Grund des Verhaltens des Holzes zu Phenol und Salzsäure ein Coniferingehalt der verholzten Zellhäute angenommen wurde; ferner führte Singer⁴⁾ die Reactionen mit verschiedenen Phenolen und mit Anilinsalzen auf im Holze vorhandenes Vanillin zurück. Ihl⁵⁾ hingegen machte für diese Reactionen einen Gehalt des Holzes an Zimmtaldehyd und Eugenol verantwortlich.

1) Die diesbezügliche Literatur ist verarbeitet bei Emil Nickel, Die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage. Berlin 1890.

2) J. Wiesner: Karsten's botan. Untersuchungen. Heft II, p. 120. Ferner Sitzber. d. Wiener Akad. Bd. 77 (1878). Vgl. ferner die Zusammenstellung von M. Singer. Wiener Akademieberichte. Bd. 85, (1882) p. 345 ff.

3) F. v. Höhnel, Mikrochem. Untersuchungen üb. d. Xylophilin und das Coniferin. Wiener Akademieberichte. Bd. 76 (1878).

4) M. Singer, Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz. Wiener Akademieber. Bd. 85 (1882).

5) A. Ihl, Chemiker-Zeitung, Bd. 13 (1889) p. 432, p. 560.

Eine Reihe anderer Autoren (z. B. van Ketel¹⁾) hielten die Reaction des Holzes mit Phenolen für eine Furfurolreaction und nahmen als Ursache derselben die im Holze nachgewiesenen Pentosen. Gegen diese letztere Ansicht ist bereits von Allen²⁾ mit Recht geltend gemacht worden, dass Pentosen mit Pentosane die Rothfärbung mit *HCl*-Phloroglucin erst in der Wärme geben, während sich Holz in der Kälte intensiv mit diesem Reagens färbt.

Aus der Reihe der Benzolderivate hingegen ist eine grössere Zahl von Verbindungen bekannt geworden, welche mit dem genannten Reagens Rothfärbungen in verschiedenen Nuancen geben, so dass mit Recht die Aufmerksamkeit auf diese Gruppe von Körpern gelenkt wurde. Hiezu kommt noch, dass in der Sulfitlauge kleine Quantitäten Vanillin nachgewiesen wurden (Lindsey) und Lange in seiner citirten Arbeit Protocatechusäure und Brenzcatechin durch die Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Holz bei höherer Temperatur erhalten hatte. Ueber erfolgreiche Versuche, die fragliche Substanz aus dem Holze zu isoliren, wird nirgends berichtet. Das Vorgehen Singer's, Holz monatelang mit Wasser auszukochen, wobei ein wenig Substanz in Lösung geht, ist wohl aufzufassen als Einwirkung von Alkalien auf Holz, nachdem offenbar aus dem Glase in Lösung gegangenes Alkali mit der Zeit eine kleine Wirkung auf das Holz entfaltet hatte. Zur chemischen Untersuchung hinreichende Substanzmengen konnte Singer nicht gewinnen. Als unzulänglich müssen auch die Identificirungsversuche Singer's und Ihl's bezeichnet werden, wie von E. Nickel³⁾ in einem kleinen kritischen Aufsätze treffend dargelegt worden ist. Der letztere Autor, gestützt durch die weiterhin publicirten Mittheilungen von Seliwanoff⁴⁾ und Hegler⁵⁾ kommt zu dem Resultate, dass alles für die Gegenwart eines aromatischen

1) Van Ketel, Berichte van het Nederland'sche Maatschappij ter bevordering de Pharmacie 1897. Ref. Botan. Centralblatt, Beihefte 1897, p. 423.

2) E. W. Allen, Untersuchungen über Holzgummi, Xylose u. Xylonsäure. Dissert. Göttingen 1890.

3) E. Nickel, Botan. Centralbl. 1889. Bd. 38, p. 753; Bd. 39, p. 184.

4) Th. Seliwanoff, Ueber den Holzstoff und seine Reactionen. Referirt im botan. Centralbl. Bd. 45, p. 279 [1889].

5) R. Hegler, Flora 1890, p. 33.

Aldehydes, welcher freilich vom Vanillin verschieden ist, auch Zimmtaldehyd nicht sein kann, spreche. Trotzdem wird in der botanischen Literatur auch heute noch häufig die von Singer aufgestellte Meinung vertreten, dass im Holze Vanillin neben Coniferin zugegen sei. Im Einklange mit E. Nickel war mir diese Annahme von vornherein nicht recht wahrscheinlich, da die lebhaft ziegelrothe Reaction des Vanillins mit *HCl*-Phloroglucin der violett-kirschrothen Färbung des gleich behandelten Holzes nicht die mindeste Aehnlichkeit hat. Um hier eine Aufklärung zu verschaffen, wurden in meinem Laboratorium möglichst ausgedehnte vergleichende Untersuchungen in Bezug auf das Verhalten des Holzes und Vanillins unter der Einwirkung verschiedener Agentien angestellt; ferner wurde die Reaction von möglichst zahlreichen aromatischen Verbindungen mit verschiedenen Phenolen in salzsaurer Lösung untersucht. Die letzteren Versuche hatten die Aufgabe, festzustellen, ob die Gegenwart bestimmter Atomgruppen die Reaction bedinge oder begünstige, wie von mehreren Seiten vermuthet worden ist. Die Skepsis, welche ich dieser Ansicht entgegengebracht hatte, erwies sich als berechtigt, und es ist thatsächlich nicht der mindeste Zusammenhang zwischen dem positiven Ausfall der Reaction und der Gegenwart bestimmter Gruppen zu constatiren. Andererseits ergab sich die Regel, dass die Reaction bei einem bestimmten Körper mit den meisten verwendeten Phenolen gelingt, wenn sie überhaupt ein Phenol bei dieser Substanz hervorruft. Diese Verhältnisse illustriert nachfolgendes Beispiel, welches sich auf eine Reihe von Brenzkatechinderivaten bezieht.

Brenzkatechin:	Durchaus negative Befunde.
Brenzkatechinmethylester:	Rosafärbung mit Phloroglucin, Brenzkatechin, Resorcin, Orcin, Thymol, Gelbfärbung durch Anilinsulfat.
Allylmethylester:	Rothfärbung durch Phloroglucin, Resorcin, Orcin. Anilinsulfat färbt gelb.
Protocatechualdehyd:	Rothfärbung mit allen angeführten Phenolen. Anilinsulfat färbt gelb.
Protokatechusäure:	Rosafärbung mit Phenolen, mit Ausnahme von Phloroglucin, Orcin.

Methoxylprotokatechualkohol:	Negativ.
Methoxylprotokatechualdehyd:	Rothfärbung mit allen Phenolen. Anilinsulfat gelbe Reaction.
Allylbrenzkatechinmethylenester:	Rothfärbungen mit Ausnahme von Brenzkatechin, Thymol. Anilinsulfat färbt gelb.

Die ersterwähnten Versuche, wobei Holzfeilspäne und Vanillin neben einander verschiedenen Oxydations- und Reductionsmitteln, Säuren, Alkalien in variirter Concentration bei verschiedenen Temperaturen, erhöhtem Drucke ausgesetzt wurden, ergaben wenig charakterisirte Verhältnisse. Sie hatten jedoch zur Folge, dass ein Verfahren aufgefunden wurde, durch welches sich die fragliche Substanz aus Holz unzersetzt isoliren lässt, und es rückte die Angelegenheit in eine neue Phase, mit der gebotenen Möglichkeit die reine Substanz für sich zu untersuchen.

Wenn man Holzfeilspäne mit einer nicht allzu verdünnten Zinnchlorürlösung einige Minuten erwärmt, und dann zu der Probe *HCl* und Phloroglucin zusetzt, so färben sich nicht blos die Späne violettroth, sondern es färbt sich auch deutlich die darüberstehende Flüssigkeit röthlich. Dies beruht nicht auf einer Lösung des entstandenen Farbstoffes, sondern auf einer Extraction der chromogenen Substanz. Schüttelt man nämlich die mit *SnCl₂* gekochte Probe nach dem Erkalten erst mit Benzol oder Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aether aus, und stellt mit dem gelösten Antheil z. B. der Benzollösung die Phloroglucin-*HCl*-Reaction an, so erweist die auftretende Rothviolett-färbung, dass der nach Zerlegung mit *SnCl₂* freigewordene Körper in das Lösungsmittel übergeht. Damit ist nun für eine Darstellung der fraglichen Substanz eine Basis gegeben. Die Phloroglucinreaction tritt in genau demselben Tone in der Lösung ein, wie sie vom Holze bekannt ist.

Ausser Zinnchlorür fand ich nur noch ein Mittel, das Holz in der gesuchten Weise aufzuschliessen, nämlich Natriumbisulfit. Das Bisulfit darf nur kalt in gesättigter Lösung angewendet werden. Mit Bisulfit gekochtes Holz gibt nach Ansäuern mit *H₂SO₄* an Benzol nicht mehr die Substanz unverändert ab, nachdem die Phloroglucinprobe nur einen braunen Ton erzeugt. Bekanntlich gibt auch Sulfitflüssigkeit keine Phloroglucin-

reaction. Das Zinnchlorür hat den grossen Vortheil, dass es auch in der Hitze anwendbar ist, und deshalb erschien es als das tauglichste Mittel den geplanten Abbau der Holzsubstanz vorzunehmen.

Die anzuwendende Concentration darf nicht unter 4% betragen, erreicht bei 10% fast das Optimum. 20% wirkt nicht viel mehr. Das Kochen bei 100° darf eine Stunde nicht sehr übersteigen. Temperaturen um 80° können mit Vortheil mehrere Stunden lang angewendet werden, ohne dass weitergehende Spaltung auftritt. Holz mit Zinnchlorür allzustark und zu lange erhitzt, färbt sich chocoladebraun bis dunkelbraun. Bei 3 Atmosphären Druck ist binnen 10 Minuten auch in Proben von 50 gr Holz die wirksame Substanz gänzlich zerstört. Vanillinlösung erträgt diesen Druck stundenlang, woraus schon allein folgt, dass unser gesuchter Körper mit Vanillin nicht identisch sein kann.

Nach einmaliger Behandlung mit $SnCl_2$ gibt das ausgewaschene Holz in der Regel die Phloroglucinfärbung noch kräftig. Dieselbe wird nach der wiederholten Behandlung deutlich schwächer, und ist nach viermaliger Extraction gewöhnlich verschwunden. Es ist mir noch fraglich, ob dies als quantitative Erschöpfung zu betrachten ist. Es ist immerhin möglich, dass ein Theil während der Aufschliessung zersetzt wird und die entstandenen Spaltungsproducte im Holze zurückbleiben.

Als rationellstes Verfahren zur Gewinnung grösserer Substanzmengen erscheint mir gegenwärtig Folgendes.

Das möglichst fein gepulverte, reine Holz wird (besonders wenn es sich um Coniferenholz handelt) am besten mit 90% Alkohol dreimal gut ausgekocht, bis der Alkohol farblos abzugiesen ist. Sodann wird das Material an der Luft ausgebreitet getrocknet. Man füllt sodann zu je 200—250 gr in 2 Literkolben ein und übergiesst mit der 5—6fachen Menge einer 15% Zinnchlorürlösung. Unter häufigem Schütteln oder Rühren wird nun 2mal je 1—2 Stunden hindurch auf 80—100° C erhitzt, wobei der dünne Holzbrei nur eine etwas dunkler gelbe Farbe annehmen darf.

Der Inhalt der Kolben wird nun auf grosse Porcellanteller ausgeleert und das überschüssige Wasser abgedampft, bis die Masse nur mehr kleinere Krumen bildet, also wenig Feuchtigkeit mehr enthält. Nun wird in geräumigen Glaskolben mit Benzol

am Rückflusskühler bis zur Erschöpfung ausgekocht. Die filtrirte Benzollösung enthält die gesuchte Substanz, ist grüngelb gefärbt und gibt eine intensiv rothviolette Reaction mit *HCl*-Phloroglucin in derselben Nuance wie die Holzsubstanz in natürlichem Zustande. Das Benzol wird nun im Vacuum abdestillirt. Als Destillationsgefäss dient ein Fractionirkölbchen von 100 *cm*³ Inhalt; in den Hals ist ein kleiner Scheidetrichter eingesetzt, durch welchen das Nachfüllen erfolgt. Als Vorlage dient ein dickwandiger Absaugkolben. Bei 25—30° *C* ist man in der Lage, mehrere Liter Benzol in einem halben Tag abzudestilliren. Bei steigender Concentration der Lösung scheiden sich Krystalldrusen aus, welche jedoch nicht der mit Phloroglucin reagirenden Substanz angehören. Der Trockenrückstand vom Benzolextract wird nun mit wenigen Cubikcentimetern 96% Alkohol aufgenommen, nöthigenfalls dabei gelinde erwärmt.

Ein weisser körniger Antheil, der oft bereits krystallinisch ist, bleibt ungelöst, während der gesuchte Körper in die gelb gefärbte Lösung geht. An der Luft ändert die Lösung bald die Farbe, wird erst roth, dann bräunlich, ohne dass jedoch die Phloroglucinprobe sich ändert. Mit Phloroglucin *HCl* färbt sich der filtrirte Extract äusserst intensiv dunkelroth, und bald fällt ein violetter Niederschlag aus. Die Nuance ist bei einiger Verdünnung ganz identisch mit der bezüglichen Holzreaction.

Lässt man eine kleine Probe der alkoholischen Lösung verdunsten, so scheiden sich einerseits zahlreiche Sphärite oder Drusen farbloser Krystalle aus, und andererseits eine braune firnissartige amorphe Masse. Die letztere allein gibt die Phloroglucinreaction. Die Krystalle sind identisch mit dem vom Alkohol ungelöst verbleibenden Antheil.

Die leicht krystallisirbare Substanz ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der gesuchte Körper, lässt sich sehr leicht umkrystallisiren und rein gewinnen. Die Trennung beider Körper geschieht am vollständigsten durch Fällen der concentrirten alkoholischen Lösung mit der 10fachen Menge Wasser. Man lässt absitzen und kann den ungelösten Theil nochmals in Alkohol lösen und abermals fällen. Was nun im Niederschlage bleibt, gibt die Phloroglucinreaction nur sehr schwach und kann leicht durch heissen Alkohol gereinigt und umkrystallisirt werden.

Die wässrige Lösung engt man eventuell im Vacuum ein und extrahirt im Schwarz'schen Apparat mit Aether. Der Aetherrückstand enthält die gesuchte Substanz isolirt, wird in Benzol oder Alkohol gelöst, aus welchen Lösungsmitteln nach längerem Stehen mitunter direct krystallinische Producte zu gewinnen sind.

Andere Wege zur Reindarstellung unserer Substanz bieten die Benzoylirung nach Schotten-Baumann mit nachfolgender Verseifung durch alkoholische Kalilauge oder die Anwendung von Natriumbisulfit, mit welchem der Körper eine durch Alkohol-Aether nach einigem Stehen fällbare, im Wasser lösliche Verbindung gibt. Nach beiden Methoden erreicht man krystallisirte Producte, welche die Phloroglucinprobe intensiv geben. Ausführlicheres hierüber soll eine weitere Mittheilung bringen, nachdem mir derzeit noch keine grössere Menge reiner Krystalle zur Verfügung steht, um Verbrennungen und Aufklärungen zur Constitution der Substanz zu ermöglichen.

Ich beschränke mich hier auf die Aufzählung qualitativer Reactionen, welche die reinsten Lösungen der Substanz zeigen.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, durch Kühlen in weissen Flocken fällbar; ferner sehr leicht löslich in kaltem Aethylalkohol, Methylalkohol Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Petroläther, Benzol, Xylol, Toluol, Anilin.

In Alkalien leicht löslich mit lebhaft gelber Farbe (Verbindung krystallisirbar aus alkohol. Lauge?) Aus wässriger Lösung durch Aether etc. leicht auszuschütteln, nicht aber aus der alkalischen Lösung. Reaction aller Lösungen auf Lacmus neutral. Mit conc. H_2SO_4 entsteht eine rothviolette Färbung HNO_3 ohne Wirkung. HCl zerstört die Substanz beim Erhitzen. Ammoniakal. $AgNO_3$ wird beim Erhitzen reducirt. Fehling's Lösung jedoch nicht, auch nicht nach Kochen mit HCl . Fe_2Cl_6 gibt röthlichgelbe Färbung und Niederschlag. Basisches Bleiacetat fällt die Substanz in Flocken. Liebermann's und Plugge's Phenolproben negativ. Millon's Probe positiv mit dunkelrothem Tone. Schiff's Probe fällt positiv aus. Ebenso entsteht mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung eine Rothfärbung. Anilinsulfat gibt intensiv gelbe Färbung. Ebenso Thallinsulfat. Mit HCl und Phloroglucin höchst empfindliche Reaction mit kirschrothviolettem Ton. HCl -Orcin

ist weniger empfindlich mit mehr blauem Ton. Aehnlich HCl -Resorcin, wird jedoch nur in concentrirteren Lösungen erzielt. HCl - α Naphthol gibt blaugrüne Färbung, ist ziemlich unempfindlich. HCl -Phenol gibt Grünfärbung, nach Zusatz von etwas $KClO_3$ tritt Braungelbfärbung ein.

Vom Vanillin unterscheidet sich unsere Substanz vor allem sehr scharf durch die Reduction ammon. Ag -Lösung, das Ausbleiben der violetten Eisenreaction und die intensive Gelbfärbung mit Alkalien. Damit ist aber die Reihe der Differenzen nicht erschöpft, ich kann jedoch hier nicht ausführlicher darauf eingehen.

Ein definitives Urtheil über den Charakter der Substanz lässt sich noch kaum abgeben. Der positive Ausfall vieler Aldehydreactionen einschliesslich der Möglichkeit eine Bisulfitverbindung darzustellen, im Vereine mit der Millon'schen Reaction deuten aber bereits jetzt darauf hin, dass es sich um einen aromatischen Aldehyd handeln wird.

Die Substanz ist in der Kälte geruchlos. Schwach erwärmt riecht sie angenehm, an Vanille erinnernd, jedoch deutlich verschieden vom Vanillin.

Ich gestatte mir für den aufgefundenen Körper die Bezeichnung „Hadromin“ vorzuschlagen, weil derselbe ein charakteristischer Bestandtheil des Holztheiles der Leitbündel (Haberlandt's Hadrom) darstellt.

Von einer grossen Zahl untersuchter aromatischer Aldehyde erwies sich keiner mit dem Hadromin identisch. Auch kann ich von den in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie angeführten Aldehyden keinen als wahrscheinlich identisch bisher anerkennen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1898

Band/Volume: [46](#)

Autor(en)/Author(s): Czapek Friedrich

Artikel/Article: [III. Originalmittheilung - Zur Chemie der Holzsubstanz 235-243](#)