

should have been removed at the beginning of treatment or in any case as early as possible.

2. An infected area is not being reached by the drug. In systemic treatment a large or thick-walled abscess, or an infected serous cavity will form such an area; good surgical access and drainage followed by local injection of the drug will be called for. In a local infection there may be unsuspected sinuses or other extensions of infected tissue, and these are an indication for further surgical intervention to enable the drug to reach every infected piece of tissue.

3. Treatment is not carried on long enough.
4. The dose is too small or application too infrequent.
5. The principal bacteria causing the infection are not sensitive to penicillin.
6. The preparation of penicillin has lost potency and

no longer contains the stated number of units. Whether this is so can only be ascertained by a fresh assay carried out by someone experienced in assay work.

*

Prof. FLOREY, der gemeinsam mit Dr. E. CHAIN und Prof. A. FLEMING für seine Arbeiten über Penicillin mit dem Nobelpreis für Medizin 1945 ausgezeichnet wurde, hielt Ende Februar dieses Jahres in verschiedenen Schweizer Städten den hier veröffentlichten Vortrag, welchen er uns freundlicherweise zur Publikation zur Verfügung gestellt hat. Er schildert darin besonders die Arbeiten der Forschergruppe, die unter seiner Leitung stand, und zeigt in überaus anschaulicher Weise den weiten Weg, der zurückgelegt werden mußte, um von der einfachen Feststellung der antibakteriellen Wirkung von *Penicillium notatum* durch FLEMING zum heutigen Chemotherapeutikum von überragender Bedeutung, dem Penicillin zu gelangen.

Die Redaktion

Der chemische Aufbau des Holzes

Von A. v. WACEK, Wien¹

Das Holz wurde ursprünglich für ein einheitliches chemisches Individuum gehalten. Mit der Entwicklung der organisch-chemischen experimentellen Technik gelang es aber schon vor etwas über hundert Jahren, einzelne Konstituenten zu isolieren, und seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts hat sich die heute noch übliche Anschauung allgemein eingeführt, wonach das Holz aus drei Hauptbestandteilen, der Zellulose, den Hemicellulosen und dem Lignin besteht.

Mit dem Fortschreiten der Methodik und der konstitutionschemischen Aufklärung erkannte man bald, daß die isolierten Bestandteile in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht je nach dem Gewinnungsverfahren verschieden ausfielen. Man hat sehr viel Mühe darauf verwendet, die *begrifflich* definierten Konstituenten auch in Substanz in ideal reinem Zustand zu isolieren und quantitativ zu bestimmen, wobei man diese Forderung im Sinne der klassischen organischen Chemie erfüllt sehen wollte. Dieses Ziel ist nicht erreicht worden und ist wohl auch unerreichbar, wenn man ihm auch, wenigstens für die Zellulose, durch Verfeinerung der Arbeitsweisen in den letzten Jahren recht nahegekommen ist. Die einzelnen Holzbestandteile sind makromolekulare Gebilde mit beschränkten Löslichkeitseigenschaften; eine Trennung in der Art, daß man die einzelnen Anteile unverändert und quantitativ wiederbekommt, ist undurchführbar. Da sie auch gegenüber chemischen Umsetzungen, ganz besonders solange der Holzverband noch intakt ist, großenteils recht resistent sind, muß man immer einen Teil der Holzsubstanz zerstören, um andere Anteile freilegen und isolieren zu können. Dabei ist ein ge-

wisser Angriff auf alle Anteile nicht zu vermeiden, und es ist klar, daß sich die isolierten Komponenten von den nativen und auch untereinander mehr oder weniger unterscheiden werden. Das soll allerdings nicht dazu führen, daß jede Variante als eigenes Holzbauelement betrachtet wird — denn dann müßte man unzählige Zellulosen und Lignine annehmen —, oder im Extremfall, wie es in den letzten Jahren mehrfach geschah¹, dazu, die Existenz eines dem isolierten Lignin mindestens sehr ähnlichen Körpers im Holz überhaupt anzuzweifeln und dieses *nur* als Kunstprodukt chemischer Isoliermethoden zu betrachten. Gerade an diesem Widerstreit der Meinungen ist zu erkennen, daß eine klare, eindeutige und den heutigen Ergebnissen angepaßte Definition dessen, was beim Holz als Zellulose, als Hemicellulose und als Lignin zu bezeichnen ist, unumgänglich notwendig wäre, denn viele Divergenzen beruhen darauf, daß aneinander vorbeigeredet wurde.

Kann nun auf Grundlage der experimentell sichergestellten Tatsachen eine solche Definition, die voraussichtlich auch einer künftigen Entwicklung standhalten wird, gegeben werden, oder entspricht die übliche Unterscheidung der drei Hauptbestandteile nicht mehr und sollte sie durch eine andere ersetzt werden? Dazu ist zu sagen, daß sich die bisherige begriffliche Unterteilung als durchaus berechtigt erwiesen, sich besonders bei unzähligen technisch-analytischen Methoden bestens bewährt hat und auch so eingebürgert ist, daß ein Abweichen davon unpraktisch wäre. Allerdings muß man sich dabei klar sein, daß als Kriterium für die Reinheit eines Holzanteils — bzw.

¹ Arbeiten von R. S. HILPERT und Mitarbeitern, bes. Berichte 68, 16, 380 (1935). — F. SCHÜTZ und P. SARTEN, Cellulosechemie 21, 35—48 (1943); 22, 1, 114 (1944).

vielleicht besser für die Zugehörigkeit zum einen oder anderen Konstituenten — nach unseren heutigen Vorstellungen von den Makromolekülen, nur eine weitgehende Homogenität in bezug auf den Einzelbaustein und das Aufbauprinzip und eine Gleichheit in bezug auf Resistenz gegenüber gewissen chemischen Angriffen angesehen werden kann. Die Definition muß also bis zu einem gewissen Grade konventionell und abhängig von der Methode bleiben, sobald man von der rein begrifflichen Unterscheidung zur substantiellen Abtrennung übergeht. Die Grenze zwischen den einzelnen Anteilen ist daher nicht mit voller Schärfe zu ziehen, wahrscheinlich aber nicht nur aus rein physikalischen oder morphologischen Gründen (Inkrustation, Verholzung usw.), sondern auch aus konstitutionschemischen, auf die wir später noch zurückkommen werden.

Die Holozellulose

Eine verhältnismäßig scharfe Abtrennung läßt sich für den gesamten Polysaccharidanteil des Holzes durchführen. Daß der nichtverzuckerbare Teil, den man als Lignin bezeichnete, durch Einwirkung von Halogenen oder Oxydationsmitteln viel leichter zerstörbar ist, hatte man bald erkannt, und die bekanntesten Bestimmungsmethoden für die Zellulose beruhen auf dieser Tatsache. Bei allen früheren Verfahren war aber immer ein merklicher Abbau der Kohlehydrate zu verzeichnen. Später fand E. SCHMIDT¹, daß Zucker gegen Chlordioxyd sehr resistent sind und daß man damit den Polysaccharidanteil viel schonender isolieren kann, was dann H. STAUDINGER und J. JURISCH² durch Messung der Abnahme des Polymerisationsgrades so behandelter Zellulose bestätigen konnten. SCHMIDT nannte den erhaltenen ligninfreien Rest «Skelettsubstanz». Wenn man die Extraktion des durch Chlor löslich gemachten Lignins sehr vorsichtig vornimmt, so kann man ebenfalls, wie G. J. RITTER³ und seine Mitarbeiter feststellten, die gesamten Polysaccharide praktisch verlustfrei gewinnen. Die Autoren bezeichnen diesen Teil als «Holozellulose» und diese zuerst vornehmlich in Amerika übliche Benennung hat sich jetzt weitgehend eingebürgert. In den letzten Jahren haben dann zuerst eine Reihe amerikanischer Forscher⁴ auf die äußerst fasernschonende Wirkung von Natriumchlorit als Bleichmittel hingewiesen. Es ist bei mäßig saurer Reaktion, bei der die Polysaccharide viel empfindlicher gegen Oxydation sind als in alkalischem Medium, wirksam und wesentlich bequemer zu handhaben als Chlordioxyd. Diese Ergebnisse wurden von

¹ E. SCHMIDT und Mitarbeiter, Cellulosechemie 12, 62, 201 (1931); Berichte 54, 1860 (1921); 56, 28 (1923); 57, 1834 (1924); 58, 1394 (1925).

² Pap. Fabr. 35, 466 (1937).

³ G. J. RITTER und E. F. KURTH, Ind. Eng. Chem. 25, 1250 (1933); J. Amer. chem. Soc. 56, 2720 (1934); 59, 802 (1937).

⁴ J. F. WHITE und G. P. VINCENT, Paper Trade J. 111, 159 (1940). — M. C. TAYLOR, J. F. WHITE und G. P. VINCENT, Techn. Ass. Papers 23, 251 (1940). — M. C. TAYLOR, J. F. WHITE, G. P. VINCENT und G. L. CUNNINGHAM, Ind. Eng. Chem. 32, 899 (1940).

H. WENZL¹ bestätigt und G. JAYME² und seine Mitarbeiter haben dann in einer Reihe von Arbeiten dieses Mittel zur Bleiche, insbesonders aber auch für Aufschlußzwecke als ausgezeichnet geeignet befunden. Man ist damit imstande, die «Holozellulose» quantitativ zu gewinnen, darf allerdings den Aufschluß nur so weit treiben, daß noch ein kleiner, gegen Natriumchlorit ziemlich resisterter Teil des Lignins (2,5–3,5%) im Verbande bleibt, da sonst etwas Polysaccharide in Lösung gehen. Diese «schützende» Wirkung der letzten Ligninreste kann auf morphologische Ursachen (Lokalisierung des Lignins) zurückzuführen, sie kann aber auch durch chemische Bindung dieses Ligninanteils begründet sein.

Jedenfalls kann man die Holozellulose in reaktionsfähigem, für weitere Umsetzungen genügend sauberem Zustand erhalten, und zwar bei Fichtenholz in einer (ligninfrei berechneten) Ausbeute von etwa 72%, bei Buchenholz etwa 78%.

Die Holozellulose besteht aus zwei Anteilen, der Zellulose und den früher allgemein als Hemizellulosen bezeichneten Holzpolyosens³. Die Abgrenzung zwischen diesen beiden ist weder begrifflich noch experimentell scharf gezogen, da man für die Zugehörigkeit zu den Holzpolyosens teils ihre meist leichtere Hydrolysebarkeit und Löslichkeit in Laugen, teils ihren Aufbau aus anderen Zuckern als Glukose als Kriterium heranzieht, diese Eigenschaften aber allein nicht ausschlaggebend sind. Es gibt sowohl gegen hydrolytischen Einfluß sehr resistente Polysaccharide, die aus Pentosen aufgebaut sind, wie andererseits leicht angreifbare Glukosane, die wegen ihres ganz andersartigen Verhaltens nicht der Zellulose zuzurechnen sind. Hier muß also eine prägnantere Definition gewählt werden.

Die Zellulose

Über die Zellulose, deren technische Bedeutung ja allgemein bekannt ist und die die weitaus wichtigste Holzkomponente darstellt, ist man am besten im Bilde, die Konstitutionsaufklärung kann in großen Zügen als abgeschlossen betrachtet werden.

Nachdem von organisch-chemischer Seite über den Grundbaustein, die Glukose und über die Verknüpfung vieler solcher Glukosereste durch β -glukosidische 1,4-Sauerstoffbrücken zu langen Hauptvalenzketten Klarheit geschaffen worden war, wurde auf Grund von röntgenoptischen Untersuchungen ein submikroskopisch-kristallines Gefüge festgestellt und in Zusammen-

¹ Pap. Fabr. 39, 177 (1941).

² G. JAYME und Mitarbeiter, Pap. Fabr. 39, 193 (1941); 40, 1, 105 (1942); Cellulosechemie 20, 43 (1942); 21, 7 (1943); 22, 106, 113 (1944).

³ Der Name «Hemizellulose» wird in der Technik für alle in Natronlauge löslichen Anteile des Zellstoffes, in denen aber auch abgebauter Zellulose enthalten ist, verwendet, entspricht also nicht dem, was man wissenschaftlich als Holzpolyosen bezeichnet. K. HESS wählt die Bezeichnung «begleitende Kohlehydrate» (Chemie der Zellulose, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1928), während H. STAUDINGER, F. REINICKE und E. HUSEMANN (Holz als Roh- und Werkstoff 2, 32 [1939], und 4, 343 [1941], sowie J. prakt. Chemie 155, 13 [1940]) die kürzere Benennung «Holzpolyosen» vorgeschlagen hat.

fassung dieser Ergebnisse durch die «Mizellartheorie» ein Modell für den Aufbau der Faser entworfen. Für den gittermäßig geordneten Anteil, den Kristallit, den schon vor 50 Jahren NÄGELI als Bauelement vermutet hatte, wurde die von diesem eingeführte Bezeichnung «Mizelle» beibehalten¹.

Während ursprünglich die Mizelle als vollkommen abgeschlossenes und abgegrenztes Gebilde betrachtet wurde, hat sie nach den neueren Anschauungen etwas von ihrer Individualität verloren. Die einzelnen Hauptvalenzketten sind wohl streckenweise gittermäßig geordnet, durchlaufen dann aber auch wieder ungeordnete Bezirke, es sind Hohlräume vorhanden, und die Enden der verschiedenen langen Ketten sind ganz zufällig verteilt, fallen also nicht mit der Kristallitgrenze zusammen. Dadurch ist auch die Mizellgrenze nicht scharf, sondern ausgefranst («Fransenmizelle»²). Für die Zellulose im Holze, die mit anderen Polysacchariden vergesellschaftet ist, ist dieses Modell wahrscheinlich ganz besonders bedeutungsvoll.

Bei allen Reaktionen — ganz besonders aber für die mechanischen Eigenschaften, und diese sind ja bei der Zellulose im Gegensatz zu niedrigmolekularen Stoffen, wo sie meist von ganz untergeordneter Bedeutung sind, die interessantesten — spielt jedenfalls die räumliche Lagerung der polymerhomologen Makromoleküle eine ausschlaggebende Rolle, man spricht in bezug darauf jetzt meist vom «übermolekularen Bau» der Zellulose. Man ist sich darüber einig, daß im festen Zustand, wo ja das ultramikroskopisch kristalline Gefüge experimentell bewiesen ist, eine solche übermolekulare Struktur besteht. Sie wird durch die Theorie der «Fransenmizelle» derzeit am besten beschrieben, und auch die Vorgänge bei der Lösung und der Rekristallisation wieder ausgefällter Zellulose lassen sich damit deuten. Die Frage, ob sie auch in Lösung bestehenbleibt, wird noch lebhaft diskutiert³, doch ist

¹ Zur Entwicklung der Zellulosechemie: K. HESS, Chemie der Zellulose, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1928; K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1930; H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose, Berlin, J. Springer, 1932; H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose, Berlin, J. Springer, 1932; K. FREUDENBERG, Tannin, Zellulose, Lignin, ebenda, 1933; C. G. SCHWALBE, Die Chemie der Zellulose, Berlin, Borntraeger, 1938; K. H. MEYER und H. MARK, Hochpolymere Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, 1940; H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl., Verlag Vieweg, 1941.

² Zur Entwicklung der neueren Mizellartheorie vergleiche die Zusammenfassungen: O. KRATKY, Der mizellare Aufbau der Zellulose und ihrer Derivate, *Angew. Chemie* 53, 158 (1940); Die übermolekulare Struktur der Zellulose, *Kolloid-Z.* 96, 301 (1941); Viele Arbeiten von P. H. HERMANS in den letzten Jahrgängen der *Kolloid-Z.*, z. B. 97, 231 (1941); 102, 169 (1943). Weiters besonders die Monographien von A. FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, Berlin, J. Springer, 1935, und Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate, Gebr. Borntraeger, Berlin 1938; TH. LIESER, Cellulosechemie 18, 121 (1940); H. L. BREDEE, *Kolloid-Z.* 94, 81 (1941); W. SCHRAMEK, ebenda, S. 92, und TH. LIESER, ebenda, S. 96; H. STAUDINGER, Cellulosechemie 20, 1 (1942).

³ Vergleiche dazu besonders die Vorträge und Diskussionen: Kolloidchemische Probleme der Zellwolleforschung, Tagung Kehlheim, von W. WERGIN, TH. LIESER, K. HESS, H. ERBKING und O. KRATKY, *Kolloid-Z.* 98, 131, 142, 148, 164, 170 (1942).

sie für die Art des Aufbaus im Holze nur von sekundärer Bedeutung.

Die Arbeiten zur Strukturaufklärung der Zellulose wurden zwar zum größten Teil an Baumwolle, die aus fast reiner Zellulose besteht, oder anderen, nicht inkrustierten Fasern durchgeführt, es ist aber kein Zweifel, daß der Aufbau aller Pflanzenzellulosen im Prinzip der gleiche ist, was sowohl aus chemischen wie röntgenoptischen Untersuchungen hervorgeht. Trotzdem sind bei den Makromolekülen noch vielfach Möglichkeiten für Unterschiede gegeben. So ist die Frage nach der Gleichheit des Polymerisationsgrades und damit der Länge der Hauptvalenzketten noch nicht eindeutig geklärt. Auch bei äußerst vorsichtiger Isolierung von Holzzellulose hat diese immer einen etwas geringeren Polymerisationsgrad, wie z. B. Baumwollzellulose¹. Es ist möglich, daß dieser Unterschied in der Kettenlänge von Natur aus gegeben ist und nicht erst bei der Freilegung entsteht. Weiters zeigt nach Untersuchungen STAUDINGERS² die Zellulose verschiedener Hölzer, die nach dem Verfahren von E. SCHMIDT isoliert und dann nitriert wurde, ein abnormales Viskositätsverhalten, das nach Umfällen der Zellulose verschwindet. Man erhält zuerst, nach dem Viskositätsgesetz STAUDINGERS berechnet, viel zu hohe Polymerisationsgrade, die erst nach der Umfällung mit denen von Baumwollzellulose hinreichend übereinstimmen. Dies ist nach STAUDINGER auf den Einbau anderer Zucker als Glukose in die Fadenmoleküle zurückzuführen³.

Ein solcher stellenweiser Einbau, vermutlich von Xylose, ist nach G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN⁴ auch bei reiner Baumwollzellulose wahrscheinlich. Diese Zellulose hat einen weitgehend einheitlichen Polymerisationsgrad von 3100 ± 100 . Durch vorsichtige Hydrolyse, Fraktionierung der Spaltstücke und Bestimmung der Häufigkeit der Bruchstücke nach Kettenlänge ergab sich interessanterweise, daß in regelmäßigen Abständen von 510 ± 20 Glukosiden «Lockerstellen» in den Fadenmolekülen vorkommen, die ungefähr 1000mal schneller gespalten werden als die übrigen β -glukosidischen Bindungen. Die Spaltungsgeschwindigkeit ist von derselben Größenordnung wie die der β -glukosidischen Bindung der Xylose im Xylan. Xylosen könnten durch Übergang der primären alkoholischen Hydroxylgruppe einer Glukose in die Karboxylgruppe und darauffolgende Dekarboxylierung entstanden sein. Das bekannte Vorkommen von Karboxylgruppen⁵ in der Zellulose ist gleich häufig wie die Lockerstellen, nämlich eine Karboxyl-

¹ H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 343 (1941).

² H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Naturw. 29, 534 (1941).

³ H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Naturw. 27, 548 (1939); Berichte 72, 1709 (1939).

⁴ Z. physik. Chemie (B) 52, 28 (1942). — E. HUSEMANN, Cellulosechemie 22, 132 (1944).

⁵ E. SCHMIDT und Mitarbeiter, Cellulosechemie 13, 129 (1932).

gruppe auf 520–530 Glukosereste¹. Für den übermolekularen Bau ist also das makromolekulare Strukturelement von annähernd 500 Glukoseresten ebenfalls von Bedeutung, das vielleicht auch bei der Bildung der Zellulose in der Pflanze eine Rolle spielt.

In aus Hölzern gewonnener Zellulose sind ungefähr viermal mehr Karboxylgruppen¹ vorhanden als in Baumwollzellulose, was für den Aufbau der Holzsubstanz sicher wichtig ist.

Es kommen auch Fehlerstellen anderer Art in den Fadenmolekülen vor, die aber wohl auf oxydative Schädigung beruhen und auch durch solche hervorgerufen werden können². An diesen Stellen scheinen esterartige Verknüpfungen von durch Sprengung von Glukoseresten entstandenen Karboxylgruppen vorzuliegen, die gegen Nitrierung zwar resistent sind, bei alkalischer Behandlung aber verseift werden.

Es ist also trotz gleichartigen Aufbaus für die Zellulose noch eine weitgehende Variationsmöglichkeit gegeben, und es ist verständlich, daß bei Gegenwart anderer hochpolymerer Kohlehydrate diese, entweder weil sie chemisch gebunden oder in die «Fransen» der Mizellen eingebaut sind, schwer abgetrennt werden können, ohne einen Eingriff in die Zellulosesubstanz vorzunehmen. Mit anderen Worten, man kann sich eine ideal reine Zellulose im Holz wohl vorstellen, ohne die Grenze scharf angeben zu können. Es ist daher auch begreiflich, daß immer wieder Reste schwer hydrolysierbarer Holzpolyosen in auch weitgehend gereinigter Zellulose gefunden werden.

Zellulosebestimmung in Hölzern

Aus der Tatsache der schwierigen Isolierbarkeit folgt, daß auch bis in die letzte Zeit immer wieder die quantitativen Bestimmungsmethoden der Zellulose in Hölzern geändert und den neueren Erkenntnissen angepaßt werden mußten. Die älteren Bestimmungen beruhen durchwegs auf Verfahren, die einen recht beachtlichen Angriff auch auf die Zellulose darstellen und sind deshalb nicht einwandfrei. Es finden sich daher unter den früheren Angaben für den Zellulosegehalt von z. B. Fichtenholz Unterschiede von 40 bis 60%; der wahre Wert liegt bei 41–42%. Man muß deshalb verlangen, daß eine Bestimmungsmethode, wenn sie auch einen Angriff auf die Zellulose nicht restlos vermeiden kann, doch dessen Intensität auf ein Minimum reduziert und vor allem dessen Größe mit in Rechnung stellen kann. Dies ist nur möglich, wenn gleichzeitig der Abbaugrad der isolierten Zellulose messend verfolgt wird.

Bei Rotbuchenholz haben G. JAYME und P. SCHORNING³ sehr ausführliche Untersuchungen über den Ge-

¹ E. HUSEMANN und O. H. WEBER, J. prakt. Chemie 159, 334 (1942).

² H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Naturw. 27, 548 (1939); Berichte 72, 1709 (1939).

³ Pap. Fabr. 36, 235 (1938); 39; 38, 2 (1940).

halt an «resistenter Reinzellulose» durchgeführt, wobei sie aber einen Salpetersäureaufschluß anwandten und eine Zellulose erhielten, die nur einen Durchschnittspolymerisationsgrad (DP.) von etwa 600 hatte. Erst H. STAUDINGER und E. HUSEMANN¹ haben dann mit Chlordioxyd bzw. Natriumchlorit eine Reihe von Hölzern aufgeschlossen und auf ihren Zellulosegehalt untersucht, wobei sie aus allen Hölzern Zellulosen mit einem DP. von 1000–1200 und gut reproduzierbare Werte erhielten. Es ergaben sich zum Teil Unterschiede gegenüber älteren Bestimmungen von 15% und mehr. Ein interessantes Resultat ist, daß der Zellulosegehalt verschiedener Hölzer große Differenzen aufweist, von z. B. 37,5% bei Rotbuche, 41,5% bei Fichte bis zu 50,4% bei Schwarzpappel. Da gerade die letztere mit dem höchsten überhaupt gefundenen Zellulosewert zu den schnellwüchsigeren Bäumen zählt, kann diese Tatsache für eine planmäßige Aufforstung zur Erzeugung eines möglichst hohen Hektarertrages an Zellulose bei der allgemeinen Zellstoffnot große Bedeutung gewinnen.

Bei den Versuchen STAUDINGERS scheinen aber die Bedingungen für die Zellulose noch nicht schonend genug gewesen zu sein, denn sowohl W. KLAUDITZ² ist es bei Rotbuchen-, Winterlinden- und Eschenholz, wie auch G. JAYME³ bei Fichtenholz gelungen, Zellulose mit dem DP. von etwa 2000 zu isolieren. Dabei war die Ausbeute bei den Laubhölzern 39–42%, bei Fichte etwa 45%. Mit der Fichtenzellulose waren noch weiters etwa 1% Pentosan und 3% Mannan fest verbunden. Die hohen DP., die hier erzielt werden konnten, sind eine weitere Stütze für die Annahme der prinzipiellen Gleichheit aller Pflanzenzellulosen, denn sie kommen dem DP. der Baumwollzellulose schon recht nahe. Vielleicht sind sogar Anteile vom DP. 3000 im Fichtenholz vorhanden⁴.

Die Holzpolyosen

Die Holzpolyosen sind im Aufbau der Zellulose sehr ähnlich, das heißt, sie bestehen wie diese aus langen Fadenmolekülen. Grundlegende Unterschiede sind aber im DP. vorhanden, der bei ihnen nur 150–200⁵ beträgt, und in den Bausteinen der Makromoleküle, die im allgemeinen nicht aus Glukose bestehen. Bei Totalhydrolyse wurden Mannose, Galaktose, Fruktose, dann besonders die Pentosen Arabinose und Xylose, Uronsäuren und gemischte Disaccharide, also Hexosanpentosane, gefunden. Alle Hölzer enthalten jedenfalls Pentosane, und zwar vorwiegend Xylan. Allerdings ist der Gehalt recht verschieden, er schwankt zwischen

¹ H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 343 (1941).

² Pap. Fabr. 39, 225 (1941).

³ Cellulosecheinie 22, 102 (1944).

⁴ H. DOLMETSCH, E. FRANZ und E. CORRENS, Kolloid-Z. 106, 174 (1944).

⁵ E. HUSEMANN, Naturw. 27, 595 (1939); J. prakt. Chem. 155, 13 (1940).

ungefähr 6-10% bei Nadelhölzern und über 20% bei Laubhölzern.

Die Bestimmung der Pentosen beruht auf der Bildung von Furfurol bei Erhitzung mit Salzsäure und Bestimmung des Furfurols mit verschiedenen Fällungsmitteln (Phlorogluzin, Barbitursäure, Thiobarbitursäure) oder auch maßanalytisch. Gegenwart von Oxymethylfurfurol erfordert besondere Trennungsmaßnahmen. Eine genaue und vergleichende Untersuchung über alle Einzelheiten der Bestimmung haben erst in letzter Zeit G. JAYME und P. SARTEN¹ ausgeführt, die dabei feststellten, daß Bromwasserstoffäsäure für eine quantitative Überführung in Furfurol viel geeigneter ist und die eine exakte Analysenvorschrift geben. Für die Bestimmung von Mannan bzw. Mannosen stammen gründliche Untersuchungen von E. HÄGGLUND und Mitarbeitern².

Die Abtrennung der Holzpolyosen von der Zellulose in der Holozellulose kann mit 5%iger Natronlauge, die Gewinnung aus der Lösung dann durch Fällung mit Alkohol erfolgen. Nach weiterer Reinigung³ stellen sie in trockenem Zustand farblose, leicht zerreibliche, lockere Substanzen dar. Man kann auch aus fein zerteiltem Holz die Polyosen direkt mit Natronlauge extrahieren, doch bleibt, wie schon erwähnt, in jedem Falle ein schwerlöslicher und auch schwerer hydrolysierbarer Anteil, besonders von Xylan, zurück. Sogar nach Behandlung mit 18%iger Lauge sind noch erhebliche Mengen von Mannan und Xylan im Fichtenzellstoff aufzufinden⁴. Eine einigermaßen genaue Bestimmung der Gesamtmenge der Holzpolyosen kann also nur in Kombination mit einer Pentosanbestimmung und Totalhydrolyse der Holozellulose und Bestimmung der einzelnen Zucker durchgeführt werden.

Ein anderer Weg, um über die Polyosen etwas aussagen zu können, ist die stufenweise Hydrolyse mit Säuren verschiedener Konzentration, wie sie K. FREUDENBERG, TH. PLOETZ und G. DUMPERT⁵ bei Fichtenholz durchgeführt haben, wobei man in bezug auf Hydrolysierbarkeit gewisse Typen unterscheiden kann. E. HÄGGLUND⁶ wieder hydrolysiert ebenfalls Fichtenholz in gepufferten Lösungen, fraktioniert nach der Zeit und bestimmt auch die Art der Zucker. Auch die Zuckerarten der Sulfatblauge, die ja den leicht hydrolysierbaren Polyosen entstammen, wurden mehrfach untersucht⁷.

Ein wichtiges Ergebnis der Erforschung der Holozellulose ist, daß ein Teil der im Holz vorhandenen und analytisch bestimmten funktionellen Gruppen sich bei dem Kohlehydratanteil vorfindet, und zwar die Ester- und Karboxylgruppen zur Gänze, die Methoxylgruppen zu einem kleinen Anteil. Da die Zellulose mit Ausnahme von wenigen Karboxylgruppen von den genannten keine enthält, müssen diese also den Holzpolyosen angehören und das Lignin ist demgemäß entgegen der früheren Annahme azetylfrei. Andrerseits

ist ihm aber auch nicht das gesamte Methoxyl des Holzes zuzuschreiben^{1,2}. Das ist auch für die Versuche einer indirekten Ligninbestimmung nach dem Methoxylgehalt von Bedeutung.

Die Rolle, die den Holzpolyosen im Pflanzenorganismus und beim Verholzungsvorgang zufällt, besonders inwiefern sie vielleicht Zwischenstufen eines Ab- oder Aufbauvorgangs sind, ist noch nicht zu durchschauen. Daß ein inniger, wohl auch genetischer Zusammenhang zwischen der Zellulose, den «Lockstellen» der Makromoleküle der Zellulose, den Glukuronsäuren und dem Xylan besteht, ist bei einem Vergleich der Formelbilder (Seite 176) sofort zu ersehen.

Ein prinzipiell gleicher Umwandlungsvorgang würde zwischen Galaktanen, Polygalakturonsäuren und Arabinan bestehen.

Es ist bemerkenswert, daß auch wiederholt anscheinend stöchiometrische Verhältnisse im Vorkommen einzelner Holzkomponenten aufgefunden wurden. Erstmalig haben E. SCHMIDT und seine Mitarbeiter⁸ bei Laubhölzern auf diese Tatsachen aufmerksam gemacht. Später hat W. VOSS in einer Reihe von Arbeiten⁴ an verschiedenen verholzten Zellwänden, besonders für das Verhältnis Zellulose zu schwerlöslichem Xylan, diese Befunde in einigen Fällen bestätigen können, insbesonders auch bei fermentativen Abtrennungen. Ähnliche Ergebnisse wurden dann auch noch für Lignin-Kohlehydrat-Komplexe gefunden, auf die wir noch zurückkommen werden.

Ihrem geringen DP. entsprechend, haben die Holzpolyosen keine Fasereigenschaften⁵, ihre Bedeutung in technischer Hinsicht ist noch mehr negativer Art, da sie bei manchen Prozessen stören. Mengenmäßig stellen sie aber einen beträchtlichen Anteil des Holzes dar, ganz besonders bei Laubhölzern, und seit ihrer in letzter Zeit stark gesteigerten Heranziehung für die Herstellung von Edelzellstoffen gewinnen alle mit den Holzpolyosen zusammenhängenden Fragen viel an Bedeutung. Ihre Entfernung stellt einen ansehnlichen Verlust an Holzsubstanz dar und man ist daher bestrebt, diesen soweit als möglich einzuschränken.

Bei Kunstseidenzellstoffen darf ein Maximalgehalt an Pentosanen (Furfurol – Wert: 3,5–5%) nicht überschritten werden, da besonders Azetatseide – Xylanazetat ist schlecht löslich – dagegen empfindlich ist und Azetylzellulose bei zu hohem Xylangehalt trübe Lösungen ergibt. Auch die Festigkeitseigen-

¹ Biochem. Z. 308, 109 (1941); 310, 1 (1941); 312, 78 (1942).

² Pap. Fabr. 34, 100 (1936). — E. HÄGGLUND, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939, S. 109.

³ E. SCHMIDT, M. ATTERER und H. SCHNEGG, Cellulosechemie 10, 126 (1929).

⁴ R. E. DÖRR, Angew. Chemie 53, 292 (1940).

⁵ Cellulosechemie 10, 89 (1941).

⁶ E. HÄGGLUND und R. LARSON, Svensk kem. Tidskr. 53, 228 (1941).

⁷ E. HÄGGLUND, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft, S. 119, Leipzig 1939.

¹ G. J. RITTER und E. F. KURTH, Ind. Eng. Chem. 25, 1250 (1933); J. Amer. chem. Soc. 56, 2720 (1934); 59, 802 (1937).

² G. J. RITTER und C. D. BIRD, J. Amer. chem. Soc. 59, 802 (1937).

³ E. SCHMIDT, K. MEINEL, W. JANDEBEUR und W. SIMSON, Cellulosechemie 13, 129 (1932).

⁴ W. VOSS, R. BAUER und J. PFIRSCHKE, Liebigs Ann. 534, 95 135 (1938). — G. BUTTER, ebenda, S. 161, 185. — G. MELHORN, ebenda, S. 204.

⁵ Unter einem DP. von etwa 200 verliert auch die Zellulose ihre Fasereigenschaften, H. STAUDINGER, Pap. Fabr. 36, 483 (1938).

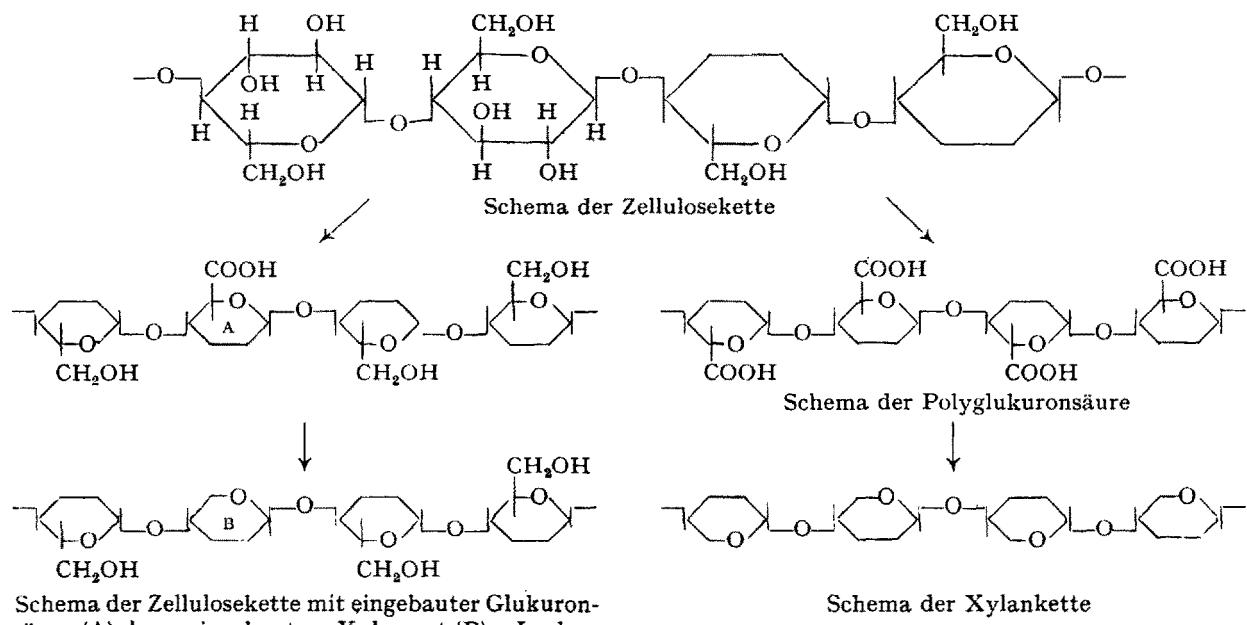
⁶ G. JAYME und H. PFRETSCHMER, Pap. Fabr. 37, 97 (1939). Vgl. dazu auch: R. E. DÖRR, Angew. Chemie 53, 292 (1940).

schaften von Papieren leiden bei zu hohem Pentosan gehalt, doch hatte man in dieser Beziehung früher teilweise falsche Vorstellungen, denn wie G. JAYME und seine Mitarbeiter¹ feststellen konnten, ist es möglich, laboratoriumsmäßig einen gebleichten Papierzellstoff aus Buchenholz in einer Ausbeute von etwa 52% herzustellen, der maximalste Festigkeitseigenschaften aufweist. Da man in der Praxis bei den üblichen Aufschlußverfahren nur mit einer Ausbeute von etwa 40% rechnen kann, wäre eine solche Steigerung, wenn

wenn auch vielleicht nur stellenweise hauptvalenzmäßige Verknüpfung ist recht wahrscheinlich.

Das Lignin

Für die Gewinnung der dritten Komponente des Holzes, des Lignins, sind prinzipiell zwei Wege denkbar, die beide in vielen Varianten eingeschlagen wurden. Der erste besteht darin, die Polysaccharide zu lösen und das Lignin als Rückstand zu erhalten. Unsubstituierte Polysaccharide sind praktisch nur nach



Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die Substituenten – H und – OH, die bei allen Ringen gleichbleiben, nur bei den ersten beiden Glucoseringen der Zellulose eingezeichnet, sonst nur die Gruppe, die eine Veränderung erleidet.

sie sich auch in technischem Maßstab erreichen ließe, von großer Wichtigkeit. In diesem Falle müssen also noch erhebliche Anteile der Polyosen im Zellstoff vorhanden sein, deren Verbleiben sich sogar in günstigem, festigkeitssteigerndem Sinn bemerkbar macht, was wahrscheinlich auf eine fasernverklebende Wirkung zurückzuführen ist. Vielleicht ist eine ähnliche Wirkung der Polyosen auch ihre Aufgabe im gewachsenen Holze.

Die Ausnutzung der in Lösung gehenden Anteile, sei es durch ihre gesonderte Gewinnung und Verarbeitung auf Furfurol bei den verschiedenen Vorhydrolyseverfahren oder die Verwertung der pentosanreichen Ablaugen von Buchenholzaufschlüssen als Nährboden für Hefegewinnung², die besonders in den letzten Jahren weitgehend ausgebaut wurde und auch technisch ausgeübt wird, kann hier nur gestreift werden.

Alle Ergebnisse deuten jedenfalls auf einen sehr innigen Zusammenhang, vielleicht fließenden Übergang von Zellulose zu Holzpolyosen hin, und eine

Hydrolyse zu den monomeren Zuckern eluierbar und die klassische Definition des Lignins ist ja auch als «unverzuckerbarer Rückstand» der Holzhydrolyse. Auf dem zweiten Weg wird das Lignin selbst aus dem Holzverband herausgelöst, was praktisch wieder, nur dadurch möglich ist, daß man es in lösliche Derivate überführt. Beide Verfahren haben viele Nachteile. Einerseits ist die Hydrolyse der Kohlehydrate nur unter verhältnismäßig energischen Bedingungen durchführbar, so daß eine Veränderung des Lignins dabei unvermeidlich ist, anderseits ist eine reversible Umwandlung des Lignins in lösliche Derivate, aus denen es unverändert wiedergewinnbar wäre, bis heute nicht gefunden worden.

Während es bei den Kohlehydratanteilen des Holzes, wenn auch unter Verlusten, gelingt, wenigstens weitgehend reine, einheitliche und wenig geschädigte Präparate zu erhalten und durch deren Hydrolyse dann zu wohldefinierten Bausteinen zu gelangen, ist dies beim Lignin nicht möglich. Dadurch ist die Definition des Begriffes «Lignin» noch wesentlich schwieriger. Die Eigenschaften von Ligninpräparaten sind noch in viel

¹ Pap. Fabr. 40, 137, 145 (1942).

² Oder Myzelpilze: M. PEUCKERT, Cellulosechemie 21, 32 (1943).

höherem Maße von der Methode ihrer Herstellung abhängig, und es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die bei recht verschiedenem Material erzielten Ergebnisse widerspruchsvoll sind.

Die Abtrennung des Lignins

Die Hydrolyse des Holzes zur quantitativen Bestimmung des Lignins wird mit konzentrierten Mineralsäuren vorgenommen. Es ist eine große Anzahl von Methoden mit den verschiedensten Säuren und Säuregemischen angegeben worden und es ist daher auch innerhalb der Säurelignine wie bei den übrigen Ligninpräparaten notwendig, zur genauen Kennzeichnung das Herstellungsverfahren anzugeben. Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß bei zu kurzer Einwirkung von Säure keine vollständige Verzuckerung eintritt und noch Kohlehydrate beim Rückstand verbleiben, bei zu langer Einwirkung wiederum Zucker humifizieren und man daher ebenfalls einen zu hohen Ligninanteil vorgetäuscht bekommt. Der richtige Wert für die Ligninausbeute wäre also als Minimum zu erwarten, bei dem weder Zucker noch Huminstoffe beigemengt sind und daher der höchste Methoxylgehalt erreicht wird.

Für den Schwefelsäureaufschluß hat TH. PLOETZ¹ an Fichtenholz und an Lindenholz genaue und vergleichende Untersuchungen angestellt und dabei festgestellt, daß die Säurekonzentration, die zur Erreichung dieses Zweckes in Betracht kommt, sich in recht engen Grenzen bewegt. Bei Fichtenholz ist hierbei noch bei bestimmter Konzentration eine Konstanz des Ligninwertes zu erreichen, bei Lindenholz nimmt aber die Ligninausbeute mit steigender Konzentration der angewandten Säure dauernd zu, so daß man hier nur einen Höchstwert an Methoxyl als Kriterium für eine möglichst weitgehende Freiheit von Kohlehydraten bzw. deren Umsetzungsprodukten heranziehen kann. Jedenfalls ist es ganz klar, daß man mit einem solchen Aufschlußverfahren kein unverändertes natives Lignin isolieren, sondern nur bei Einhalten genau festgelegter Bedingungen den Gehalt an «Schwefelsäurelignin» reproduzierbar feststellen kann.

Wird Holz mit sehr konzentrierter Salzsäure behandelt, so geht zuerst ein großer Teil der Holzsubstanz in Lösung, erst später tritt unter Farbumschlag Wiederausfällung ein. E. HÄGGLUND² und C. B. BJÖRMAN vermuten, daß zuerst eine Lignin-Kohlehydrat-Verbindung in Lösung geht, die erst nach einiger Zeit gespalten wird.

Die Tatsache, daß unter den Bedingungen der Abscheidung von Säureligninen die etwa aus Zuckern entstehenden humifizierten Anteile unlöslich ausfallen können und daß ein Großteil des Holzes zuerst löslich ist und dann erst unlöslich wird, haben R. S. HILPERT³

und seine Mitarbeiter, die sich ausführlich mit Säureaufschlüssen beschäftigten, so gedeutet, daß es im Holz ein Lignin nicht gibt, sondern daß es ein Reaktionsprodukt eines empfindlichen Kohlehydrats ist¹. Zu der gleichen Ansicht kommen auf Grund von Oxydationsversuchen von Holz mit Diazoverbindungen auch F. SCHÜTZ und P. SARTEN². Diese stellten auch wäßrige Extrakte aus Holz her, aus denen sie dann durch Säurezusatz oder Erhitzung Stoffe fällten, die sie mit dabei frisch gebildetem Lignin gleichsetzen.

Es ist gar kein Zweifel, daß bei den geschilderten oder auch anderen Maßnahmen Anhydrisierungen, Spaltungen oder Kondensationen eintreten können und auch tatsächlich eintreten und daß das isolierte Lignin etwas anderes ist als das in der Pflanze. Es ist aber auch bewiesene Tatsache, daß aus Hölzern bei sehr verschiedenen Behandlungsweisen sich immer wieder Anteile abscheiden lassen, die sich ganz anders wie die Kohlehydratanteile verhalten und die im abgetrennten Zustand ganz bestimmt zu den aromatischen Stoffen zu rechnen sind.

Die Forscher, die die Existenz des Lignins bezweifeln, leugnen jetzt das Vorhandensein eines in der Pflanze vorgebildeten Lignins bzw. überhaupt ligninähnlichen Körpers aromatischer Natur und wollen diese Bezeichnung nur für unlöslich abgeschiedene Präparate gelten lassen, die nach ihrer Meinung auf sehr verschiedene Weise aus Vorstufen durch Aromatisierung entstehen.

Zur Erklärung der nachträglichen, sehr leicht erfolgenden Bildung des unlöslichen Lignins aus löslichen Stoffen muß man kaum eine so tief gehende Konstitutionsänderung annehmen, die noch dazu bei allen möglichen, ganz verschiedenen Behandlungen immer wieder zum gleichen Endprodukt führen würde. Die schon oben erwähnte Annahme einer Spaltung eines Lignin-Kohlehydrat-Komplexes gibt eine viel zwangloser Deutung. Ebensowenig darf man das Entstehen irgendeines beliebigen unlöslichen Niederschlages aus Kohlehydraten als Lignin«bildung» bezeichnen.

Man hat heute durchaus gefestigte und konkrete Vorstellungen von den Bausteinen des Lignins, und Substanzen, in denen dieses Gerüst nicht nachzuweisen ist, sollten nicht zum Lignin gerechnet werden. Es ist am Holz, am Lignin, an Ligninderivaten und vielen Modellsubstanzen erwiesen, daß bei oxydativem Abbau unter bestimmten Bedingungen eine gewisse Menge Vanillin erhalten wird. Besonders auch an den von A. v. WACEK und K. KRATZL ausgeführten Versuchen mit Modellsubstanzen³ hat sich gezeigt, daß

¹ Vgl. dazu: K. STORCH, Berichte 68, 2367 (1935).

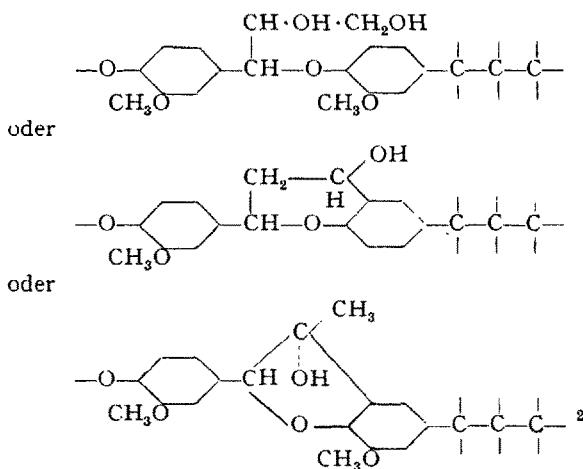
² F. SCHÜTZ und P. SARTEN: Cellulosechemie 21, 35—48 (1943); 22, 1, 114 (1944).

³ A. v. WACEK, K. KRATZL und A. v. BÉZARD, Berichte 75, 1348 (1942). — A. v. WACEK und K. KRATZL, Cellulosechemie 20, 108 (1942). — K. KRATZL, Berichte 76, 895 (1943). — A. v. WACEK und K. KRATZL: Berichte 76, 981, 1209 (1943); 77, 519 (1944). — A. v. WACEK, Berichte 77, 85 (1944). — K. KRATZL, Berichte 77, 717 (1944). — K. KRATZL und H. DÄUBNER, Berichte 77, 516 (1944).

die Reaktion weitgehend in bezug auf Ausbeute gegen verhältnismäßig geringfügige konstitutionelle Veränderungen des Ausgangsstoffes empfindlich ist, und wir halten es für ausgeschlossen, daß z. B. aus methylierten Kohlehydraten dabei Vanillin entstehen kann. Mit dieser Oxydation ist eine Kontrollmöglichkeit für die Zugehörigkeit eines Stoffes zum Lignin gegeben und auch ein Anteil Lignin in einem Gemisch kann mengenmäßig damit beurteilt werden.

Die Ligninbausteine

Für den Baustein des Lignins wurde schon vor über 50 Jahren mit genialem Weitblick von P. KLASON an einen Zusammenhang mit dem Coniferylalkohol (bzw. Coniferylaldehyd) gedacht. Später wurde immer mehr und mehr experimentelles Material beigebracht, das erkennen ließ, daß der Baustein zwar nicht mit den Coniferylkörpern identisch, ihnen aber sehr ähnlich ist und sich jedenfalls vom Phenylpropan ableitet, wobei aber in der Seitenkette Sauerstoffgruppen vorhanden sein müssen. Bei Kalischmelze oder thermischer Zersetzung wurden wiederholt Brenzkatechinderivate, Protokatechusäure, Vanillinsäure usw. gefunden, meist aber nur in kleiner Menge. Durch alkalischen Abbau, verbunden mit Methylierung, konnte dann vor allem F. FREUDENBERG nachweisen, daß man aus Lignin und ligninhaltigen Stoffen beträchtliche Mengen Guajazyl-, Veratryl- und teilweise auch Syringylderivate, letztere besonders bei Laubholzern, gewinnen kann. Da hier Seitenketten noch als Karboxylgruppen erhalten blieben, konnte FREUDENBERG ein Schema für die Verknüpfung der Bausteine entwerfen. Diese sind wahrscheinlich teilweise durch Verätherung, teilweise durch $-C-C-$ -Kondensationen miteinander verbunden, wie es z. B. in den folgenden Formeltypen zum Ausdruck kommt¹:



¹ K. FREUDENBERG, Tannin, Zellulose, Lignin, Berlin, J. Springer, 1933, S. 133 ff.

² Benzofuranderivate (Cumarone) mit Methoxylgruppen wurden z. B. im Buchenholzterp nachgewiesen. A. v. WACEK und E. NITTNER, Cellulosechemie 18, 29 (1940).

Zu diesen Versuchen wurde meist ein Lignin herangezogen, das durch Auflösen der Zellulose mit Kupferoxyd-Ammoniak (Cuproanlignin) aus dem Holze hergestellt wurde, was sicher viel schonender ist als Hydrolyse mit konzentrierten Säuren. Ohne vorhergehende und zwischengeschaltete Kochung mit verdünnten Säuren ist es allerdings auch nicht möglich, die Zellulose des Holzes auf diese Weise in Lösung zu bringen, was für eine Bindung Lignin-Kohlehydrate spricht.

Bei Hydrierungen von Holz, Lignin und Sulfitablaage sind ebenfalls eine ganze Reihe von Derivaten des n-Propylzyklohexanols und in der Seitenkette hydroxylierte Derivate erhalten worden¹, und zwar bei Holz in Ausbeuten von 30–70% auf Klasonlignin berechnet².

Auflösung von Lignin

Die Extraktion des Lignins aus dem Holze wurde mit einer großen Anzahl organischer Lösungsmittel versucht. Es sind Alkohole, Phenole, Ketone, Säuren usw. versucht worden, doch sind im allgemeinen immer Zusätze von Mineralsäuren oder ziemlich hohe Temperaturen notwendig, um größere Mengen Lignin in Lösung zu bringen. Die interessantesten Ergebnisse wurden bei der Äthanolyse erzielt. Dieses Verfahren ist schon vor Jahrzehnten und auch später und mit verschiedenen Alkoholen³ angewandt worden. Es wurden bei den älteren Versuchen nur ein Teil des Lignins in Lösung gebracht; dabei wurde von mehreren Seiten bestätigt, daß bei der Kochung mit Alkoholen und Salzsäure neues Alkoxy im Lignin auftritt. Später hat H. HIBBERT diese Reaktion sehr eingehend studiert. Bei stufenweiser Äthanolyse gelingt es⁴, 93% des Lignins in Lösung zu bringen, da die neuerliche Polymerisation des depolymerisierten Lignins durch die stufenweise Behandlung zurückgedrängt wird. Ihm und seinen Mitarbeitern gelang es dann, nicht nur eine Reihe monomerer Bausteine auf diesem Wege zu isolieren, sondern auch durch Synthese deren Konstitution

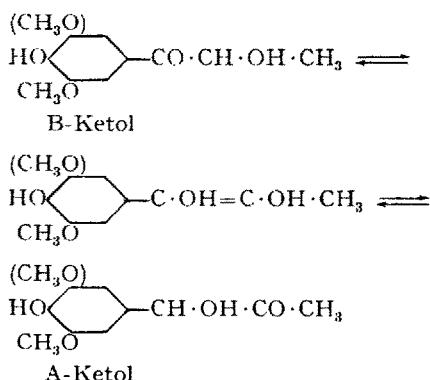
¹ Vgl. z. B. E. HARRIS, J. D'ANNI und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 60, 1467 (1938). — H. P. GODARD, J. L. McCARTHY und H. HIBBERT, ebenda 62, 988 (1940). — Y. HACHIHAMA, S. ZYODAI und M. UMEZU, J. Soc. chem. Ind. Japan (Chem. Zentralbl. II, 3480 [1940]). — E. BOWDEN und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 62, 2422 (1940). — H. ADKINS, R. L. FRANK und E. S. BLOOM, ebenda 63, 549 (1941). — K. FREUDENBERG und Mitarbeiter, Berichte 74, 171 (1941); 76, 486 (1943). — H. HIBBERT und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 63, 3052, 3056, 3061, 3066 (1941).

² H. P. GODARD, J. L. McCARTHY und H. HIBBERT, J. Amer. chem. Soc. 62, 988 (1940).

³ E. HÄGLUND, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939, S. 187 ff.

⁴ H. HIBBERT und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 63, 3041 (1941) (57. Mitt.).

sicherzustellen¹. Es sind α -Oxy-propioguajakon und Syringonderivate.



Diese B-Ketole können, wahrscheinlich über die Dienolform, im Gleichgewicht mit den A-Ketolen² stehen. Bei freier phenolischer Hydroxylgruppe in Parastellung ist allerdings das A-Ketol nicht isolierbar, es lagert sich sofort in das B-Ketol um³. Neben den Ketolen wurden auch die entsprechenden Diketone gefunden.

Unter den Äthanolysebedingungen tritt Verätherung der alkoholischen Hydroxylgruppe ein, so daß die Zunahme des Alkoxyls bei Alkoholyse damit eine Aufklärung gefunden hat. Die monomeren Bausteine werden in einer Menge erhalten, die ihre maßgebliche Rolle beim Aufbau des Lignins erkennen läßt. Es wäre von besonderer Bedeutung, wenn es gelänge, Bruchstücke zu fassen, die das C_6-C_6 -Gerüst noch mehrfach enthalten, also z. B. Dimere, die, ähnlich wie die Zellobirose bei der Zellulose, eine Aussage über die Verknüpfung der Bausteine ermöglichen könnten. Auf einem gänzlich anderen Weg ist es auch K. HESS⁴ gelungen, ein Propylguajakol mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe noch nicht festgelegter Stellung, allerdings aus Strohlignin, zu isolieren, und zwar durch Behandlung von sehr fein gemahlenem Stroh mit Hydrazin bei Raumtemperatur, also unter sehr milden Bedingungen. Es entsteht vermutlich ein Ligninazin, das mit 80%igem Alkohol eluierbar ist. Auch aus Holz lassen sich in gleicher Weise 12–14% in Lösung bringen.

Die auf so verschiedenen Wegen immer wieder aufgefundenen aromatischen Bausteine lassen es wohl als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß dieser aromatische Rest auch in der Pflanze präformiert ist. Diese Annahme wird auch noch durch die Ergebnisse optischer Methoden bekräftigt⁵, ganz besonders durch Auf-

nahmen des Absorptionspektrums von Fichtenholzschnitten im Quarzmikroskop von P. W. LANGE¹.

Eine weitere Möglichkeit der Ligninauslösung besteht in der Sulfitierung, die im größten Maßstab ausgeführt wird. Das dabei als Ligninsulfinsäure anfallende Lignin war schon aus technischen Gründen Gegenstand außerordentlich zahlreicher Untersuchungen. Es ist mit Ausnahme der Holzverzuckerungsverfahren, die aber nur von untergeordneter Bedeutung sind, praktisch die Form, in der industriell das Lignin erhalten wird. Über die Bedeutung der Sulfitablauge und der Ligninsulfinsäuren für die Ligninforschung und die Versuche ihrer wirtschaftlichen Verwertung folgt anschließend eine gesonderte Zusammenfassung.

Die Bindung Lignin—Kohlehydrat

Der Ligninanteil scheint mit den Kohlehydraten zumindest teilweise in chemischer Bindung zu stehen. Das geht nicht nur aus der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit von Zellulose und Lignin im Holzverband gegenüber den isolierten Bestandteilen hervor, sondern auch aus dem öfters beobachteten Auftreten von Lignin-Kohlehydrat-Komplexen. Besonders von TH. PLOETZ² wurden Versuche zur möglichst schonenden Freilegung von Lignin auf fermentativem Wege durchgeführt. Dabei wurden Komplexe festgestellt, in denen auf 3 Zuckermoleküle ein Ligninbaustein kommt, und solche, bei denen dieses Verhältnis 1:1 ist. Man findet also auch hier wieder ähnlich wie bei Zellulose und Xylan offenbar begünstigte ganzzahlige Verhältnisse.

Eine gewisse vermittelnde Rolle zwischen der «aromatischen» und der «aliphatischen» Anschauung des Lignins bildet die Hypothese von G. JAYME³, der die in der Pflanze vorhandene Vorstufe des bei der Isolierung anfallenden Lignins, das «Protolignin» als anhydriertes, mit Guajazyl- bzw. Syringylresten substituiertes Polysaccharid auffaßt.

Es sei darauf hingewiesen, daß die mit Sauerstoffgruppen besetzten Seitenketten der Ligninbausteine, über deren Reaktionsweise wir noch wenig wissen, übrigens eine gewisse konstitutionelle Ähnlichkeit mit Zuckerresten haben. Hier wird die Erforschung von Modellsubstanzen vielleicht noch eine weitere Klärung bringen können.

*

Wenn man versuchen will, in kurzer, zusammenfassender und prägnanter Form eine Definition des chemischen Aufbaus des Holzes zu geben, die dem größten Teil der gewonnenen Ergebnisse entspricht und möglichst wenigen widerspricht, so könnte vielleicht folgende Fassung gewählt werden:

¹ Vgl. die zahlreichen Arbeiten H. HIBBERTS und seiner Mitarbeiter im J. Amer. chem. Soc., z. B. 54.–63. Mitt. 63, 3031–3066 (1941); Zusammenfassungen, ebenda 61, 725 (1939); Paper Trade J. 113, 35 (1941).

² Vgl. dazu: K. V. AUWERS, H. LUDWIG und A. MÜLLER, Liebigs Ann. 526, 143 (1936).

³ A. V. WACEK und I. HORAK (im Druck).

⁴ K. HESS und K. E. HEUMANN, Berichte 75, 1802 (1942).

⁵ K. FREUDENBERG, Cellulosechemie 21, 95 (1943); 22, 117 (1944).

¹ Svensk Pappers Tidning 262 (1944).

² Berichte 73, 790 (1941).

³ G. JAYME und G. HANKE, Cellulosechemie 21, 127 (1943).

Das Holz enthält einen aus Kohlehydraten aufgebauten Anteil, die Holozellulose, und einen nicht verzuckerbaren, das Lignin.

Die Holozellulose besteht aus der Zellulose und den Holzpolyosen.

Die Zellulose ist ein aus polymerhomologen Glukosketten aufgebautes Polysaccharid, das zum größten Teil ultramikroskopisch kristallin ist. Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Glukosketten beträgt bei der intakten Zellulose im Holzverband 2000–3000.

Die Holzpolyosen (Hemizellulosen) sind polymerhomologe Kohlehydrate, die größtenteils aus anderen Zuckern als Glukose aufgebaut sind, einen Durchschnittspolymerisationsgrad von nur 150–200 und kein kristallines Gefüge besitzen.

Das Lignin ist ein sicherlich auch hochmolekularer, recht empfindlicher Körper, über dessen Molekülgroße im nativen Zustand keine Aussagen gemacht werden können. An seinem Aufbau sind maßgeblich Derivate des Phenylpropans beteiligt, die teilweise dem Guajazyl-, teilweise dem Syringyltypus angehören und in der Seitenkette Sauerstoffgruppen tragen. Bei Isolierung von Lignin treten zusätzliche Kondensationen ein, so daß bisher nur eine teilweise Aufteilung in die monomeren Bausteine gelungen ist.

Will man die Bezeichnung Lignin aus historischen Gründen und wegen des Unterschiedes mit dem nativen auf die isolierten Lignine beschränken, dann ist das chemisch unberührte Lignin der Pflanze am besten mit «Protolignin» zu benennen.

Die einzelnen Holzbestandteile sind wahrscheinlich untereinander wenigstens teilweise chemisch verknüpft, wobei gewisse Komplexe aufzutreten scheinen.

Man kann also das Holz wirklich zu einem gewissen Grad als chemisches Individuum betrachten, wobei die Einheitlichkeit sich allerdings auf das Prinzip des Aufbaus beschränkt. Vielleicht kann man hier die Eiweißstoffe zum Vergleich heranziehen, wo auch aus

einer begrenzten Anzahl von Aminosäuren die ungeheure Mannigfaltigkeit der Eiweißkörper aufgebaut werden kann, die dadurch ihren biologischen Funktionen angepaßt werden können. Auch beim Holz ist der Aufbau aus zwei heterogenen Substanzen, den faserbildenden Kohlehydraten einerseits und dem amorphen Lignin anderseits wohl dadurch begründet, daß die Natur auf diese Weise die mechanischen Festigkeitseigenschaften, die vom Holz im Pflanzenorganismus verlangt werden, am besten gewährleisten kann. Andererseits ist durch die Variationsmöglichkeiten trotz gleichartigen Aufbauprinzips die Anpassungsfähigkeit der Pflanzen an verschiedene klimatische und Bodenverhältnisse gegeben.

So schließt in weitem Bogen die moderne Forschung, wenn auch in viel komplizierterer Art als früher angenommen, wieder an die ganz alte Vorstellung einer einheitlichen chemischen Holzsubstanz an.

Summary

The constitution of the different wood-substances is discussed. The total amount of the polysaccharides, called holocellulose, can be obtained if the separation is effected carefully. The holocellulose consists of submicroscopic crystalline cellulose and wood-polyoses which differ also from cellulose by their degree of polymerisation.

Less progress has been made in the elucidation of the lignin-structure but owing to work recently undertaken the author has been able to give further information about these questions. Work on model substances obtained synthetically has been very promising. An exact definition of the different constituents is necessary and the author has tried to give such a definition which corresponds to the present development of lignin-chemistry. It is possible that the different wood-compounds are connected in some still unknown manner so that we might speak of a uniform "wood-substance." This definition nevertheless is quite different from the term "wood-substance" which was used at the beginning of research on wood-constituents.

Communications provisoires - Vorläufige Mitteilungen Comunicazioni provvisorie - Preliminary reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. — The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Recherches sur la pseudo-cholinestérase du sérum et la cholinestérase vraie des globules rouges

Comme suite aux premières observations de B. VAHLQUIST¹; F. H. SHAW²; E. STEDMAN, E. STEDMAN et L. H. EASSON³; E. STEDMAN et E. STEDMAN⁴; E. STED-

MAN, E. STEDMAN et A. C. WHITE¹; G. E. HALL et C. C. LUCAS²; L. H. EASSON et E. STEDMAN³; E. A. ZELLER et A. BISSEGER⁴, concernant la spécificité de la cholinestérase, différents auteurs ont, surtout ces dernières années, repris l'étude de ce problème. D'après D. RICH-

¹ B. VAHLQUIST, Scand. Arch. Physiol. 72, 133 (1935).

² F. H. SHAW, Aust. J. exp. Biol. med. Sci. 13, 251 (1935).

³ E. STEDMAN, E. STEDMAN et L. H. EASSON, Biochem. J. 26, 2056 (1932).

⁴ E. STEDMAN et E. STEDMAN, Biochem. J. 29, 2107 (1935).

¹ E. STEDMAN, E. STEDMAN et A. C. WHITE, Biochem. J. 27, 1056 (1933).

² G. E. HALL et C. C. LUCAS, J. Pharmacol. a. exp. Therap. 59, 34 (1937).

³ L. H. EASSON et E. STEDMAN, Biochem. J. 31, 1723 (1937).

⁴ E. A. ZELLER et A. BISSEGER, Helv. chim. acta 26, 1619 (1943).