

intermicellaren Räumen bzw. an der Micelloberfläche angereichert wird und dadurch leichter entfernbar ist.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß im Gebiet II infolge der hohen Schwefelsäurekonzentration die Bildungsgeschwindigkeit der Fremdschubstanz begünstigt wird.

Die die Stabilisierung erschweringende Wirkung der Schwefelsäure in den Nitriergemischen läßt sich durch Ersatz der Schwefelsäure durch geeignete andere Säuren völlig beseitigen. So erhält man mit Nitriergemischen aus Salpetersäure und Essigsäure^{a)} ohne weitere Nachbehandlung Fasern, die sich nach der Bergmann-Junkschens Stabilitätsprobe als vollkommen stabil erweisen.

Vergleicht man die in der Technik üblichen Nitrierbedingungen mit den vorangehenden Ergebnissen, so ergibt sich, daß die für technische Zwecke optimalen Nitrierbedingungen in das Gebiet II der Abb. 1 fallen.

^{a)} Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 405 [1931].

Offenbar spielen bei der Wahl der technischen Nitrierbedingungen neben der Nitriergeschwindigkeit wirtschaftliche Gesichtspunkte, namentlich in bezug auf den Preis der Salpetersäure, eine wesentliche Rolle. Die technischen Nitrierbedingungen liegen im ersten Teil des Bereiches II, also nahe der Grenze, bei der die Nitrierung in angemessenen Zeiten noch praktisch vollständig verläuft, und bei der der größtmögliche Teil der wertvolleren Salpetersäure durch die wohlfeilere Schwefelsäure ersetzt werden kann. Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß in diesem Reaktionsbereich die nachfolgende Stabilisierung wesentlich schwieriger ist als im Gebiet III, so daß ein Teil der Ersparnis an Salpetersäure im Gebiet II gegenüber Gebiet III durch einen größeren Aufwand an Kosten durch die schwierige Stabilisierung im Gebiet II ausgeglichen wird.

Es wird zu untersuchen sein, ob das wirtschaftliche Optimum bei der heutigen technischen Entwicklung noch im Gebiet II liegt. [A. 149.]

Über Bambuslignin.

Von B. RASSOW und R. LÜDE^{*)},

Technologische Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 5. September 1931.)

Von den tropischen Faserstoffen, die besonders in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen haben, hat man den grasartigen Bambusgewächsen das größte Interesse entgegengebracht. Glaubt man doch in ihnen, die sich in mehr als 500 Spielarten gliedern, den zukünftigen Ersatzrohstoff zur Zellstoffherzeugung gefunden zu haben¹⁾.

Unter den Pionieren auf diesem Gebiete trat vor allen W. Raitt in Indien hervor, dessen jahrelange Versuche über die Verwendung von Bambus als Papierrohstoff in dem soeben erschienenen Buche *Bambuszellstoff*²⁾ zusammengefaßt sind, obgleich schon lange, bevor unser heutiger Halbstoff für Papier erzeugt wurde, Japan und China die Bambusfaser zur Herstellung von Papier benutzten.

Von weiteren Forschungsarbeiten seien nur die von W. Schmeil³⁾, C. G. Schwalbe⁴⁾ und E. Haussecker⁵⁾ genannt.

Für unsere Untersuchungen über das Lignin sahen wir den schnellwüchsigen Bambushalm als ein geeignetes Ausgangsmaterial an, da sein Lignin bei Auswahl entsprechender Halme die Gewähr bot, noch sehr jung und dabei durch die sonst mit fortschreitendem Alter zunehmenden Kondensations- und Polymerisationerscheinungen möglichst wenig verändert zu sein; erschien es doch von besonderem Interesse, ein dem Grundtypus der Ligninsubstanzen noch sehr nahestehendes Lignin zu fassen. Als einen weiteren Vorteil betrachten wir die Art Mittelstellung des Bambuslignins zwischen dem Lignin einjähriger Gräser und dem der Laub- und Nadelhölzer.

^{*)} Vgl. die Inauguraldissertation von Reinh. Lude, Leipzig 1931.

¹⁾ Für die Herstellung von Papierstoff aus Bambus sind erst kürzlich in Japan drei große Fabriken in Betrieb genommen worden; 1 acre Land soll gegen 50 t Stoff liefern. Zellstoff u. Papier 10, 670 [1930].

²⁾ Veröffentlichungen auf Veranlassung der Regierung von Indien als Band 14 der Serie „Papierstoff“, Calcutta 1929.

³⁾ W. Schmeil, Bambus als Papierrohstoff, Zellstoff u. Papier 1, 153, 189, 210 [1921].

⁴⁾ Papierfabrikant 27, 211, 315 [1929].

⁵⁾ Ebenda 27, 629 [1929].

Allgemeiner Teil.

Die Ursachen der unterschiedlichen Forschungsergebnisse.

Bei der Mannigfaltigkeit der Forschungsergebnisse über Konstitution und chemische Zusammensetzung der nach verschiedenen Methoden abgetrennten Ligninpräparate, denen man bei der Durchsicht der Literatur begegnet, muß man einmal die eine Variabilität der Naturstoffe verursachenden klimatischen wie geologischen Einflüsse berücksichtigen und dann die überaus große Empfindlichkeit dieser aus komplizierten Atomgruppen zusammengesetzten hochmolekularen Gebilde. Da das Lignin sich im allgemeinen von der Cellulose nur mit chemisch stark wirksamen Mitteln abtrennen läßt, so sind trotz größter Vorsicht Veränderungen im Molekülbau nicht zu vermeiden, abgesehen von den Zufälligkeiten seiner chemischen Veränderlichkeit bei der Isolierung. So erklären sich auch die wenig erfolgreichen Bemühungen, das sogenannte „genuine“ Lignin zu fassen, wie das in seinem natürlichen Vorkommen befindliche Lignin auch genannt wird. Hierzu kommt noch, daß von dem Augenblick an, da einer Pflanze durch Absägen oder Abschneiden ihre Lebensfähigkeit genommen wird, im Organismus Veränderungen chemischer wie physikalischer Natur vor sich gehen können. Umfang und Stärke dieser Veränderungen werden wiederum abhängig sein von der Dauer der Lagerung des Holzes bis zu seiner Aufarbeitung. Nicht unerheblich werden auch die Unterschiede sein, die durch das verschiedene Alter der jeweils verwendeten Hölzer hervorgerufen werden und die sich dann in der Zusammensetzung und Reaktionsfähigkeit der Ligninpräparate recht auffällig äußern. Sie müssen besonders groß sein zwischen dem Lignin der einjährigen Gräser und dem der vieljährigen Laub- und Nadelhölzer. Gerade die große Wahrscheinlichkeit, die für eine Annahme dieser Überlegung spricht, veranlaßte uns, mit dem Bambuslignin, als einem Junglignin, die nachfolgenden Untersuchungen auszuführen.

Die Entwicklungsgeschichte des Lignins.

Über die Entstehungsursache des Lignins und seine Weiterbildung in der Pflanze läßt sich schon deshalb

nichts mit Bestimmtheit aussagen, weil die Frage, ob das Lignin eine einheitliche Substanz ist oder ob es sich aus mehreren mehr oder weniger stark voneinander abweichenden Komponenten zusammensetzt, sowie die Frage nach der Klassenzugehörigkeit des Lignins noch keine befriedigende Beantwortung erfahren haben. Nur das eine steht fest, daß von allen den zur Untersuchung herangezogenen Ligninen das der Gräser dem Junglignin sehr nahesteht. Wir brauchen nur die verschiedenen Untersuchungsergebnisse, die über das Strohlignin bekannt sind, mit denen über das Coniferenlignin zu vergleichen, so fällt das Strohlignin besonders durch seine größere Reaktionsfähigkeit und weiter durch seine Fähigkeit, sich in einer Reihe von Lösungsmitteln glatt zu lösen, sofort auf. Auch in der chemischen Zusammensetzung und in der Verteilung der einzelnen Gruppen sind deutliche Anzeichen vorhanden, die auf eine einfachere Bauart dieses Molekülgebildes schließen lassen.

Während es eine schon länger bekannte Tatsache ist, daß der Ligningehalt der ligninbildenden Pflanzen während des Wachstums ansteigt, wird die Möglichkeit einer mit der Entstehung des Lignins parallel gehenden Methylierung zurückgewiesen. Dem möchten wir aber folgendes gegenüberstellen: Aus ganz jungen Pflanzen läßt sich schon etwas Ligninartiges isolieren, doch mit einem bedeutend niedrigeren Methoxylgehalt, als er dem ausgereiften Organismus zukommt. Dagegen finden wir bei späteren Untersuchungen an derselben Pflanzenart (Getreide), wenn sie sich dem Zustand der Reife nähert, einen höheren Methoxylgehalt. Die folgenden Beispiele bestätigen die Richtigkeit dieser Ueberlegung:

Tabelle 1.

Lignin aus Gras (jung)	1,75% OCH ₃ ⁶⁾
Lignin aus Gras (in der Blüte) . . .	6,84% OCH ₃
Lignin aus Flachspektin	11,6 % OCH ₃ ⁷⁾
Lignin aus Flachs	14,9 % OCH ₃
Lignin aus Roggenstroh (ganz jung)	5,44% OCH ₃ ⁸⁾
Lignin aus Roggenstroh (reif) . . .	16,89% OCH ₃ .

Tabelle 2.

Anderung des Lignin- und Methoxylgehaltes während des Wachstums der Pflanze (Winterroggen: *Secale cereale*).⁹⁾

Alter in Tagen	192	223	231	239	253	274
Insgesamt durch Aufschluß mit Natron gewonnenes Lignin . . .	11,11	15,59	13,32	15,46	14,96	18,12%
Ligningehalt, nach Willstätter bestimmt . .	13,03	17,24	18,57	18,86	19,07	20,49%
Methoxyl im Lignin . . .	3,03	11,46	13,41	12,84	13,38	13,42%

Das aus der reifen Pflanze abgetrennte Lignin besitzt den für diese Pflanze höchsten erreichbaren Methoxylwert. Das Lignin hat sich vervollständigt und ist als ein Fertigprodukt der Pflanze zu betrachten. Das schließt natürlich nicht aus, daß es bei den Verholzungsvorgängen durch chemische und enzymatische Vorgänge weitere Veränderungen erleidet.

In der saftreichen, jungen Pflanze finden wir an Stelle von Lignin viel Pektin. Im Verlaufe des weiteren Wachstums tritt das Pektin zugunsten des sich immer mehr und mehr vervollständigenden Junglignins zurück, und der Gehalt an Methoxyl steigt an. In der reifen Pflanze ist dann das Pektin gar nicht mehr oder

nur noch in Spuren vorhanden¹⁰⁾, hingegen das fertige Lignin in reichlichen Mengen.

Das Geheimnis um die Herkunft des Lignins, insbesondere die entwicklungsgeschichtlichen Zusammenhänge zwischen dem Lignin und dem Pektin der Aufklärung näher gebracht zu haben, ist das Verdienst von F. Ehrlich¹¹⁾. Dadurch wird auch die Existenz eines Junglignins, d. h. die Annahme eines Stoffes, der sich erst aus mehreren gleichartigen Komponenten zusammensetzen (kondensieren) muß, um dann den eben genannten Begriff zu bilden, sehr wahrscheinlich. Es ist nur sehr schwer, das Lignin, das in seiner Jugend eine einheitliche chemische Verbindung darstellt, auch als solches zu isolieren. Wie wir später noch sehen werden, werden bei seiner Abtrennung gleichzeitig die verschieden weit gediehenen Kondensationsstadien des Lignins mitergriffen, die infolge ihrer kolloidchemischen Natur sich nur schwer voneinander trennen lassen.

F. Ehrlich und F. Schubert¹²⁾ haben versucht, Näheres über das weitere Schicksal der Pektinstoffe im pflanzlichen Stoffwechsel und über ihre Veränderungen und Umwandlungen festzustellen, die sie während des Wachstums und Alterns der Pflanze erleiden. Die an bereits stark verholzten Pflanzenteilen durchgeführten Untersuchungen — sie verwendeten in dem vorliegenden Falle die für die übliche Rüste reifen Flachsstengel — zeigten, daß das Flachspektin, abweichend von dem Pektin des wasserreichen Nährgewebes der Wurzeln und Obstfrüchte, bestimmte eigentümliche Bestandteile aufwies. Diese deuteten darauf hin, daß hier ein durch die Vorgänge der Alterung der Pflanze doch schon weitgehend verändertes Pektin vorlag. Besonders bemerkenswert war die Isolierung gewisser Umwandlungssubstanzen des ursprünglichen Flachspektins, als dem Lignin verwandter Körper, die sich offenbar im Verlaufe des Wachstums und der Verholzung der Pflanzenstengel allmählich gebildet hatten und die noch mit der Muttersubstanz in lockerer Bindung standen.

Dabei war nun von besonderem Interesse, daß dem rohen Pektin regelmäßig in Mengen bis zu 25% ein eigentümlicher harziger Körper beigemischt war, der sich in vieler Hinsicht dem Lignin ähnlich verhielt. Es war ein dunkelbraunes, in Säuren und Wasser fast unlösliches Pulver, das sich leicht in Alkalien und Ammoniak löste. Die Untersuchung ergab folgende Werte, auf aschefreie Substanz berechnet:

% C	% H	% O	% OCH ₃
61,7	5,9	32,4	11,6

Es enthielt gegen 0,5% Pentosan und zeigte die als typisch für Ligninsäuren von J. Marcusson¹³⁾ beschriebenen Schwelreaktionen.

Gestützt auf weitere Beobachtungen und Erfahrungen, auch von anderer Seite, betrachten Ehrlich und Schubert die Pektinstoffe als die Ursprungssubstanzen des Lignins in den Pflanzen, während die aus den partiell verholzten Flachsstengeln isolierten Verbindungen Übergangsstufen des Pektins zum Lignin darstellen.

Beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Pektins mit dem Lignin fallen besonders die in beiden Arten von Pflanzenstoffen vorkommenden Methoxylgruppen auf. Sie finden sich in diesem Maße angehäuft in anderen pflanzlichen Substanzen nicht vor.

⁶⁾ J. König und E. Rump, zitiert bei W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926, S. 60.

⁷⁾ F. Ehrlich, Cell. 11, 161 [1930].

⁸⁾ E. Beckmann, O. Liesche u. F. Lehmann, Biochem. Ztschr. 139, 491 [1923].

⁹⁾ E. Beckmann u. Mitarb., a. a. O.

¹⁰⁾ F. Ehrlich, Cell. 11, 168 [1930]: Der Gehalt des Holzes an Pektin ist praktisch gleich Null.

¹¹⁾ Cell. 11, 140, 161 [1930].

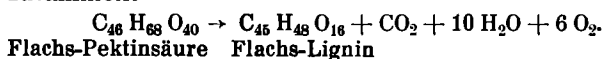
¹²⁾ Biochem. Ztschr. 169, 13 [1926].

¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 869 [1925].

Wir schließen uns der Ansicht von F. Ehrlich an, der den Gehalt des Lignins an Methoxyl aus dem Pektin stammend als sehr wahrscheinlich annimmt. Während aber im Pektin das Methoxyl in Esterform verhältnismäßig lose gebunden ist, haben wir es im Lignin mit der nur durch starke Säuren spaltbaren Ätherbindung zu tun. Durch umfangreiche Untersuchungen hat v. Fellenberg¹⁴⁾ den Nachweis dafür erbracht, daß das locker gebundene Methoxyl im Pektin auf natürlichem Wege in das fest gebundene Methoxyl im Lignin übergeht. Schon aus diesen Beobachtungen folgte er, daß dem Pektin in der lebenden Pflanze eine vermittelnde Rolle bei der Entstehung des Lignins zukommt. Diese Angabe steht auch mit den von W. Raitt¹⁵⁾ gemachten Feststellungen an jungen und alten Bambushalmen in guter Übereinstimmung. Dieser hat gefunden, daß die gerade einjährigen Stämme, die also noch nicht ganz ausgewachsen sind, viel „Pektose“ enthalten und wenig Lignin. Nach der Reife tritt starke Zunahme des Lignins von etwa 5 auf 15% und Abnahme der Pektose von etwa 25 auf 19% ein. Spätere Jahre bringen nur mehr ein geringes Anwachsen des Ligninanteils von etwa 15 auf 16%.

Der nach F. Ehrlich außer den Methoxyl- und Acetylgruppen vollständig aus Kohlenhydraten und Kohlenhydratsäuren bestehende Pektinkomplex unterscheidet sich nun von den bisher bekannten Ligninen dadurch, daß diese Stoffe dort fehlen oder nur in ganz geringen Mengen und dann auch nur vereinzelt als Pentosane daraus abgespalten werden können, während gerade für die Pektine jeglicher Herkunft neben Galaktose der sehr hohe Gehalt an Pentosan oder pentosanähnlichen Gruppen (Arabinose, Xylose, Tetragalakturonsäure usw.) besonders charakteristisch ist.

B. Rassow und A. Zschenderlein¹⁶⁾ haben schon früher darauf hingewiesen, daß in wachsenden Holzpflanzen die Pentosane in dem Maße abnehmen, wie die Menge an Lignin zunimmt. Sie folgerten daraus, daß in der Pflanze vermutlich Pentosan mit anderen Substanzen unter Ligninbildung reagiert. Diese Befunde werden noch durch die von P. Klason¹⁷⁾, C. G. Schwalbe und F. Becker¹⁸⁾, W. Schrauth¹⁹⁾, A. Cleve v. Euler²⁰⁾, S. Odén²¹⁾, G. Jonas²²⁾ und J. Marcusson²³⁾ ergänzt. Sie bilden eine wesentliche Stütze für die von F. Ehrlich²⁴⁾ aufgestellte Theorie der natürlichen Umwandlung der Pektinstoffe in das Lignin, die während des Wachstums und des Alterns (Absterbens) der Pflanzen durch chemische wie enzymatische Prozesse erfolgt. F. Ehrlich faßt den Bruttoverlauf der Hauptreaktion, der aus einer Anhydrierung und Reduktion des Pektins besteht, in folgender, zunächst noch rein hypothetischer Formulierung zusammen:



Bei der Entwicklung des Lignins aus den Pektinstoffen wurde festgestellt, daß mit fortschreitendem Wachstum Methoxylgruppen in das werdende Lignin-

molekül eingeführt werden, bis dieses eine gewisse Vollkommenheit erreicht hat. Dieses gerade fertige oder Junglignin, wie wir es nennen wollen, hat einen bestimmten und für die verschiedenen Gräser nur wenig schwankenden Methoxylgehalt. In seiner Ermittlung haben wir nun eine gewisse Kontrolle über den jeweiligen Stand der Entwicklung des Lignins in der Pflanze, vorausgesetzt, daß das Verfahren zur Isolierung des Lignins auch exakt und schonend genug ist.

Die Uneinheitlichkeit des Lignins.

Bei der Beschreibung seines aus Flachspektin isolierten Lignins läßt F. Ehrlich die Frage, ob es sich hierbei um eine einheitliche Substanz handelt, zunächst noch unbeantwortet. Er hebt nur hervor, daß das von ihm angewandte milde Verfahren, bei dem nur heißes Wasser und Alkohol zur Anwendung kamen, am ehesten dafür geeignet sei, ein dem genuinen Lignin sehr nahekommendes Präparat zu erhalten. Auch die von uns zum Aufschluß des Bambusrohres angewandte, von B. Rassow und H. Gabriel²⁵⁾ ausgearbeitete Methode läuft darauf hinaus, eine in ihrer Zusammensetzung dem genuinen Lignin möglichst nahestehende Substanz zu gewinnen. Sie beruht auf der schonenden Abtrennung des Lignins durch einen mehrwertigen Alkohol in der Hitze unter Zusatz von wenig Mineralsäure. Die mit diesem Lignin vorgenommenen Untersuchungen haben ergeben, daß es sich um ein Gemenge von gleichartigen, einander ähnlichen Substanzen handeln muß. Wenn im vorangegangenen schon einmal gesagt wurde, daß gerade das Junglignin eine einheitliche chemische Verbindung sei, so soll das hiermit kein Widerspruch sein; es liegt dies eben an der gegenwärtigen Unzulänglichkeit der Abtrennungsmethoden. Dabei läßt es sich nicht vermeiden, daß auch die jeweils nebenhergehenden Kondensationsstadien des Lignins mitergriffen werden, wenn nicht die eigentümliche Natur dieser Stoffe selbst die Schuld daran trägt.

Eine Bestätigung für die Uneinheitlichkeit des nach „bewährten“ Methoden abgetrennten Lignins finden wir auch in den Untersuchungen von L. Paloheimo²⁶⁾, auf deren Ergebnisse verwiesen sei.

Definition des Lignins.

Bei der Untersuchung des unter dem Ausdruck Lignin bekannten Substanzgemisches²⁷⁾, wie es nach den verschiedensten Verfahren isoliert werden kann, ist es zunächst erforderlich, sich auf die Ergründung seiner chemischen Zusammensetzung zu beschränken. Versuche zur Konstitutionsermittlung werden erst dann Aussicht auf Erfolg haben, wenn ein genügend großes Tatsachenmaterial vorliegen wird, und die bedeutungsvollen Fragen über die Einheitlichkeit und Klassenzugehörigkeit des Lignins in befriedigender Weise beantwortet sein werden. Ebenso wenig ist es zur Zeit möglich, eine einwandfreie Lignindefinition zu geben; von den darüber geäußerten Ansichten besitzt die von H. Wislicenus²⁸⁾ die größte Wahrscheinlichkeit. Danach wird das Lignin als „die Summe aller aus dem Bildungssaft oder Cambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Cellulosefaser niedergeschlagener, hochmolekularer, kolloid gelöster Stoffe“ definiert.

²⁵⁾ Zellulosechemie 12, 227 [1931]. H. Gabriel, Diss. 1930, Leipzig.

²⁶⁾ Biochem. Ztschr. 214, 161–174 [1929]; ref. Zellstoff u. Papier 10, 661 [1930].

²⁷⁾ Vgl. hierzu auch K. Heß, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 130.

²⁸⁾ Cell. 6, 45 [1925]. Kolloid-Ztschr. 6, 17, 87 [1910]; 27, 209 [1921].

¹⁴⁾ Biochem. Ztschr. 85, 74–95 [1918].

¹⁵⁾ Zitiert bei W. Schmeil, a. a. O.

¹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 204 [1921].

¹⁷⁾ Ark. Kemi, Mineral. Geol., Nr. 15, S. 21 [1917].

¹⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 33, 14 [1920].

¹⁹⁾ Ebenda 36, 149 [1923].

²⁰⁾ Cell. 2, 128 [1921]; 3, 1 [1923].

²¹⁾ Svensk Kem. Tidskr. 38, 122 [1926].

²²⁾ Papierfabrikant 56, 88 [1925]; 59, 221 [1928].

²³⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 437 [1921]; 35, 165 [1922]; 36, 42 [1923]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 869 [1925].

²⁴⁾ Cell. 11, 161 [1930].

Das Ausgangsmaterial.

Was das Allgemeinbotanische der Bambuspflanze anbetrifft, so sei auf die Ausführungen von W. Schmeil²⁹⁾, F. Cohn³⁰⁾, O. Warburg³¹⁾, Engler und Prantl³²⁾ und Wiesner³³⁾ verwiesen.

Die Abtrennung des Lignins.

Zur Isolierung des Lignins wurde das durch Extraktion mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch gereinigte Holzmehl verwendet. Die bisher meist benutzten Methoden beruhen auf dem Prinzip der Verzuckerung der Cellulose durch Hydrolyse. Das Lignin wird hierbei als unlöslicher Rückstand gewonnen. Hierzu gehören das Verfahren von Willstätter und Zechmeister³⁴⁾ mit hochkonzentrierter Salzsäure und das von König und Rump³⁵⁾ mit 72%iger Schwefelsäure in der Kälte und 1%iger Salzsäure unter Druck. Diese Methoden bringen aber die Gefahr mit sich, daß das Lignin in seiner chemischen Beschaffenheit verändert wird. Die gleichen Bedenken treffen auch für die Mehrheit der übrigen Verfahren zu. Die wenigen, die dann noch in Betracht kämen, sind durch andere Mängel, wie ungenügende Ausbeuten oder zu hohe Gestehungskosten, ausgezeichnet. In dem kürzlich von B. Rassow und H. Gabriel³⁶⁾ ausgearbeiteten Glykol-Salzsäure-Verfahren³⁷⁾ sind diese Mängel weitgehend behoben. Der Leitgedanke dabei war, „durch viscose Lösungsmittel und höhere Temperaturen das Gel des Lignins (nach Wislicenus) durch Zugabe einer Spur einer starken Mineralsäure (Salzsäure bzw. Schwefelsäure) zu peptisieren, d. h. es wieder in den Solzustand, wie er im Cambialsaft der Pflanze vorliegt, überzuführen und nach mechanischer Trennung vom Ungelösten aus der Lösung auszufällen.“

Gegenüber jener Arbeit enthält der Arbeitsvorgang kleine Änderungen, die sich für das Bambusmehl als besonders günstig erwiesen. So haben wir unter anderem auf die Umfällung des Lignins aus Eisessig verzichtet. Das Lignin wurde nämlich dadurch in seiner Farbe, in seiner Ausbeute wie in seinem chemischen Verhalten ungünstig beeinflusst. Eine wesentliche Reinigung hingegen wurde dadurch erzielt, daß das Lignin einer Ätherextraktion unterworfen wurde.

Die Ausbeute an Lignin belief sich auf nur 87% des durch die Analyse festgestellten Gehalts. Dies mag zum Teil daran liegen, daß nicht das gesamte Lignin, das sich im Glykol im Solzustand befand, wieder ausgefällt worden ist. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß die meisten der bisher nach den anderen Verfahren hergestellten Lignine durch schwer von ihnen zu trennende ligninähnliche Begleitstoffe verunreinigt sind. Das bei der mechanischen Trennung zurückgebliebene Ungelöste bestand aus nahezu reinem Zellstoff.

Neben dieser Methode zur Ligninabtrennung benutzen wir noch das Verfahren mit überkonzentrierter Salzsäure nach R. Willstätter und Zechmeister³⁸⁾, um Vergleichsmaterial zu gewinnen. Schon in der äußeren Beschaffenheit unterschieden sich die beiden Lignine voneinander, während das Gl.-Lignin fast durchweg von

grauer Farbe mit einem Schein ins Rötliche und körniger Struktur war, zeigte das Salzsäurelignin noch die Faserstruktur des Holzes bei hellbrauner Färbung. Mit Phloroglucin-Salzsäure trat bei beiden Ligninen erst nach längerer Einwirkungsdauer eine ganz schwache Rotfärbung auf. Längere Zeit in offenen wie geschlossenen Gefäßen aufbewahrtes Lignin zeigte keine Farbreaktionen mehr. Die zur Prüfung auf Pentosan vorgenommenen Untersuchungen verliefen in beiden Fällen negativ. Die Ermittlung des Methoxylgehaltes brachte ein überraschendes Ergebnis insofern, als die nach Zeisel-Stritar³⁹⁾ für das Gl.- wie für das Salzsäurelignin gefundenen Methoxylwerte übereinstimmten (17%). Diese Übereinstimmung widerspricht den bisherigen Erfahrungen, nach denen der Methoxylgehalt des Gl.-Lignins immer höher war als der des Salzsäurelignins. Rassow und H. Gabriel⁴⁰⁾ haben in ihrer Arbeit darauf hingewiesen, daß die Angaben in der Literatur mit einem durchschnittlichen Methoxylgehalt von 14–15% zu niedrig sind. Benutzt man nämlich die gleichen Hölzer zur Ligninabtrennung durch heißes Glykol und wenig Mineralsäure, so erhöht sich der Methoxylgehalt auf 17% und stimmt dann mit dem Wert überein, der sich aus der Analyse der Hölzer errechnet. Bei dem Willstätterverfahren werden also in der Regel Methoxylgruppen herausgespalten. Daß man bei schonender Anwendung dieser Methode auch ein Lignin mit 17% Methoxyl gewinnen kann, zeigt die neuerdings veröffentlichte Arbeit von Hägglund und Urban⁴¹⁾; sie erhielten diesen Wert allerdings erst nach ausgiebiger Behandlung des Lignins mit verdünnter Salzsäure.

Da unser Salzsäurelignin aus Bambus ohne tagelange Hydrolyse mit Schwefelsäure hergestellt worden war und dennoch den gleich hohen Methoxylgehalt wie das Gl.-Lignin aufwies, muß die Ursache für dieses widersprechende Verhalten in der Natur des Bambuslignins begründet sein.

Der von uns zu 5,2% gefundene Methoxylgehalt für das Bambusrohr ergibt, auf einen Ligningehalt von 26,2% berechnet, einen Lignin-Methoxylgehalt von 20%. Der Unterschied gegenüber dem experimentell gefundenen Werte von 17% erklärt sich aus der Ungenauigkeit der 5,2% Methoxyl für das Bambusrohr, da der Methoxylgehalt des Methylpentosans und des Pektins nicht mit in Rechnung gesetzt werden konnte. Ferner besteht auch die Möglichkeit, daß bei der Abtrennung des Lignins einzelne methoxylhaltige Komponenten des Lignin-substanzgemisches nicht miterfaßt wurden, was für die Uneinheitlichkeit des Lignins sprechen würde. Noch deutlicher tritt dies zutage, wenn man die Ergebnisse der Elementaranalysen der von verschiedenen Forschern isolierten Ligninpräparate miteinander vergleicht, wie dies in der Übersicht im experimentellen Teil geschehen ist.

Auch die von uns dargestellten Lignine, das Gl.- wie das Salzsäurelignin, weichen in ihren Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten erheblich voneinander ab:

Tabelle 3.

Präparat	% C	% H
Gl.-Lignin	I	62,00
	II	62,82
	III	62,92
Salzsäurelignin	60,30	5,49

³⁹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 42, 579 [1903]

⁴⁰⁾ A. a. O.

⁴¹⁾ Biochem. Ztschr. 207, 1 [1929].

²⁹⁾ A. a. O. ³⁰⁾ Biologie der Pflanzen IV, 1887.

³¹⁾ Pflanzenwelt III, S. 368, Leipzig 1922.

³²⁾ Engler u. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien II, 2. Abt.

³³⁾ Rohstoffe des Pflanzenreichs II, 441/42 [1903].

³⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2401 [1913].

³⁵⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 28, 177 ff. [1914]. ³⁶⁾ A. a. O.

³⁷⁾ D. R. P. 329 566, Kl. 55 b (Köln-Rottweil, A.-G.), betrifft u. a. eine analoge Methode zur Gewinnung von Cellulose aus ligninhaltigen Materialien.

³⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2403 [1913].

Ebensowenig können die

Molekulargewichtsbestimmungen

zur vergleichenden Charakteristik der Lignine untereinander herangezogen werden, da sie mitunter ganz beträchtliche Unterschiede aufweisen. Als allgemeiner Durchschnitt gilt wohl zur Zeit das Molekulargewicht von 800⁴²⁾. Da sich unser Gl.-Lignin in geschmolzenem Campher leicht löste und daraus auch scheinbar unverändert wiedergewonnen werden konnte, versuchten wir zur Ermittlung des Molekulargewichts die Methode nach Rast⁴³⁾. Die beiden dabei erhaltenen Werte von 855 und 774 ergeben im Mittel ein Molekulargewicht von 815. Aus den Verbrennungszahlen wurde eine Summenformel von der Zusammensetzung $C_{42}H_{50}O_{16}$ und ein Molekulargewicht von 810 für das Bambuslignin berechnet.

Beckmann, Liesche und Lehmann⁴⁴⁾ geben für ein aus Winterroggenstroh isoliertes Ligninpräparat die Formel $C_{42}H_{46}O_{16}$ an. Powell und Whitaker⁴⁵⁾ isolierten aus Flachs ein Lignin von der Zusammensetzung $C_{48}H_{48}O_{16}$. Phillips⁴⁶⁾ stellte ein Lignin aus Haferspreu dar, dessen Zusammensetzung auf die Formel $C_{40}H_{48}O_{16}$ stimmte.

Aus dieser Gegenüberstellung des Bambuslignins mit den Ligninen anderer Gräser läßt sich eine ganz beachtliche Übereinstimmung herauslesen.

P. Klason⁴⁷⁾ zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß das Lignin der Laubhölzer, des Strohs, Bambus usw. als eine polymere Form eines Oxyconiferylaldehyds $C_{10}H_{10}O_4$ (in diesem Falle etwa eine vierfache Polymerisation) zu betrachten ist, und daß die Synthese dieses Lignins sich im Prinzip von der Bildung des Coniferenlignins nicht zu unterscheiden scheint.

Röntgenspektrographische Untersuchung des Lignins und seiner Derivate.

W. Fuchs⁴⁸⁾ schreibt über den Charakter der Ligninpräparate, daß sie alle amorphe Substanzen von Kolloidcharakter sind. Eine von ihm angeregte Röntgenuntersuchung von ligninsulfonsaurem Kalk ergab ein negatives Ergebnis. In einer neueren Arbeit⁴⁹⁾ führt er die amorphen Diagramme, die das Willstätter-Lignin liefert, auf die rohe Art der Isolierung dieses Lignins zurück. Ein unter gelinderen Bedingungen gewonnenes Präparat — wozu auf jeden Fall das von uns mit Hilfe von Glykol und wenig Mineralsäure dargestellte Bambuslignin gehört — wies bei der Röntgendurchleuchtung erste Anzeichen einer kristallinen Struktur auf. Nach A. Wedekind und Katz⁵⁰⁾ scheidet sich das Acetyl-Phenol-Lignin aus alkoholischer Lösung anscheinend kristallin ab, liefert aber bei der Röntgenuntersuchung ebenso wie das Phenol- und das Willstätter-Lignin nur ein amorphes Diagramm.

Die körnige Struktur unseres Gl.-Lignins veranlaßte uns, dieses wie auch einige seiner Derivate auf röntgenspektroskopischem Wege zu untersuchen. Zunächst versuchten wir, das Lignin aus Campher „umzukristallisieren“. Es zeigte sich jedoch, daß zwischen diesem und

dem nicht umkristallisierten Präparate keinerlei Unterschiede festzustellen waren. Dann wurden nach der Methode von P. Debye und P. Scherrer der Reihe nach unverändertes und umgelöstes Lignin, Acetylignin und Nitrolignin der Durchleuchtung im monochromatischen Röntgenlicht unterworfen. Alle diese Substanzen lieferten ein lichtschwaches, aber immerhin gut erkennbares Linienspektrogramm vom gleichen Typus wie andere kristallisierte Substanzen. Ein wirklicher Unterschied bestand nur in den breiteren Interferenzen. Je breiter diese sind, um so kleiner sind die Kristallite⁵¹⁾. Es wurde in allen Fällen etwa sechs Stunden lang unter Verwendung einer Kupfer-Antikathode belichtet.

Charakteristik des Lignins.

Durch Darstellen von Derivaten sollte versucht werden, das Junglignin etwas näher zu charakterisieren.

Die Methylierung erbrachte ein mit den Freudenbergischen Versuchen⁵²⁾ gut vergleichbares Ergebnis; wie bei der vollständigen Methylierung des Fichtenlignins wurde ein Methoxylgehalt von 29% erhalten. Andere Forscher hingegen geben als Höchstwert des nach der gleichen Methode mit Dimethylsulfat methylierten Lignins 24,69—26,29% (E. Heuser und Mitarb.⁵³⁾) und 25,6% an (A. Friedrich und J. Diwald⁵⁴⁾).

Die Acetylierung ergab ein Acetylprodukt mit dem niedrigsten bisher beobachteten Wert; er betrug im Mittel 15,2%, als Essigsäure berechnet. Das Acetylderivat hatte ein bedeutend helleres Aussehen als das Ausgangsmaterial. Es war sehr leicht in Aceton mit roter Farbe wie auch in Campher in der Wärme löslich. Dagegen löste es sich fast gar nicht in Alkohol.

Sein Molekulargewicht wurde nach Rast bestimmt: $M=908$. In der Literatur findet sich als Mittelwert 980⁵⁵⁾. Unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes 908 ergibt sich für die von uns dargestellte Verbindung die Formel $C_{46}H_{50}O_{18}$, für die sich 890 berechnet.

Durch Bromierung des Gl.-Lignins gelang es, ein Derivat mit 40,1% Brom zu gewinnen. Es war ein ockergelbes Pulver, leicht löslich in verdünnten Alkalien, Eisessig, Aceton und Alkohol. Es enthielt 3,61% Methoxyl. Auf das Molekulargewicht des Lignins berechnet, ergibt das eine Aufnahme von vier Molekülen Brom in das Molekül des Lignins unter Abspaltung von drei Methoxylgruppen. Der Gehalt an Brom der in der Literatur erwähnten Präparate ist sehr schwankend und beträgt zwischen 10 und 55%⁵⁶⁾. Als günstigste Ausbeute wurden von uns 90% Bromlignin ermittelt. Bei der Bromierung hatten sich auch 4% Oxalsäure gebildet, die in dem Filtrat nachgewiesen wurden.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf das Lignin haben wir eingehend untersucht, weil nach den Angaben in der Literatur erwartet wurde, auf diese Weise zu kristallinen Abbauprodukten zu kommen, und zum anderen, weil gerade das Junglignin des Bambusrohres zufolge seiner nahen Verwandtschaft zu den Pektinstoffen besonders gut charakterisierte Spaltprodukte erwarten ließ.

Das Lignin wird sowohl von konzentrierter wie von weniger starker Salpetersäure unter Bildung stark saurer und leicht löslicher Abbauprodukte angegriffen. Läßt

⁴²⁾ Vgl. auch W. Fuchs u. O. Horn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1691 [1929]. Abh. Kohle 9, 70 [1930].

⁴³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1051 [1922].

⁴⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 285 [1921].

⁴⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 357 [1924]; 127, 132 [1925].

⁴⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 793 [1930]; ref. Cell. 11, 112 [1930].

⁴⁷⁾ Svensk Papp. Tidn. 33, 16 [1930]; ref. Papierfabrikant 28, 323 [1930].

⁴⁸⁾ Biochem. Ztschr. 192, 165 [1928].

⁴⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1172 [1929].

⁵⁰⁾ A. a. O. S. 67.

⁵¹⁾ K. Heß, Die Chemie der Cellulose, S. 614, Leipzig 1928.

⁵²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1814 [1929].

⁵³⁾ Cell. 2, 82 [1921].

⁵⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 357 [1924].

⁵⁵⁾ Monatsh. Chem. 46, 31 [1915].

⁵⁶⁾ Vgl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926, S. 97/98.

man jedoch die Reaktion unter sehr milden Bedingungen verlaufen, so ist es möglich, eine orangerote, in Wasser unlösliche Verbindung zu fassen. Die Ausbeute an diesem Stoffe ist wesentlich von der Temperatur, dem Verdünnungsgrad der Säure und ihrer Einwirkungsdauer auf das Lignin abhängig. So schwankte die Ausbeute zwischen 35 und 60%; die Zusammensetzung dieses Nitrokörpers war ziemlich konstant, wie dies auch aus Tabelle 4 hervorgeht. Auffällig ist hierbei, daß mit zunehmendem Gehalt an Stickstoff der an Methoxyl abnimmt;

Tabelle 4.

Präparat	% C	% H	% O	% N	% OCH ₃	% Asche
I	48,76	3,38	41,40	6,46		0,38
II	49,35	3,40	41,20	6,05	5,83	0,36
III	50,49	3,81	40,11	5,14	7,75	0,00

eine Erscheinung, von der auch noch an anderer Stelle zu sprechen sein wird. Nimmt man nun die Analysendaten der drei Präparate und bildet aus den Mittelwerten die Bruttoformel, so erhält man folgendes Ergebnis: $C_{40}H_{34}O_{24}N_4$ und ein Molekulargewicht von 954.

Nach H. Tropsch⁵⁷⁾ spricht die leichte Nitrierbarkeit des Lignins sowie die gelbe bis orangerote Farbe des Reaktionsproduktes dafür, daß es sich hier um eine aromatische Nitroverbindung handelt. Die Bildung von Salpetersäureestern durch so verdünnte Säuren ist nicht wahrscheinlich. Ferner deutet die leichte Löslichkeit in Alkali auf einen nitrophenolartigen Körper hin.

Bemerkenswert sind nun die Ergebnisse, die bei der Aufarbeitung der salpetersauren Filtrate erhalten wurden. Nur in einem Falle gelang es, durch Zusatz von reichlich Wasser aus dem Filtrate weitere Mengen eines nitrierten Ligninkörpers zu isolieren. Während die Hauptmenge des durch Absaugen abgetrennten Nitroproduktes 5,87% Stickstoff und 4,26% Methoxyl enthielt, wies das durch überschüssiges Wasser Ausgefällte einen Stickstoffgehalt von 5,20% und einen Methoxylgehalt von 4,77% auf. Auch hier ist mit der Zunahme des Stickstoffgehaltes eine Abnahme des Methoxylgehaltes verbunden. Aus dem durch ein intensives Färbevermögen ausgezeichneten orangeroten Filtrat konnten bis zu 5% des Lignins an kristallisierter Pikrinsäure und gegen 60% Oxalsäure isoliert werden. Die von der leicht kristallisierenden Oxalsäure und durch Ausäthern auch von der Pikrinsäure befreite Mutterlauge bildete nach weiterem Eindampfen auf dem Wasserbade einen zähen Sirup, der im Vakuum nur zum Teil zur Kristallisation gebracht werden konnte. Er reagierte teilweise mit Phenylhydrazin unter Bildung eines ockergelben Hydrazons, das durch den exakten Schmelzpunkt von 166° ausgezeichnet war. Durch schwache Rechtsdrehung in Pyridinalkohol erwies es sich als das Hydrazon der Galaktose. Daß die Hydrazonbildung nicht quantitativ verlief, mag daran liegen, daß trotz der mild durchgeführten Behandlung des Glykolignins mit verdünnter Salpetersäure ein Teil des aus dem Ligninmolekül herausgesprengten Zuckers bis zu der entsprechenden Zuckersäure oxydiert worden ist. Es ist dies wohl das erste Mal, daß aus dem Lignin durch Oxydation ein Zucker isoliert wurde. Gerade die Tatsache, daß es sich hier um die Galaktose handelt, bildet für die Theorie der Bildung des Lignins aus Pektinstoffen eine erneute und wesentliche Stütze. Neben den eben besprochenen Stoffen konnten aus dem Filtrat noch Ameisensäure und Buttersäure in faßbaren Mengen nachgewiesen werden.

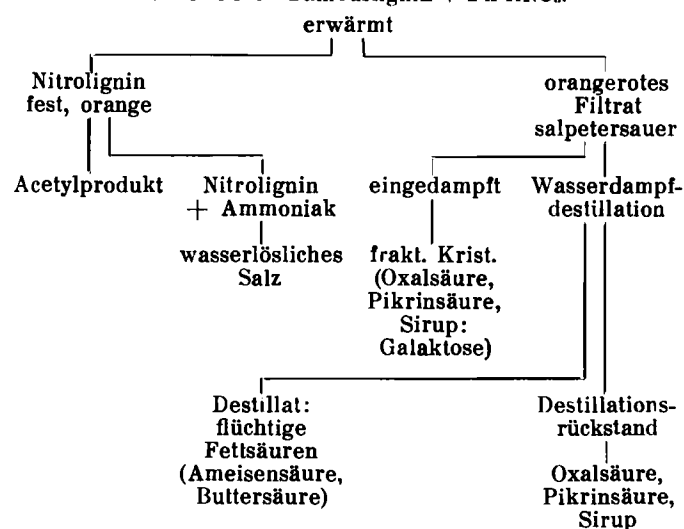
Das Nitroprodukt ließ sich auch acetylieren. In dem gereinigten, körnigen Acetylderivat wurden im Mittel 30,37% Essigsäure oder 22,75% Acetyl festgestellt.

⁵⁷⁾ Abb. Kohle 8, 756 [1929].

F. Fischer und H. Tropsch⁵⁸⁾ geben 15,5% Acetyl und J. Powell und H. Whittaker⁵⁹⁾ 18,9% an.

Mehr Wert als auf die Acetylierung wurde dann auf die Versuche zur Reduktion des Nitrolignins gelegt. Die bisherigen Versuche mit Hilfe von Zinn und konzentrierter Salzsäure oder Zinkstaub und Salzsäure erschienen viel zu gewaltsam. Wir versuchten daher auf milde Weise die Bildung der bisher dabei gefundenen verharzten, dunklen und unlöslichen Produkte zu vermeiden. Aber auch die zu diesem Zweck ausprobierten Methoden der Einwirkung von Wasserstoff schlugen fehl (vgl. den experimentellen Teil).

Die Tabelle 5 gibt eine systematische Übersicht über die bei dem Arbeitsgang der Nitrierung des Gl.-Lignins entstandenen Stoffe.

Tabelle 5. Bambuslignin + 2 n-HNO₃.

Die Oxydation des Lignins.

Die zur chemischen Erforschung des Junglignins ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Suspension führte in der Hauptsache zu Oxalsäure; neben Spuren von Galaktose wurde Glykolaldehyd aufgefunden und durch sein Phenylsazon identifiziert. Dieser Befund läßt es möglich erscheinen, daß bei der Darstellung des Gl.-Lignins aus Bambus Glykol in das Ligninmolekül eingetreten ist. H. Gabriel⁶⁰⁾ konnte jedoch in seinem Gl.-Lignin aus Fichtenholz auf die gleiche Weise isolierten Lignin kein Glykol feststellen. Zuzufolge der größeren Reaktionsfähigkeit des Junglignins wäre es möglich, daß diese Eigenart nur ihm zukommt, während das von H. Gabriel verwendete langjährige Fichtenholzlignin dieser Bindungsfähigkeit verlustig gegangen sein kann. Indessen ist auch eine Abspaltung von Glykolaldehyd aus dem Molekül des Lignins nicht von der Hand zu weisen.

Die Kalischmelzen der beiden aus Bambus auf verschiedenen Wegen hergestellten Lignine, des Gl.-Lignins und des nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Lignins wurden aus folgenden Gründen durchgeführt. Einmal sollte festgestellt werden, ob ein Unterschied zwischen den dabei erhaltenen Ergebnissen der nach diesen abweichenden Methoden erhaltenen Lignine besteht. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob das Junglignin sich bei dieser Reaktion von den bisher untersuchten Altligninen unterscheidet.

Abgesehen von der Elementarzusammensetzung der Ligninsäuren, ließen sich jedoch kaum irgendwelche Ab-

⁵⁸⁾ A. a. O.⁵⁹⁾ A. a. O.⁶⁰⁾ A. a. O. S. 26.

weichungen gegenüber den schon bekannten Ergebnissen feststellen. Die günstigste Ausbeute an aromatischer Substanz betrug 16% Protocatechusäure, neben 12,5% Oxalsäure und einer Höchstaubeute an Ligninsäuren von 28%, die die Zusammensetzung 70,3% C, 4,0% H hatten; Methoxyl fehlte vollständig.

Wird das Gl.-Lignin längere Zeit mit siedenden verdünnten Alkalien in einer Stickstoffatmosphäre behandelt, so tritt keine sichtbare Veränderung ein. Die stabile ätherartige Bindung der Methoxylgruppen muß demnach auch in dem Junglignin vorhanden sein.

Gegen biologische Einflüsse verhielten sich das Glykol- wie das Salzsäurelignin sehr resistent. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch S. Tenney und A. Waksman⁶¹⁾, die sich sehr eingehend mit der Natur und Geschwindigkeit der Zersetzung der einzelnen organischen Komplexe in verschiedenen Pflanzen unter aeroben Bedingungen beschäftigt hätten.

Überblick.

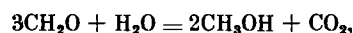
Überblickt man nun noch einmal die gesamten experimentellen Befunde, so läßt sich unter gleichzeitiger Verknüpfung mit den Ehrlich'schen Forschungsergebnissen kurz folgendes sagen:

Das Lignin der Gräser, insbesondere das Junglignin des Bambusrohres, baut sich auf aus Kohlehydraten und Kohlehydratsäuren, die sich zunächst zur Bildung der Pektinstoffe zusammenschließen, um

⁶¹⁾ Soil. Science 28, 55–84 [1929]; ref. Cell. 11, 131 [1930].

dann zufolge der durch das Altern bewirkten Veränderungen in das Lignin überzugehen. Aus dieser Art der Ligninbildung erklären sich auch am besten die auf verschiedenen Wegen aus dem Lignin erhaltenen Spaltstücke: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Vanillinsäure, Guajacol, Protocatechusäure, Pikrinsäure und Galaktose.

Über die Möglichkeit der Bildung von aromatischen Komplexen aus aliphatischen Ketten ist schon mehrfach in der Literatur berichtet worden. Wir erinnern an die neuere Arbeit von P. Klason⁶²⁾, der die Pentosen als Muttersubstanz des Lignins annimmt, die durch den in den Blättern synthetisch gebildeten Formaldehyd methyliert werden:



und der dann weiter die Ligninbildung als einen Atmungsprozeß des Holzes hinstellt.

Wenn auch bis zur endgültigen und einwandfreien Deutung der Entwicklungsgeschichte des Lignins noch viele Schwierigkeiten zu überwinden und manche zurzeit noch ungenügend beantwortete Fragen zu klären sind, so ist doch der zum Erfolge führende Weg gezeigt. Hierzu haben die früheren Arbeiten von P. Klason⁶³⁾ und B. Rassow und Zschenderlein⁶⁴⁾ schon die ersten Beiträge zur Ligninbildung aus den Kohlenhydraten geliefert. [A. 157.]

⁶²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1548 [1930].

⁶³⁾ Ark. Kemi, Mineral. Geol., Nr. 15, S. 21 [1917].

⁶⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 204 [1921].

Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen.

IV. Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe¹⁾.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dipl.-Ing. W. FORST,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. August 1931.)

Frühere Untersuchungen²⁾ über die Vorgänge, welche der Spaltung und Kondensation gasförmiger Kohlenwasserstoffe zugrunde liegen, haben zu der Anschauung geführt, daß diese Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß der zugeführten Wärme in erster Reaktion in radikalartige Bruchstücke zerfallen. Diese Zwischenprodukte sind auf Grund ihrer freien Valenzen außerordentlich leicht der Kondensation zu wärmebeständigeren, aromatischen Körpern zugänglich.

In vorliegender Arbeit wird die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe, wie sie im Paraffinöl, im Petroleum und im Hartparaffin vorkommen, einer Untersuchung unterzogen.

Ähnliche Versuche mit Paraffin und Petroleum als Ausgangsprodukt sind von Egloff und seinen Mitarbeitern³⁾ beschrieben worden. Die geringe Ausbeute an aromatischen Anteilen, welche bei diesen älteren Versuchen erreicht worden ist, muß in erster Linie auf die Verwendung eines eisernen Rohres als Reaktionsraum zurückgeführt werden, dessen ungünstiger Einfluß auf Kondensationsvorgänge schon früher beschrieben worden ist.

Die eigene Versuchsanordnung ist aus Abb. 1 ersichtlich.

¹⁾ Berl u. Lind, 3. Mitteilung s. „Petroleum“ 26, 1027, 1057 [1930].

²⁾ Berl u. Forst, Ztschr. angew. Chem. 44, 193 [1931]. Berl u. Hoffmann, ebenda 44, 259 [1931].

³⁾ Egloff, Journ. physikal. Chem. 20, 40 [1916]; ebenda 20, 515, 597 [1916].

Das verwendete Material tropft aus einem Tropftrichter (A), welcher für die Versuche mit Hartparaffin mit einer elektrischen Heizeinrichtung versehen ist, in den Reaktionsraum. Dieser besteht aus einem mit Porzellankugeln angefüllten Porzellanrohr, welches in einem elektrischen Ofen erhitzt wird (B). Die Reaktions-

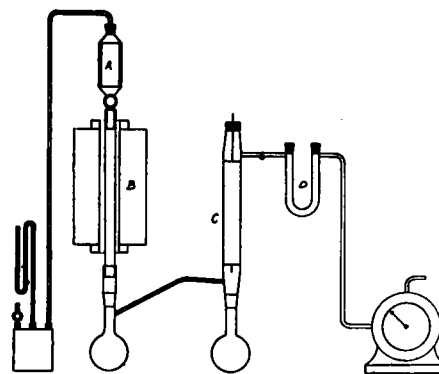


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Spaltung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen.

produkte gelangen durch eine auf Zimmertemperatur befindliche Vorlage in eine elektrische Entnebelungsapparatur (C). Leichtflüchtige, flüssige Anteile, welche wegen ihres hohen Dampfdruckes schwer kondensierbar sind, werden mittels großoberflächiger Kohle zurückgehalten (D). Die gasförmigen Produkte werden in einer Gasuhr gemessen und mittels Durchschnittsproben von Zeit zu Zeit untersucht.