

Über das Lignin.

Von Dr. WALTHER SCHRAUTH, Berlin.

(Eingeg. 23./I. 1923.)

Der als „Lignin“ bezeichnete Anteil der pflanzlichen Zellmembran ist im Laufe der letzten Jahre in erhöhtem Maße wieder Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, deren jeweilige Ergebnisse mehrfach auch schon Veranlassung gegeben haben, die für seinen strukturellen Aufbau gegebenen Möglichkeiten in ernsthafter Weise zu diskutieren¹⁾. Obwohl jedoch die früheren Betrachtungen im wesentlichen noch aus rein spekulativer Anschauung erwachsen mußten, so ist doch heute mit ihnen und den unter Berücksichtigung des Nachfolgenden insgesamt vorliegenden Arbeiten eine Fülle von Beobachtungen und analytischen Daten zusammengetragen worden, die bei kritischer Würdigung sehr wohl ein abgerundetes Bild von den besonderen Eigenschaften des „Lignin-Moleküls“ ergeben können, und zum wenigsten einen tieferen Einblick in die vorliegenden Strukturverhältnisse gestatten.

Nach dem vorhandenen Material hat man allerdings in dem Aufbau des Lignins von vornherein eine Komplexität anzunehmen, wie sie ähnlich etwa in den Proteinen, den Gerbstoffen und anderen hochmolekularen Produkten gegeben ist, und die neuesten Forschungsergebnisse²⁾ lassen es sogar als völlig sicher erscheinen, daß die in der bisherigen Weise gewonnenen Ligninsubstanzen mit dem in der Zellmembran noch inkrustierten Produkt nicht immer identisch sind. Wahrscheinlich stellen sie auch nur kleinere, aus dem gesamten Molekülverbände losgelöste Einzelbausteine dar, deren eigene Struktur bisher aber ebenfalls noch nicht als aufgeklärt gelten kann.

Unzweifelhaft nachgewiesen ist jedoch, daß am Aufbau solcher Ligninsubstanzen Verwandte höherer Phenole besonderen Anteil haben, da Hydroxylgruppen mit Phenolcharakter sowohl in den isolierten Produkten wie in den „Lignosulfonsäuren“ nachgewiesen sind. Des weiteren sind auch Methoxylgruppen vorhanden, die zum kleinsten Teil leicht abspaltbar, in der Hauptsache in fester aromatischer Bindung auftreten, während Acetylgruppen vermutet werden, bisher aber nicht immer mit Sicherheit bestätigt sind. Auch das Vorhandensein von Ketongruppen ist nicht unwahrscheinlich da in erster Linie diese die beim Sulfat-Kochprozeß auftretenden Additionserscheinungen in einfacher Weise verständlich machen würden, sofern sich nicht etwa die Anlagerungsfähigkeit des Bisulfits aus der Anwesenheit von doppelten Bindungen im Molekularkomplex erklären ließe³⁾. Carboxylgruppen sind vielleicht, dann aber in gebundener Form vorhanden, werden aber als solche auch gebildet, wenn das isolierte Lignin nach Fischer und Schrader⁴⁾ der Autoxydation unterworfen wird. Nach den gleichen Autoren entstehen bei der Nitrierung nitrophenolartige Verbindungen und bei der Druckoxydation Benzolpolycarbonsäuren, und zwar in überwiegender Menge Mellit-, Benzolpentacarbonsäure- und Pyromellitsäure. In der Kalischmelze wird sowohl aus dem Lignin⁵⁾ wie aus den Lignosulfonsäuren⁶⁾, allerdings nur in geringer Menge (15%), Protocatechusäure gebildet, die wahrscheinlich als Spaltprodukt einer Gerbsäure auftritt, die sich zunächst durch Kochen mit Barytwasser aus den Sulfonsäuren gewinnen läßt⁷⁾. Nach neueren Literaturangaben schließlich ist unter den Spaltprodukten des Lignins auch Brenzkatechin und Vanillinsäure beobachtet worden⁸⁾.

In gewissem Gegensatz zu der hiernach von der Mehrheit vertretenen Anschauung, daß dem Lignin oder dem hier in Betracht kommenden Hauptbaustein aromatische Struktur zukomme, ist aber auch die Annahme von Jonas⁹⁾ hervorzuheben, der das isolierte Produkt und in Übereinstimmung mit Marcusson¹⁰⁾ auch das Humin als einen kondensierten Furankörper auffaßt und das Vorhandensein von carbocyclischen Ringsystemen in diesem Molekülkomplex ablehnen will,

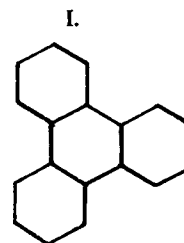
obwohl der letzte Teil seiner Annahme zu den oben erwähnten tatsächlichen Feststellungen in Widerspruch steht und auch in neueren Forschungsergebnissen keinerlei Stütze findet. Denn wie Willstätter gemeinsam mit Kalb¹¹⁾ gezeigt hat, entsteht bei der Reduktion des Lignins mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure unter Druck nach Durchschreitung mehrerer Zwischenstufen ein farbloses Kohlenwasserstoffgemisch, das teils fest, teils flüssig, seiner Zusammensetzung nach von den Genannten selbst als ein praktisch unveränderliches Gemisch polycyclischer hydrierter Ringgebilde betrachtet wird.

Allerdings werden ähnlich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffgemische mit ähnlichen Eigenschaften auch erhalten, wenn man Cellulose, huminartige Substanzen und selbst Kohlehydrate (Hexit, Glykose, Xylose) in gleicher Weise behandelt, doch dürfte diese Tatsache ausschließlich darauf hindeuten, daß auch diese Produkte durchaus befähigt sind, in einfacher Weise durch Ringschluß in aromatische oder hydroaromatische Verbindungen überzugehen, wie sie im Lignin bereits gegeben sind. Wie schon Willstätter selbst hervorhebt, treten hiermit also lediglich die konstitutionellen Zusammenhänge klarer in Erscheinung, die zwischen dem Lignin und denjenigen Stoffen bestehen, aus denen es zwangsläufig entstanden ist.

Aber selbst, wenn es zunächst noch zweifelhaft sein würde, daß eine Konstitutionsermittlung des oben erwähnten Kohlenwasserstoffgemisches zugleich auch Aufklärung geben kann über die beim Lignin selbst vorliegenden Strukturverhältnisse, so ist doch hier ein Material geboten, an welchem die Forschung bei ihren weiteren Arbeiten nicht achtlos vorübergehen darf. Denn die vorstehenden Feststellungen lassen es zum wenigsten als möglich erscheinen, daß die Pflanze in der Lage ist, einen Teil der ihr im Assimilationsprozeß verfügbar gewordenen Kohlehydrate auch in cyclische Verbindungen zu überführen und damit eine Synthese zu vollziehen, die den Übergang der aliphatischen in die aromatische Reihe darstellt.

Wie ich nun unlängst¹²⁾ mitgeteilt habe, ist es leicht möglich, polycyclische hydrierte Ringgebilde der verschiedensten Art mit relativ einfachen Mitteln synthetisch aufzubauen, und es ist selbstverständlich, daß auf Grund der genaueren Kenntnis solcher Verbindungen nunmehr auch die Möglichkeit gegeben ist, Vergleiche zwischen ihnen und den von Willstätter und Kalb erhaltenen Reduktionsprodukten anzustellen.

Bei der Destillation ihres Reduktionsproduktes haben nun die Genannten als Hauptfraktion II einen Kohlenwasserstoff erhalten, der ricinusölartig bei 4 mm Druck zwischen 130° und 170° siedete und nochmals bei gleichem Druck in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte, deren eine zwischen 135° und 150° und deren zweite zwischen 150° und 170° destillierbar war. Wie sich aus der nachstehenden Gegenüberstellung ergibt, besitzt nun von beiden die Fraktion 4 eine überraschende Ähnlichkeit mit einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{18}H_{30}$, den ich gemeinsam mit Görg durch intramolekulare Abspaltung von Wasser aus dem 1-o-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon und nachfolgende Hydrierung des so erhaltenen Kondensationsproduktes gewonnen habe und der der nebenstehenden Formel I



entsprechend mit dem vollkommen gesättigten Hydrierungsprodukt des 9-10-Benzophenanthrens identisch ist.

Entschließt man sich nun, die Übereinstimmung der beiden Verbindungen anzuerkennen, so lassen sich großenteils auch für die übrigen von Willstätter und Kalb gefundenen Reduktionsprodukte Konstitutionsformeln aufstellen, die entweder als Bruchstücke des oben genannten Kohlenwasserstoffes aufzufassen oder aus Polymeren desselben zu konstruieren sind. Jedenfalls läßt das als Fraktion 1 er-

¹⁾ Croß und Bevan, Cellulose (London, 1903) S. 137. Dorée und Cunningham, Soc. 108, 679, C. 1913, II, 246. Klason, B. 53, 706, 1864 [1920]; B. 56, 300 [1923], u. a.

²⁾ Schmidt, Geisler, Arndt und Ihlow. B. 56, 23 [1923].

³⁾ Vgl. Fuchs, B. 54, 484 [1921].

⁴⁾ Fischer und Schrader, Brennstoffchemie 3, 66 [1922].

⁵⁾ Klason, nach C. 1919, I, 92.

⁶⁾ Hönig und Fuchs, M. 40, 341 [1919]; C. 1920, I, 423.

⁷⁾ Hönig und Fuchs, M. 41, 215 [1920]; C. 1921, I, 14.

⁸⁾ Melander, nach C. 1919, I, 863; Klason B. 56, 302 [1923].

⁹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289 u. 373 [1921].

¹⁰⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 437 [1921]; 35, 165 [1922]; 36, 42 [1923].

¹¹⁾ B. 55, 2637 [1922].

¹²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 35, 617 [1922].

haltene Destillat nach Zusammensetzung und Eigenschaften die Vermutung zu, daß in ihm das bekannte Bicyclohexan vorliegt, während das als Fraktion 3 beschriebene Produkt mit einem perhydrierten

Dimethyl-phenanthren identisch sein könnte. Die nachfolgende Tabelle 2 läßt auch hier eine diesbezügliche Kritik als möglich erscheinen.

Tabelle 1.

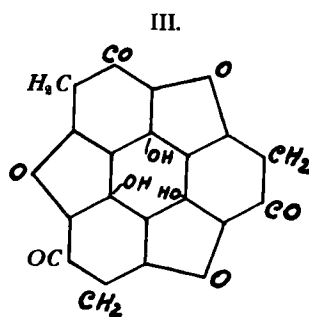
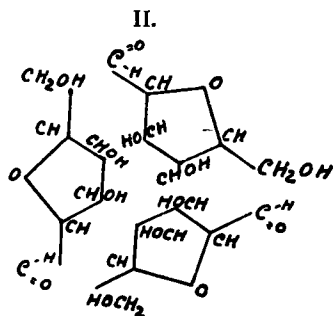
Kohlenwasserstoff von	Siedetemperatur	C %	H %	% C + % H	% C % H	Atomverhältnis CH	Molekulargewicht	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$
Willstätter und Kalb	150—170°, 4 mm	87,85	12,68	100,53	6,93	CH _{1,72}	243,8	0,9500
Schrauth und Görig	175—176°, 17 mm	87,81	12,31	100,12	7,13	CH _{1,66}	246,3	0,9425

Tabelle 2.

Kohlenwasserstoff	Siedetemperatur	C %	H %	% C + % H	% C % H	Atomverhältnis CH _x	Molekulargewicht	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$
Willstätter Fraktion I	200—230, Atm.	85,95	13,10	99,05	6,56	CH _{1,82}	166,7	0,8717
Cyclohexyl- cyclohexan	227° Atm. ¹³⁾ 234—235° Atm. ¹⁴⁾	86,66	13,34	100,00	6,49	CH _{1,83}	166,2	0,8696 ¹³⁾ 0,8702 ¹⁴⁾
Willstätter Fraktion 3	135—150°, 4 mm	87,77	12,66	100,43	6,93	CH _{1,72}	215,1	0,9310
Perhydro-dimethyl-phenanthren	—	87,16	12,83	100,00	6,80	CH _{1,75}	220,2	—

Auf der Basis dieser Erkenntnis, für deren Fehlerfreiheit weitere Beweise vielleicht noch zu erbringen sind, wird es nun zunächst aber erforderlich, rein theoretisch nachzuprüfen, ob ein solches Kohlenstoffgerüst, wie es in dem Perhydro-9-10-Benzophenanthren gegeben ist, aus Kohlehydraten als den ersten Assimilationsprodukten der Pflanze überhaupt entstehen kann, ohne daß es notwendig ist, Strukturveränderungen anzunehmen, die den bisher vorliegenden Erfahrungen zufolge als gewaltsam abzulehnen wären.

Es ist nun bekannt, daß die Kohlehydrate und speziell die Glykose befähigt sind, sich bei Einwirkung bestimmter Bedingungen unter dem Einfluß starker Säuren in das 5-Oxymethyl-furfurol umzuwandeln, indem sich durch intramolekulare Abspaltung von Wasser ein Furankern bildet, der in den beiden α -Stellungen die Oxymethyl- und die Aldehydgruppe trägt. Als Vorstufe dieses Endproduktes darf man nun aller Voraussicht nach eine Verbindung erwarten, die zwischen dem α - und β -Kohlenstoffatom der Glykose schon die zur Bildung des Furanringes erforderliche Sauerstoffbrücke, im übrigen aber die noch unveränderte Struktur der Glykose selbst besitzt. Nimmt man nun an, daß dieses Zwischenprodukt unter weiterer Abspaltung von Wasser mit zwei gleichgearteten Molekülen derart in Reaktion tritt, daß sich, den nachfolgenden Formelbildern II und III entsprechend, sowohl zwischen den β -Kohlenstoffatomen der 3 Furanringe als auch zwischen den mit den α -Kohlenstoffatomen verbundenen Endgruppen jeweils eine Kohlenstoffbindung vollzieht, so erhält man zwangsläufig ein Kohlenstoffskelett, das mit dem gesuchten übereinstimmt.

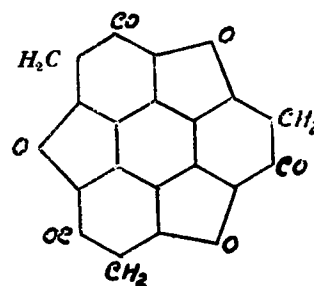


Die drei in Reaktion getretenen Furanringe erscheinen nunmehr als in dieses Kohlenstoffskelett eingelagert, dessen Außenringe demnach durch drei Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Es entsteht ein Körper von der Formel $C_{18}H_{18}O_9$, der sowohl den Charakter eines Furanderivates, wie denjenigen einer hydro-aromatischen Verbindung besitzen muß, der aber unter den reduzierenden Einflüssen des pflanzlichen Lebensprozesses allmählich in eine Perhydroverbindung $C_{18}H_{18}O_6$ der Formel IV ($H:O = 2:0,66$) übergehen wird.

Verbindungen der hier gekennzeichneten Art müssen jedoch auf Grund der drei vorhandenen $CO \cdot CH_3$ -Gruppen eine sehr bedeutende Reaktionsfähigkeit besitzen. Denn zunächst einmal werden diese befähigt sein, durch Umlagerung in die entsprechende Enolform dem Gesamtmolekül phenolischen Charakter zu verleihen, so daß nunmehr auch die Bildung von Estern und Äthern als möglich erscheint, deren

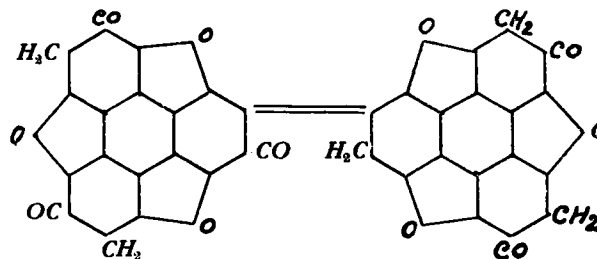
Vorhandensein (Methoxylgruppen) in der Ligninsubstanz schon oben erwähnt wurde. Auch mit einfachen Kohlehydraten oder Polysacchariden können sie in gleicher Weise in Reaktion treten und somit die Bildung von Produkten ermöglichen, die ihrer Zusammensetzung nach den Gerbstoffen nahe verwandt sein müßten. Bei der Nitrierung dürften sich Produkte ergeben, die den Nitrophenolen zum

IV.



mindesten nahestehen, unter oxydativen Einflüssen aber wird analog der Bildung von Adipinsäure aus dem Cyclohexanon eine Aufspaltung der $CO \cdot CH_3$ -Gruppen erfolgen, die zunächst noch höher molekulare hydroaromatische Carbonsäuren (Huminsäuren), bei fortgesetzt durchgreifender Oxydation schließlich aber Benzolpolycarbonsäuren entstehen läßt, wie sie auch von Fischer und Schrader erhalten wurden. Eine durchgreifende Reduktion wird sodann zu perhydrierten Kohlenwasserstoffen führen müssen, die den Beobachtungen Willstätters entsprechend, sowohl in flüssiger als auch in fester Form auftreten können und deren Molekulargewicht beim Fehlen jeder zersplitternden Wirkung 246, 490 oder ein ungefähres Vielfaches dieser Zahlen betragen muß. Denn der gedachte Reduktionsprozeß würde gleichzeitig auch von einem Kondensationsprozeß begleitet sein, da hydroaromatische Ketone und im besonderen das Cyclohexanon und seine Homologen in Gegenwart von Säuren und Alkalien¹⁵⁾ oder unter Druck und Hitze¹⁶⁾ in hohem Maße die Neigung zur Bildung von bi- und tricyclischen Selbstkondensationsprodukten besitzen. Zwei oder mehr Moleküle der oben unter III und IV genannten Verbindungen werden sich deshalb unter geeigneten Bedingungen zu Produkten vereinigen können, die in mannigfachster Weise nach dem Schema der Formel V

V.



entstehen könnten, und mit deren Auftreten überall da zu rechnen wäre, wo starke Mineralsäuren, Druck und Hitze oder entsprechend

¹³⁾ Wallach B. 40, 70 [1907].

¹⁴⁾ Borsche und Lange B. 38, 2769 [1905]; Kursanoff, C. 1902, I, 1279.

¹⁵⁾ Wallach, I. c.

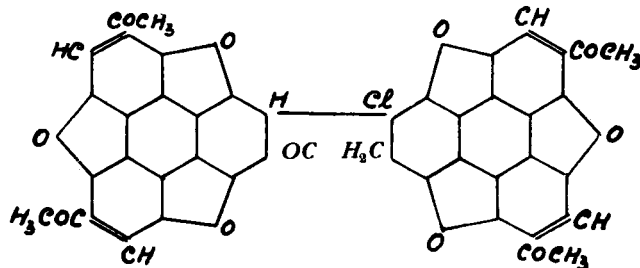
¹⁶⁾ Schrauth, Wege und Danner, B. 56, 260 [1923].

wirksame, natürliche Vorgänge auf die durch Formel IV bezeichnete Substanz oder ihre Mono- oder Dialkyläther zur Entwicklung gelangen.

Wenn es nach dem Vorstehenden nunmehr auch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß eine dieser Formel IV entsprechende Verbindung 's Baustein des Lignins wird anzusehen sein, so wird man dennoch nicht umhin können, diese Wahrscheinlichkeit an Hand der Ergebnisse nachzuprüfen, die durch Analyse der bisher isolierten Ligninsubstanzen erhalten wurden. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß man einerseits je nach Art und Alter des verarbeiteten Holzes mit gewissen Unterschieden im Aufbau der Inkusten selbst wird rechnen müssen, und daß man andererseits, wie schon oben erwähnt, je nach den für die Isolierung angewandten Methoden auch das Auftreten andersgearteter Spaltstücke und von Kondensationsprodukten erwarten kann, die dann weiter unter Absättigung etwa gebildeter Doppelbindungen durch anorganische Bestandteile mehr oder weniger stark verunreinigt sein und sich auch in ihren Eigenschaften von dem im Holz noch inkrustierten Produkt weitgehend unterscheiden können¹⁷⁾. In erster Linie wird dies naturgemäß zutreffen für alle Ligninsubstanzen, welche nach den von Ost und Wilkening¹⁸⁾ oder Willstätter und Zechmeister¹⁹⁾ angegebenen Verfahren mit starken mineralischen Säuren gewonnen wurden und die zu gewissen Teilen vielleicht überhaupt erst durch die wasserentziehende Wirkung dieser Säuren aus solchen Produkten entstanden sind, die ihrer Struktur entsprechend dem cyclischen Ligninbestandteil vielleicht schon nahe verwandt, infolge unvollkommener Dehydratation aber noch nicht mit ihm identisch sind. Immerhin ist es aber vielleicht mehr als ein Zufall, daß ein von Fischer und Schrader aus Kiefernholzmehl nach der Methode von Willstätter und Zechmeister in äußerst sorgfältiger Weise dargestelltes Lignin bei der Analyse Zahlenwerte ergeben hat, die unter Berücksichtigung auch der übrigen diesbezüglichen Angaben den Erwartungen durchaus entsprechen dürften²⁰⁾.

Das Material von Fischer und Schrader besaß einen Methoxylgehalt von 13,1%, doch geben die Verfasser an, daß 22% der in dem Holz gebundenen Methoxylgruppen durch die Einwirkung der für die Darstellung benutzten Salzsäure abgespalten seien. Nimmt man nun an, daß die vier in der Formel V noch vorhandenen Ketongruppen nach Umlagerung in die Enolform methyliert wurden, und daß die vorhandene Doppelbindung durch Salzsäure abgesättigt ist, so erhält man eine Verbindung der Formel VI,

VI.



deren Zusammensetzung bei Korrektur der für den Methoxylgehalt gemachten Zahlenangabe mit den von Fischer und Schrader gefundenen Zahlenwerten vollkommen übereinstimmt.

Tabelle 3.

	C %	H %	OCH ₃ %
Ber. für C ₄₀ H ₄₈ O ₁₁ Cl — 22% OCH ₃			
Mol.-Gew. 722, 2	64,98	5,75	13,3
Gef. Fischer und Schrader	64,79	5,65	13,1

Wie schon von anderer Seite wiederholt hervorgehoben ist, darf man die Aufklärung der Ligninstruktur aber nicht so sehr von einer Untersuchung der in verschiedenster Weise isolierten „Ligninsubstanzen“ selbst, als vielmehr von einem Studium der Ligninsulfonsäuren erhoffen, die aus den beim Sulfit-Kochprozeß anfallenden Zellstoff-Ablagen in Salzform leicht isoliert werden können. An Hand der vorstehenden Ausführungen müßten diese also nunmehr bei der Analyse ebenfalls Zahlenwerte ergeben, die sich unter Berücksichtigung der durch den Sulfit-Kochprozeß begründeten Spezialreaktion mit den aus den Formeln IV und V entsprechend abgeleiteten Werten in Einklang befinden. Hierbei bleibt es aber zu beachten, daß das für den Kochprozeß verwendete Calciumbisulfit voraussichtlich nicht in gleichem Maße kon-

densierend wirkt, wie die in den oben erwähnten Fällen zur Isolierung des „Lignins“ verwendeten Mineralsäuren, und daß somit der in Frage kommende Lösungsprozeß unter Umständen auch lediglich auf der normalen Reaktion der aus dem Gesamtverbande des Ligninmoleküls losgelösten Einzelbausteine mit den Elementen des Calciumbisulfits beruhen kann. Für das Ligninsulfosaure Calcium würde sich deshalb unter Wiederholung der schon oben gemachten Annahme, daß zwei der in Formel IV vorhandenen CO·CH₂-Gruppen nach Umlagerung in die Enolform methyliert wurden, die theoretische Formel C₄₀H₄₈O₁₁S₂Ca ergeben, während das entsprechende Kondensationsprodukt die Formel C₄₀H₄₈O₁₁S₂Ca besitzen würde.

Nun sind den Angaben der Literatur zufolge Ligninsulfosaure Salze von verschiedenster Seite isoliert worden, so daß für die weitere Prüfung der hier behandelten Frage auch ein reichliches Analysenmaterial zur Verfügung steht. Vornehmlich sind hier die Arbeiten von Klason²¹⁾ heranzuziehen, der für das Calciumsalz seiner α-Ligninsulfonsäure die Formel C₄₀H₄₈O₁₁S₂Ca in Vorschlag gebracht hat, die auch von Hönig und Spitzer²²⁾ für eines der von ihnen isolierten Bariumsalze errechnet wird, und die sich von der erstgenannten hypothetischen Formel lediglich durch den Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff, von der zweiten durch den Mehrgehalt an einem Atom Sauerstoff unterscheidet. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, stehen deshalb die theoretischen Werte dieser letzteren mit den Analysendaten der genannten Autoren in ebenfalls befriedigender Übereinstimmung.

Tabelle 4.

	C %	H %	O %	S %	Ca %	OCH ₃ %
Berechnet für C ₄₀ H ₄₈ O ₁₁ S ₂ Ca .	52,25	5,04	31,35	6,98	4,37	13,51
Berechnet für C ₄₀ H ₄₄ O ₁₁ S ₂ Ca .	53,30	4,92	30,20	7,12	4,45	13,78
Klason, 1	52,78	4,95	31,77	6,35	4,15	12,87
Klason, 2	53,20	4,78	31,26	6,57	4,24	—
Hönig und Spitzer ²³⁾ 1 . .	54,09	5,14	29,84	6,78	4,20	11,66
Hönig und Spitzer 2 . .	53,84	5,24	31,02	6,40	4,00	12,16
Hönig und Spitzer 3 . .	52,89	5,10	30,92	6,83	4,26	12,07

Aber wie die Verfasser selbst angeben, ist die Einheitlichkeit der in der Lauge in Form von Calciumsalzen vorhandenen Ligninsulfonsäuren keineswegs als zweifelsfrei zu betrachten, und es ist deshalb sehr wohl möglich, daß die isolierten Salze auch eine Mischung der beiden gedachten Formen darstellen.

Neben diesen Salzen werden aber in der Zellstoffablaue auch Produkte anderer Zusammensetzung beobachtet, unter denen vielleicht in erster Linie das ebenfalls von Klason²⁴⁾ gewonnene β-Lignin zu benennen ist. Klason hat für dieses Spaltprodukt, das nur eine Methoxylgruppe enthält, anfangs die Formel C₁₀H₁₆O₆ und neuerdings die korrigierte Formel C₁₀H₁₈O₆ in Vorschlag gebracht, die sich beide aus der oben besprochenen Strukturformel IV ableiten lassen, wenn man berücksichtigt, daß die dort vorhandenen CO·CH₂-Gruppen unter den oxydierenden Einflüssen des pflanzlichen Lebensprozesses zur Aufnahme von Sauerstoff und zur Bildung von Carboxylgruppen ohne weiteres befähigt sind. Die Angaben Klasons, durch welche die strukturellen Beziehungen der beiden Ligninbausteine zueinander bereits voll bestätigt werden, genügen aber nicht, um eine Entscheidung über die hier in Betracht kommenden Strukturmöglichkeiten zu treffen. Eine solche wird erst möglich sein, wenn weitere Derivate dieses interessanten Spaltstückes dargestellt sind, deren Zusammensetzung dann auch den Charakter derjenigen Endgruppen klar erkennen läßt, welche durch den in Betracht kommenden Oxydationsprozeß gebildet werden.

Daß sich solche Derivate nämlich leicht gewinnen und bestimmen lassen, ergibt sich in vorzüglicher Weise aus den Arbeiten von Beckmann und Liesche²⁵⁾, die den mit Alkali unter milden Bedingungen aus dem Winterroggenstroh extrahierbaren Anteil des Lignins in eine scharf definierte Tetrabenzoyl-, p-Brombenzoyl- und p-Nitrobenzoylverbindung überführen konnten. In Berücksichtigung des gefundenen Molekulargewichts darf man annehmen, daß die Genannten auch hier ein Kondensationsprodukt in Händen gehabt haben, das mit den vorbesprochenen in engstem genetischen Zusammenhange steht und dem voraussichtlich die umstehende Strukturformel VII

²¹⁾ B. 53, 707, 1864 [1920].

²²⁾ Hönig u. Spitzer, M. 31 [1918].

²³⁾ Nach Umrechnung der für Ba-Salze erhaltenen Werte in Ca-Salze; vgl. Klason, l. c., S. 1865.

²⁴⁾ Klason, B. 53, 1870 [1920].

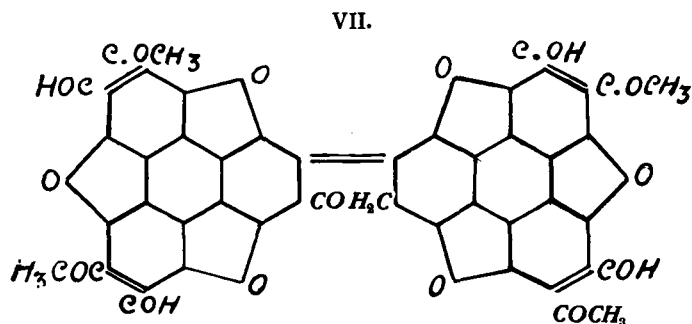
²⁵⁾ Beckmann u. Liesche, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 285 [1921].

¹⁷⁾ Fuchs, Chem.-Ztg. 46, 908 [1922].

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. 34, 461 [1910].

¹⁹⁾ B. 46, 2406 [1913].

²⁰⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 5, 108.



zukommen dürfte, deren mittlere Doppelbindung vielleicht auch durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff abgesättigt ist. Denn wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen auch hier die von den beiden Autoren ermittelten Zahlenwerte überraschend gut mit denjenigen überein, die sich unter Berücksichtigung dieses sowohl für die genannten Formeln als auch für die ihnen entsprechenden Tetrabenzoylverbindungen errechnen lassen.

Tabelle 5.

	C %	H %	O %	OCH ₃ %		C %	H %	OCH ₃ %
Ber. für C ₄₀ H ₄₂ O ₁₅	62,97	5,55	31,48	16,27	Ber. für C ₆₈ H ₆₈ O ₁₉	69,24	4,96	10,52
" " C ₄₀ H ₄₄ O ₁₅	62,80	5,80	31,40	16,22	" " C ₆₈ H ₆₀ O ₁₉	69,13	5,12	10,50
Gef. Beckmann u. Liesche	1. 62,85 2. 62,62	5,62 5,78	31,53 31,60	14,85 15,81	Gef. Beckmann u. Liesche	69,1	5,2	10,5

Es mag jedoch noch einmal betont sein, daß auch in diesem Falle das gewonnene Produkt lediglich einen Einzelbaustein der Lignin-substanz darstellt, der sowohl nach den Angaben der genannten Verfasser als auch nach den Arbeiten von Schmidt und seinen Mitarbeitern in der Regel nur etwa 30% der Inkruste und 10–15% der Holz- oder Strohschubstanz beansprucht. Wie Schmidt gezeigt hat, wird der Hauptanteil des „Lignins“ durch Polysaccharide gebildet, d. h. Substanzen, die, wie schon einmal gesagt, mit den vorbesprochenen, hydroaromatischen und demzufolge durch Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteilen genetisch zwar nahe verwandt sein können, aber doch noch nicht den gleichen Charakter wie diese besitzen. Vorausichtlich bildet deshalb der hydroaromatische Anteil der Lignin-substanzen, von seiner physiologischen Bedeutung abgesehen, auch nur eine frühzeitige Zwischenstufe in dem großen Umwandlungsprozeß, der aus den in der Pflanze gespeicherten Kohlehydraten über hydroaromatische Verbindungen hinweg die Kohle als ein letztes hochmolekulares Kondensationsprodukt entstehen ließ. Ist dies aber der Fall, so wird die Kohle selbst wieder alle die Eigenschaften besitzen, die sich unter Berücksichtigung des stattgehabten Kondensationsprozesses bzw. aus der oben entwickelten Formel V ableiten lassen, und die hier zum Ausdruck gebrachte Auffassung wird durch ein Studium derjenigen Vorgänge gestützt werden können, die sich einerseits während der Verrottung des Holzes und bei dem nachfolgenden Inkohlungsprozeß abgespielt haben, und die sich andererseits bei der destruktiven Destillation der Kohle namentlich unter den milden Bedingungen der „Urverkokung“ beobachten lassen. Die Untersuchung soll deshalb in dieser Richtung fortgesetzt werden.

[A. 27.]

Rundschau.

Aus dem Ruhrgebiete. Der Schriftleitung wird ein Privatbrief eines führenden Industriellen zur Verfügung gestellt, der zur Kennzeichnung unserer Gegner, die bekanntlich für die höchsten Ideale der Menschheit in den Krieg gezogen sind, die weiteste Verbreitung verdient. Im übrigen sei bemerkt, daß die werktätige Teilnahme der Berliner größer ist, als der Verfasser zu wissen scheint.

„Duisburg, den 7. 2. 1923. Erst heute komme ich zur Erledigung Ihres freundlichen Schreibens vom 30. 1. Der Hinderungsgrund liegt in den Zuständen, die die Besatzung hier geschaffen hat, und von deren Wirkung auf das geschäftliche wie persönliche Leben Sie sich in Berlin kaum eine Vorstellung machen können. Stellen Sie sich vor, was es bedeutet, wenn die ganzen Werke unserer Gesellschaft seit Wochen ohne nennenswerte Zufuhren, ganz ohne Absatz sind, dabei die Arbeiter doch beschäftigt und gelohnt werden sollen, wenn der Telefonverkehr, der Telegrammverkehr völlig aufgehoben, der Briefverkehr nur durch Kurier oder durch andere Gelegenheiten bewirkt werden kann, die Automobile, mit denen man bei dem Stillliegen des Eisenbahnverkehrs noch die Nachbarwerke erreichen und schwachen Verkehr aufrechterhalten konnte, auf der Straße einfach

geraubt werden, die persönliche Sicherheit völlig aufgehoben ist, — dann werden Sie ungefähr sich einen Begriff davon machen können, wie wir hier leben. Aber den Mut lassen wir darum nicht sinken. Wir sind uns klar, daß Durchhalten die einzige Möglichkeit zur Besserung ist, und die Zähigkeit der Westfalen wird auch den Berlinern bekannt sein, die sich sonst, wie es scheint, recht wenig um uns kümmern. Darüber klagen wir am allermeisten.“ —

Vom 23.—27. Juli 1923 tagt in Edinburgh der 11. Internationale Kongreß für Physiologie. Einladungen sind dazu an eine größere Anzahl deutscher Forscher und Institute (in deutscher Sprache) ergangen. Weitere Einladungen oder Anmeldeformulare sind anzufordern bei Prof. Barger, Edinburgh, Physiolog. Department, University. Die Kosten des Aufenthaltes in Edinburgh werden auf von 3 £ aufwärts für die Dauer der Kongreßwoche veranschlagt.

Verein deutscher Chemiker.

Aus den Bezirksvereinen.

Berliner Bezirksverein. Hauptversammlung 12. 1. 1923, im Bibliothekszimmer des Laboratoriums Bein, Königgrätzer Str. 43. Vorsitzender Dr. Bein. Vor der Tagesordnung hat der Vorsitzende warme Nachrufe auf die verstorbenen Vereinsmitglieder Geh. Rat Prof. Dr. Bergmann, Direktor der chemischen Reichsanstalt, Dr. Gärth, langjähriger Schriftführer des Bezirksvereins, und Prof. Dr. Artur Fischer, Abteilungsvorsteher am Staatlichen Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde, ausgesprochen. Bei der Beerdigung war der Verein vertreten, Kränze wurden auf die Särge gelegt und die großen Verdienste der Verbliebenen um den Verein gewürdigt. Das Andenken wurde von den zahlreich erschienenen Anwesenden durch Erheben von den Sitzen geehrt. Der Vorsitzende erstattete darauf Bericht über die Tätigkeit des Vereins im Jahre 1922. Leider konnten nur wenige Sitzungen abgehalten werden, da der langjährige Schriftführer, Dr. Gärth, plötzlich verstarb, der Vorsitzende öfters dienstlich zu außerhalb Berlins stattfindenden Gerichtsverhandlungen als chemischer Sachverständiger berufen war und sein Stellvertreter auch oft außerhalb Berlins weilen mußte. Der Kassenwart, Dr. A. Levy, gab ein Bild über den Stand des Vermögens, der Einnahmen und Ausgaben des Vereins. Die Hilfskasse wurde im verflossenen Jahre sehr stark in Anspruch genommen, so daß deren Mittel fast erschöpft sind. Sein Antrag auf Überweisung von M 1000 aus der Hauptkasse in die Hilfskasse und die Erhöhung des Jahresbeitrags für 1923 auf M 100 wurden angenommen und dem Kassenwart Entlastung erteilt. Der alte Vorstand, die Mitglieder der Hilfskasse und die Rechnungsprüfer wurden wiedergewählt. An Stelle des verstorbenen ersten Schriftführers, Dr. Gärth, wurde Herr Dr. Braunsdorf neu in den Vorstand aufgenommen. Es wurde ferner beschlossen, die Sitzungen bis auf weiteres im Bibliothekszimmer des Laboratoriums Bein stattfinden zu lassen. Herr Patentanwalt Dr. A. Levy sprach dann über die Zusammenschlußbestrebungen beider Bezirksvereine. Eine lebhaft Aussprache, an der sich viele Mitglieder sehr rege beteiligten, schloß sich an dieses Referat an. Unter anderem erinnerte Herr Dr. Ackermann an den von ihm schon im Jahre 1899 verfaßten Aufruf, der im Chemiker-Kalender des Berliner Bezirksvereins 1899, S. 139, abgedruckt ist. Es wurde schließlich beschlossen, den Vorsitzenden zu beauftragen, wegen einer eventuellen Arbeitsgemeinschaft usw. beider Bezirksvereine weiter zu verhandeln. Endlich sprach Herr Gerichtschemiker Dr. Bein über „Standes- und Gebührensachen“. Referent zitierte Aktenstellen, aus denen hervorgeht, daß öfter von seiten der bei Verwaltungsstellen tätigen Berater bei ihren gutachtlichen Äußerungen abfällige Bemerkungen über die Gebühren der Sachverständigen gemacht werden. Abgesehen davon, daß sie bei der Befragung um ihre Ansicht betreffs der Angemessenheit der Gebührenhöhe den Rahmen des eigentlichen Themas überschreiten, handeln diese Berater nicht nur unkollegial, sondern auch den Stand schädigend. Sie rufen nur berechnete Angriffe gegen sich hervor, verursachen langwierige, aber unnötige Erörterungen. Schließlich wird fast immer die Herabsetzung der Gebührenhöhe bezweckende Äußerung im Beschwerde- oder Prozeßwege verworfen, ohne daß der ursprüngliche Beantragte einer minderen Honorierung davon etwas erfährt. Das Ansehen der sich zum Obergutachter aufwerfenden Berater wird dadurch nicht erhöht. — Die Sitzung dauerte etwa drei Stunden. Wegen vorgeschrittener Abendstunde ist das allgemeine Interesse erweckende Thema abgebrochen und auf eine spätere Sitzung verschoben worden.

gez. Braunsdorf.

Gebührensätze für Analysen.

Der Gebührenausschuß für chemische Arbeiten hat am 7. März beschlossen, die Zuschläge zu dem gedruckten Gebührenverzeichnis (vom Dezember 1921) von 15000% (vgl. S. 104) auf 20000% mit Wirkung vom 15. März zu erhöhen.

Dr. H. Alexander. Prof. Dr. E. Baier. Prof. Dr. A. Binz.
Dr. Böhmer. Prof. Dr. W. Fresenius. Dr. A. Lange.
Prof. Dr. A. Rau.