

üblich mit Permanganat oxydiert, wobei eine Carbonsäure erhalten wurde, die konstant bei 178—179° schmolz. Nach der Spaltung mit Salzsäure wurden die Reaktionen der Protocatechusäure erhalten. Bei der Ausfällung der Carbonsäure mit Salzsäure trat ein deutlicher Essigsäuregeruch auf, der bei den vorhergegangenen Oxydationen nicht bemerkt wurde. Nach dem Überdestillieren der Essigsäure mit Wasserdampf wurde ein Silbersalz dargestellt, das in flachen silberglänzenden Nadeln erhalten wurde: Ag 64,56%, ber. 64,65%. Wahrscheinlich besteht die Nebenkette aus einer Propylgruppe, wofür auch die Ergebnisse einer Elementaranalyse sprechen:

$C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_7$	Gef. C 73,08%	H 8,41%
	Ber. C 73,33%	H 8,89%

Es mag hier bemerkt werden, daß Pictet und Gaulis³⁾ bei der trockenen Vakuumdestillation von Nadelholzlignin, das nach dem Verfahren von Willstätter hergestellt wurde, in der Fraktion 210—250° Eugenol als Benzoyl-eugenol identifizieren konnten. Da nun Eugenol sich in seiner Zusammensetzung von Propylguajacol nur durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, lag der Gedanke nahe, anzunehmen, daß unsere Verbindung methyliertes Eugenol wäre. Dies kann aber nicht der Fall sein, denn Eugenol gibt nach unseren Versuchen bei der Oxydation mit Permanganat keine Essigsäure. Überdies hat methyliertes

³⁾ Helv. chim. Acta 6, 627 [1923].

Eugenol einen intensiven und lang anhaltenden Geruch nach Nelkenblumen, während unsere Verbindung nur einen undefinierbaren schwachen Geruch hatte. Dagegen erschien es möglich, an eine Identität unserer Verbindung mit Isoeugenol zu denken. Leider hatten wir nicht mehr genug Substanz, um diese Frage zu entscheiden; wir hoffen aber Gelegenheit zu haben, dies noch nachzuholen.

Bei der Untersuchung der übrigen höher siedenden Phenole konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden, mit Ausnahme der bei 176° schmelzenden Dimethylätherprotocatechusäure. Auch hier trat der Geruch nach Essigsäure auf, der zugleich etwas an den von Buttersäure erinnerte, was auf eine längere Nebenkette als die Propylgruppe hindeutet.

Das bei der Oxydation nicht angegriffene Öl gab bei der Reduktion mit Zinkstaub Dämpfe mit deutlichem Naphthalingeruch.

Die übrigbleibenden methylierten Nitrophenole wurden zwecks Darstellung von Azofarbstoffen in die Azoverbindungen übergeführt und diese mit β -Naphthol gekuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe färbten Wolle gelb bis gelbbrot.

Der von uns untersuchte Nadelholzteer enthält also p- und m-Kresol, aber kein o-Kresol, außerdem Guajacol, Kreosol, Äthylguajacol und entweder Propylguajacol oder Isoeugenol, wobei die Menge des Kreosols überwiegt. Dies Ergebnis spricht für die Annahme, daß das Nadelholzlignin in näheren konstitutionellen Beziehungen mit dieser Verbindung steht. [A. 31.]

Lignin- und Oxycellulosetheorie.

Dritte Mitteilung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 6. August 1927.)

Daß bei der Vermoderung des Holzes Oxycellulose entsteht, ist nicht zweifelhaft. Die Oxycellulosebildung erfolgt aber nicht nur unter der Einwirkung des Luftsaurestoffes, sondern, wie sich neuerdings ergeben hat, auch durch die Tätigkeit der holzzerstörenden Pilze. Zu dieser Schlußfolgerung führte nachfolgende Beobachtung: Eine größere Menge des Pilzes *Merulius lacrymans*, der auf Holzschwellen gewuchert hatte, wurde in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Während der Lagerung schrumpfte infolge des Luftabschlusses der Pilz allmählich ein, gleichzeitig schied sich am Boden der Flasche eine dunkelbraune Flüssigkeit aus, deren Menge allmählich zunahm. Die Flüssigkeit reagierte sauer und gab deutlich die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion, sie enthielt wasserlösliche Carbonylsäuren, die zum größten Teil dunkel gefärbt und aus essigsaurer Lösung durch Bleizucker fällbar waren, teils wie Glucuronsäure erst durch Bleiessig niedergeschlagen wurden. Beide Säuren sind aus Cellulose durch den Lebensprozeß der Pilze entstanden, sie bilden mit unversehrter Cellulose unter Paarung Oxycellulose.

Daß die Cellulose bei der Kohlenbildung eine wesentliche Rolle gespielt hat, lehrt unter anderem die Untersuchung der Lignite. Schon früher war darauf hingewiesen, daß die Lignite noch beträchtliche Mengen von Cellulose enthalten. Inzwischen sind die Prüfungsverfahren vervollkommen. Es ist jetzt ermöglicht,

auch das Lignin quantitativ zu bestimmen¹⁾. Gesamtanalysen von 3 Ligniten gibt die Tabelle. Hiernach wiesen die Lignite 1 und 2 (harte, feste, holzartige Massen) noch den gesamten Ligningehalt der ursprünglichen Nadelhölzer (28—30%) auf. Gleichzeitig vorhandene Huminsäuren, ihre Anhydride und Ketone (22 bzw. 41%) können somit nicht vom Lignin herühren, sie müssen aus der Cellulose entstanden sein. Die Summe von Huminstoffen, Cellulose und wasserlöslichen Carbonylsäuren beträgt bei Lignit 1 etwa 55%, bei Lignit 2 etwa 54%, ist also nur etwa 10% geringer als die Menge der Cellulose in frischem Holz. Der alkalilösliche Lignit 3 enthält 15,3% Cellulose, er löst sich in 1% iger kalter Sodalösung bis auf 1,9% auf, die Cellulose ist somit im wesentlichen als Oxycellulose vorhanden.

Es ist nicht angängig, für die Lignite einen besonderen, von dem der erdigen Braunkohle abweichenden Inkohlungsprozeß anzunehmen. Die Inkohlung verläuft bei den Ligniten nur langsamer, so daß sich die einzelnen Phasen leichter überblicken lassen. Zudem ist darauf hinzuweisen, daß, mit Ausnahme der deutschen Vorkommen, die meisten Braunkohlen lignitisch sind. Daher ist gerade das Studium der Lignite geeignet, die Frage nach den Vorgängen bei der Kohlebildung zu klären.

Noch auf einem anderen Wege konnte nachgewiesen werden, daß die Huminsäuren und Kohlen zum großen

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, A. 17.

Teil aus Kohlehydraten hervorgegangen sind. Es ist gelungen, natürliche Huminsäuren durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd bei hoher Ausbeute in eine wasserlösliche, der Zuckerreihe nahestehende Säure überzuführen, die auf Grund ihrer charakteristischen Eigenschaften als „Caramelsäure“ bezeichnet werden mag. Man trägt z. B. 3 g Huminsäure (Merck) in eine Lösung von 20 mg Eisenvitriol in 6 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmerwärme ein und rührt häufig durch. Es findet merkliche Gasentwicklung statt. Die Masse bleibt über Nacht im unbedeckten Porzellantiegel stehen, dann verdünnt man mit 50 ccm Wasser und erwärmt bis zum Aufhören der Schaumbildung. Jetzt wird heiß filtriert und noch einige Male mit warmem Wasser ausgezogen. Die Auszüge dampft man zur Trockne. Den bei der Oxydation unlöslich verbleibenden Anteil der Huminsäure behandelt man ein zweites und drittes Mal mit geringeren Mengen Superoxyd und Eisensalz (erst 2, dann 1 ccm Superoxyd). Man erhält durch Eindampfen eine braunschwarze, nach Caramel riechende, feste, hygroskopische Masse in einer Ausbeute von 50–60%. Behufs Reinigung digeriert

glucuronsäurehaltiger Sirup gewonnen. Bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Masse dunkelbraun, die stechenden Dämpfe verschwinden, und es entsteht starker Caramelgeruch. Man setzt die Erwärmung solange fort, bis die Masse auf dem Dampfbade sehr zähe, nahezu fest wird, und digeriert nach dem Erkalten einige Zeit mit 96%igem Alkohol. Ein Teil löst sich, während sich gleichzeitig dunkle Flocken ausscheiden, die abgesaugt, mit Alkohol und hinterher mit Äther ausgewaschen werden; sie werden dann in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Essigsäure mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff die Caramelsäure abgeschieden.

Die Bildung der Caramelsäure aus Huminsäure einerseits, Traubenzucker andererseits läßt die Struktur der aus Huminsäuren aufgebauten Kohlen in neuem Lichte erscheinen.

Zugunsten der Lignintheorie wird neuerdings eine Arbeit von Bray und Andrews²⁾ hervorgehoben. Diese Forscher haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von holzerstörenden Pilzen auf eingewogene Holzmengen (bis zu 3 Jahren) die Cellulose größtenteils verschwindet, während das Lignin erhalten bleibt bzw.

Zusammensetzung von Ligniten.

Probe Nr.	Fundort	Äußere Beschaffenheit	Bitumen %	Freie Huminsäuren %	Huminsäureanhydride %	Huminketone %	Cellulose %	Lignin %	Wasserlösliche Carbonylsäuren %	Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure) %	Wasser %	Asche %
1	Niederlausitz, Miodün	Braune, fest zusammenhängende Masse von Holzstruktur	0,7	4,5	12,5	4,5	26	28	7,4	3,2	9	1,5
2	Mitteldeutsches Braunkohlenvorkommen	Braune, fest zusammenhäng. Masse v. ausgesprochener Holzstruktur, z. Teil m. Borke bedeckt	0,7	2,5	37,5	1,4	10	30,6	3,1	1,4	7,3	1,7
3	Schermeisel (Mark)	Hellbraun, matt, deutliche Holzstruktur	1,5	33,0	0	0,6	15,3	0,9	2,2	0,7	41	1,6

man einige Zeit mit 96%igem Alkohol. Die Hauptmenge bleibt ungelöst, sie enthält Caramelsäure, caramelsaures Eisen sowie eine geringfügige Menge Eisensalz, das mit 50%igem Alkohol abgetrennt wird. Der 50%ige Alkohol wird dann verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in Gegenwart von Essigsäure mit Bleizucker gefällt. So wird dunkles, caramelsaures Blei gewonnen, aus dem mit Schwefelwasserstoff die reine Caramelsäure erhältlich ist. Diese Säure ist fest, braunschwarz, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und absolutem Alkohol, leicht löslich in warmem Wasser und 70%igem Spiritus. In der wäßrigen Lösung ruft verdünnte Salzsäure einen Niederschlag hervor. Das aus essigsaurer Lösung fällbare Bleisalz enthält 34,5% Blei.

In ähnlicher Weise wie aus Huminsäure läßt sich die Caramelsäure aus Traubenzucker gewinnen. 3 g Traubenzucker werden in 9 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und mit 20 mg Eisenvitriol versetzt. Nach Stehen über Nacht wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann abgedampft. So wird zunächst, unter Entweichen stechend riechender Dämpfe, ein heller

sich anreichert. Zur Ausführung der Ligninbestimmung wurde das Holz mit 72%iger Schwefelsäure behufs Verzuckerung der Cellulose behandelt, das Ungelöste wurde als Lignin angesprochen. In Wirklichkeit bleiben außer Lignin auch von der Cellulose stammende Huminsäuren ungelöst, deren Bildung nach Obigem nicht mehr bezweifelt werden kann. Außerdem entspricht aber der von Bray und Andrews vorgenommene Kunstversuch nicht den natürlichen Verhältnissen. In der Natur bleiben die Bäume nicht, wie das Holz bei dem Versuch, bis zur völligen Zermürbung der Einwirkung der Kleinlebewesen ausgesetzt, stürzen vielmehr schon in morschem Zustande in das fäulnishemmende Moorwasser. So ist es zu erklären, daß die meisten Braunkohlen lignitisch sind, also noch Holzgefüge aufweisen. Die Bray-Andrewsschen Versuche entsprechen mehr dem Vorgange der Verwesung, als den Prozessen der Vermoderung und Vertorfung, welche zur Kohlebildung führen. Für die Lignintheorie sind die Versuche nicht beweisend. [A. 94.]

²⁾ Brennstoff-Chem. 5, 132 [1924].