

zur Trockne eingedampft. Aus der konz. Lösung krystallisierte 4-Fluor-benzoesäure in langen, weißen Nadeln vom Schmp.  $178^{\circ}$  aus. Ein Misch-Schmp. mit reiner 4-Fluor-benzoesäure lag bei  $179^{\circ}$ . Die letzten Anteile 4-Fluor-benzoesäure wurden der Mutterlauge durch Ausäthern entzogen. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde in Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern mit Salzsäure noch etwas verunreinigte 4-Fluor-benzoesäure vom Schmp.  $170^{\circ}$  gewonnen.

3.4.4'.5-Tetrafluor-diphenyl: Eine Lösung von 1.5 g Tetrafluor-diphenyl in 30 ccm Eisessig wurde mit 10 g Chromsäure und etwas Vanadin-pentoxyd versetzt und etwa 2 Stdn. über freier Flamme gekocht. Nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge hinterblieben 0.35 g 4-Fluor-benzoesäure vom Schmp.  $178^{\circ}$  in langen, weißen Nadeln, entspr. einer Ausbeute von 38%.

4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyl: Die Oxydation dieses Stoffes in Eisessig mit Chromsäure und etwas Vanadin-pentoxyd lieferte in verschiedenen Ansätzen nach Aufarbeitung der Mutterlauge von wenig ausgeschiedenem Ausgangsmaterial weißgelbe, nadelige Produkte vom Schmp.: I)  $171-172^{\circ}$ , II)  $127-145^{\circ}$ , III)  $176-178^{\circ}$ , IV)  $144-145^{\circ}$ . I und III sind als 4-Fluor-benzoesäure anzusprechen (Misch-Schmp.  $175^{\circ}$  und  $178^{\circ}$ ), während teilweise ein vorläufig nicht näher untersuchtes Produkt erhalten wurde.

Hrn. Prof. Dr. Skita danken wir wiederum für Förderung der Arbeit. Auch stand dem einen von uns ein Stipendium der van't-Hoff-Stiftung zur Verfügung, für das hier gedankt sei.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie.

---

## 287. Karl Freudenberg, Hans Zocher und Walter Dürr: Weitere Versuche mit Lignin (11. Mitteilung über Lignin und Cellulose<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 27 April 1929.)

### 1. Einleitung.

Im Verlaufe der Untersuchung des Lignins ist die Bereitung des Ausgangsmaterials verschiedentlich abgeändert worden<sup>2)</sup>. Wie wir bei einer früheren Gelegenheit bereits kurz erwähnt haben<sup>3)</sup>, wurde es zuletzt möglich, die Einwirkung hochkonzentrierter Mineralsäure zu vermeiden, da die wechselnde Behandlung des Holzes mit kochender 1-proz. Schwefelsäure und Schweizer-Lösung gleichfalls zum Ziele führte. Dieses Ziel bestand darin, helle, von Kohlehydrat freie Präparate von möglichst hohem Methoxyl-Gehalt zu gewinnen. In dem Maße, wie es gelang, trotz Milderung der Reaktionsbedingungen Präparate mit mehr als 16% Methoxyl und

---

<sup>1)</sup> 10. Mitt.: B. **62**, 1554 [1929]. — Die polarisations-optische Untersuchung für die vorliegende 11. Mitteilung wurde unter der Leitung des Hrn. H. Zocher im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

K. Freudenberg.

<sup>2)</sup> 2. Mitteil.: H. Urban, Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926]; 3. Mitteil.: K. Freudenberg und H. Hess, A. **448**, 131 Anm. [1926]; 4. Mitteil.: K. Freudenberg und M. Harder, B. **60**, 583 [1927].

<sup>3)</sup> 7. Mitteil.: B. **61**, 1762 [1928].



Fig. 1.  
Radialer Holz-Längsschnitt.



Fig. 2.  
Radialer Lignin-Längsschnitt. Die Hoftüpfel  
sind noch deutlich zu sehen.

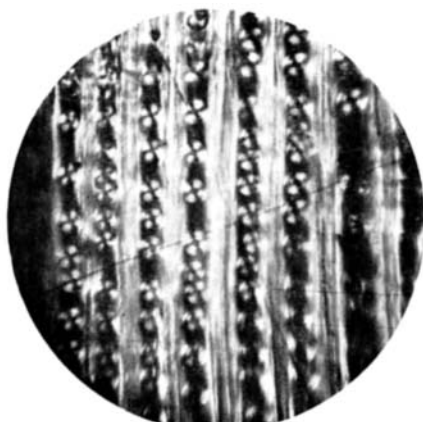


Fig. 3.  
Radialer Holz-Längsschnitt im polar. Licht.  
Die Hoftüpfel sind sehr deutlich.

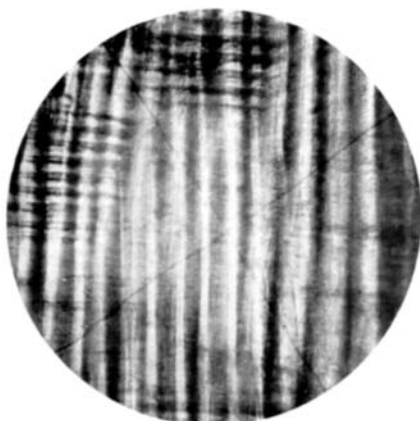


Fig. 4.  
Radialer Lignin-Längsschnitt im polar. Licht.  
Die Doppelbrechung der Hoftüpfel ist ver-  
schwunden.

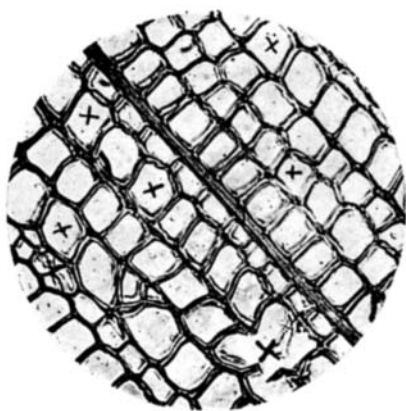


Fig. 5.  
Holz-Querschnitt in Anilin. 160-fach vergr.

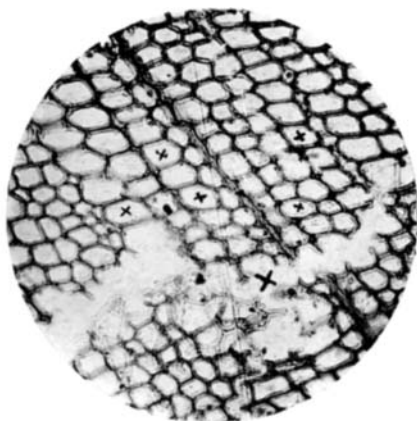


Fig. 6.  
Derselbe Schnitt auf Lignin verarbeitet. In Anilin. Die angekreuzten Zellen sind mit den im Holzschnitt bezeichneten identisch. 160-fach vergr.

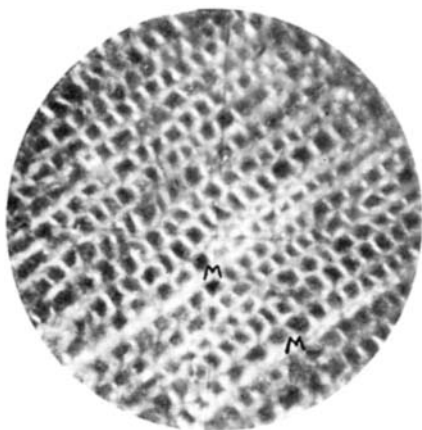


Fig. 7.  
Lignin-Querschnitt im polar. Licht. Starke Doppelbrechung in den Mittellamellen der Wände, die zu den Markstrahlen M senkrecht stehen.

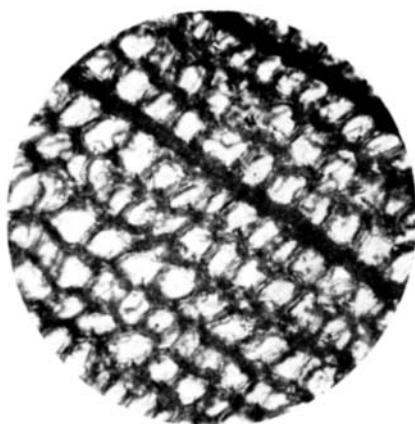
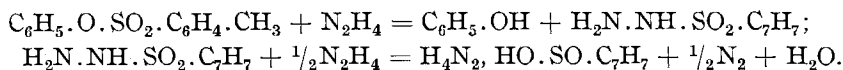


Fig. 8.  
Lignin-Querschnitt in Wasser. Der Schnitt ist etwa 5-mal so dick wie Schnitt 6 in Anilin.

über 1% Formaldehyd zu bereiten, wurde es nötig, an diesem verbesserten Material ältere Versuche nachzuprüfen und die analytischen Grundlagen neu festzustellen. Im Anschluß daran wurden die Isolierung und das optische Verhalten des Lignins unter dem Mikroskop geprüft in der Absicht, das allmählich sich abhebende Konstitutionsbild mit der Morphologie und Optik des Lignins in Zusammenhang zu bringen. Wir durften uns bei der Behandlung der botanischen Fragen des Beistandes und Rates von Hrn. Ludwig Jost, Heidelberg, erfreuen und sind ihm für seine Hilfe aufrichtig dankbar.

## 2. Chemische Untersuchung.

In der 3. Mitteilung<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß Lignin mit Toluol-*p*-sulfochlorid umgesetzt werden kann. Zu jedem Methoxyl trat etwas mehr als eine Toluolsulfonylgruppe in das Molekül ein. Die Umsetzung mit Hydrazin ergab, daß von 5 oder 6 Toluolsulfonylgruppen der größte Teil wie sekundär-aliphatische Ester der Toluol-sulfonsäure reagierten (Bildung von toluol-sulfonsaurem Hydrazin), während kaum eine Toluolsulfonylgruppe sich nach dem Schema eines Phenol-esters unter Bildung von Toluol-sulfinsäure umsetzte:



Das Holz, das damals zur Anwendung kam, war nach einer Extraktion mit Alkohol-Benzol direkt mit einem Gemisch von Salzsäure und Phosphorsäure aufgeschlossen worden. Als jetzt eine Behandlung mit kaltem Alkali eingeschaltet wurde<sup>4)</sup>, verlief die Toluol-sulfonierung zwar ebenso, aber mit Hydrazin entstand keine Sulfinsäure mehr. Dasselbe wurde an einem Lignin beobachtet, das nach der folgenden Vorschrift dargestellt war. Phenol-Gruppen sind also in diesen Ligninen nicht nachweisbar.

Darstellung von Lignin: Ein gesunder, sauber geschälter Fichtenstamm von 20 cm Durchmesser wird in 2 cm dicke Scheiben zerlegt; diese werden in Würfel von etwa 2 cm Kantenlänge zerkleinert und nach Entfernung der Aststücke und Stellen mit Harz-Einschlüssen fein gemahlen. Das Mehl wird mit einem hälftigen Gemisch von Benzol und Alkohol 48 Stdn. heiß extrahiert. Zur Entfernung von sauren Anteilen wird alsdann 2-mal je 24 Stdn. unter öfterem Umschütteln mit 5-proz. kalter Natronlauge behandelt, mit viel Wasser, verd. Essigsäure und wiederum Wasser gewaschen. Durch häufiges Aufschlännen in Wasser und Abhebern wird von allen größeren Teilchen sorgfältig abgetrennt. Um Pentosane und Hemicellulosen zu entfernen, wird nun 3–4 Stdn. mit 1-proz. Schwefelsäure gekocht, das Material abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Mehl wird alsdann mit Schweizer-Lösung (überschüssige Kupferspäne werden mit 25-proz. Ammoniak übergossen; durch die Mischung wird bei 0° 8 Stdn. lang ammoniak-haltige Luft geleitet; auf 50 g Holzmehl werden 750 ccm angewendet) 12 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Schweizer-Lösung und konz. Ammoniak im Zentrifugenglas nachgewaschen, alsdann in Wasser eingetragen, mit verd. Salzsäure

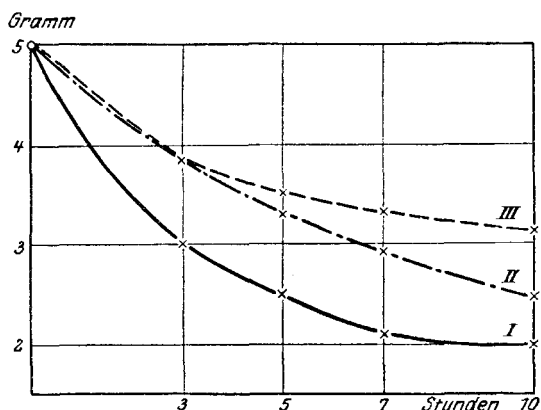
<sup>4)</sup> 4. Mitt. 1. c.; A. Friedrich und J. Diwald, Monatsh. Chem. **46**, 31, 597 [1925].

angesäuert und auf der Nutsche gut mit Wasser ausgewaschen. Diese Behandlung — Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure und Ausziehen mit Kupferoxyd-Ammoniak — wird noch 2–3-mal wiederholt. Dadurch wird ein Lignin erhalten, das eine hell-gelbbraune Farbe besitzt und 16% Methoxyl enthält. Der Formaldehyd-Gehalt beträgt 1.1–1.4%; C 63.6, H 5.7. — Durch Methylieren wird der Methoxyl-Gehalt auf 32% gesteigert.

Behandelt man dieses Lignin noch etwa 5 Stdn. in einem Gemisch von 3 Vol. konz. Salzsäure ( $d = 1.19$ ) und 1 Vol. sirupöser Phosphorsäure, so erhält man ein Präparat, das etwas dunkler ist und einen Methoxyl-Gehalt von 17% besitzt<sup>5)</sup>. Die Elementaranalyse ist im Abschnitt 5 angeführt.

Sulfit-Aufschluß: Es ist eine alte Erfahrung, daß isoliertes Lignin schwerer von der schwefligen Säure angegriffen wird als unverändert im Holz befindliches<sup>6)</sup>. Um festzustellen, in welchem Stadium der Aufarbeitung das Lignin seine Reaktionsfähigkeit vermindert, wurde I. unverändertes Holz, II. Holz, das 2-mal 12 Stdn. mit 5-proz. Natronlauge bei Zimmer-Temperatur behandelt war, III. Holz, das wie unter II vorbehandelt, dann noch 4 Stdn. mit 1-proz. Schwefelsäure ausgekocht war, bei 138° mit der 10-fachen Menge Sulfitlauge aufgeschlossen, die 1% Calciumoxyd und 4% Gesamt-Schwefeldioxyd enthielt. Zur Anwendung kamen jedesmal 5 g Holz. Die Figur unten zeigt, daß schon die Alkali-Behandlung allein den Aufschluß verzögert, und daß die nachfolgende Verkochung mit verd. Säure den Vorgang noch ungünstiger beeinflusst. Der Unterschied ist so groß, daß die Erscheinung nicht gut allein durch die Veränderung der Größe oder Oberfläche der Teilchen erklärt werden kann. Eine chemische Deutung soll weiter unten versucht werden.

Frühjahrs- und Herbst-Holz: Aus einem Stück Fichtenholz mit gut ausgeprägten Jahresringen wurden kleine, tangential Längsschnitte von Frühjahrs- und Herbst-Holz hergestellt. Die Schnitzel wurden gemahlen



und auf Lignin verarbeitet. Der Methoxyl-Gehalt ist in beiden Fällen gleich, zwischen 15 und 16%. Da die Mittellamelle im Herbst-Holz gegenüber der Verdickungsschicht stark zurücktritt, während im Frühjahrs-Holz die ebenso starke Mittellamelle von viel weniger Verdickungsschicht umgeben ist, geht aus dem Versuch hervor, daß für eine chemische Verschiedenheit des Lignins aus Verdickungsschicht und Mittellamelle

kein Anzeichen vorliegt. Der morphologische Unterschied ist dagegen groß, wie weiter unten ausgeführt wird.

<sup>5)</sup> E. Hägglund und H. Urban, *Biochem. Ztschr.* **207**, 1 [1929], finden den gleichen Methoxylgehalt an Präparaten, die auf andere Weise hergestellt sind.

<sup>6)</sup> z. B. E. Hägglund, *Holzchemie*, S. 118 (Leipzig, 1928); E. Hägglund und T. Johnson, *Biochem. Ztschr.* **202**, 439 [1928].

### 3. Mikroskopische Untersuchung.

Das Ausgangsmaterial für die mikroskopische Untersuchung ist ausgesuchtes, in Glycerin aufgeweichtes Fichtenholz. Mit dem Mikrotom werden 60  $\mu$  dicke Querschnitte und radiale Längsschnitte angefertigt und diese auf die gleiche Weise wie Holzmehl auf Lignin verarbeitet, was sich mit einiger Vorsicht erreichen läßt, ohne daß der Schnitt sehr zerfällt. Sie zeigen unter dem Mikroskop noch vollkommen die Struktur der ursprünglichen Zelle und deren morphologische Eigentümlichkeiten (Hoftüpfel; Bild 1 u. 2 d. Tafel). Der Zellverband ist in den Frühjahrsholz-Zellen noch vollkommen erhalten, Herbstholz-Zellen sind jedoch oft, besonders an der Grenze zwischen Frühljahrs- und Herbst-Holz, aus dem Zellverband herausgerissen. Die Mittellamellen sind an solchen Schnitten viel deutlicher zu sehen als an gleichdicken Holzschnitten. Um festzustellen, welches Volumen das isolierte Lignin einnimmt, wurden besonders sorgfältig Querschnitte angefertigt und hiervon Schnitte mit möglichst glatten Schnittändern ausgesucht. Von diesen Schnitten wird nun bei schwacher Vergrößerung ein Übersichtsbild photographiert, eine bestimmte Zellgruppe herausgegriffen und ihre Lage im Schnitt durch Abzählen der Zellreihen zwischen den Markstrahlen genau bestimmt. Diese Zellgruppe wird nun bei starker Vergrößerung aufgenommen (Bild 5). Dann werden die Schnitte möglichst schonend auf Lignin verarbeitet und nun auf die frühere Zellgruppe abgesucht, was bei dem einen oder anderen Schnitt gelingt. Die Zellen werden wieder unter den gleichen Bedingungen photographiert (Bild 6). Es zeigt sich, daß die Wanddicke durch Entfernung der Kohlenhydrate abgenommen hat. Die Bilder werden auf Millimeter-Papier projiziert und die Flächen-Unterschiede der Wände bei entsprechenden Zellen abgezählt. Es ergab sich in der Fläche ein Verhältnis von 100 (Holz) zu 60 (Lignin). Dieselbe Messung wurde mit den Längsschnitt-Aufnahmen 1 und 2 vorgenommen, in denen die Fläche der Hoftüpfel ausgemessen wurde. Hier betrug das Verhältnis 100:70. Demnach schwindet das Volumen der Wand bei der Entfernung der Kohlenhydrate nach allen Richtungen. Das Volumen vermindert sich auf etwa 50%, während die Masse auf 25% verringert wird.

Unter dem Mikroskop zeigt das Lignin bei gewöhnlichem Licht keine Anzeichen für einen blätterigen Aufbau. Die Verdickungsschicht hat einen einheitlichen Charakter und ist fest mit der deutlich sichtbaren Mittellamelle verbunden. Im Dunkelfeld erscheinen an Querschnitten bei Verwendung der Azimut-Blende sowohl die vom Lichtstrahl senkrecht als auch parallel getroffenen Wände gleichmäßig erhellt. Die Wand ist demnach nicht optisch homogen, sonst würde sie das Licht nicht abbeugen. Der Versuch mit der Blende lehrt, daß keine Blättchen oder Schichten von annähernd den Dimensionen der Lichtwellenlängen vorliegen. Wir werden weiter unten zeigen, daß sehr kleine Hohlräume vorhanden sind, von denen vielleicht die Aufhellung herrührt.

### 4. Polarisations-optische Untersuchung.

Lignin-Querschnitte, in Wasser eingebettet, zeigen zwischen gekreuzten Nikols Doppelbrechung, die in den Mittellamellen, besonders der Wände, die zu den Markstrahlen senkrecht stehen, recht stark ist (Bild 7). Die Doppelbrechung der Verdickungsschicht ist wesentlich geringer. Bei Längsschnitten

ist gleichfalls Doppelbrechung zu sehen (Bild 4). Hier erscheinen die senkrecht angeschnittenen Wände stärker doppelbrechend als die Wände, auf deren Fläche man sieht. Das kann seinen Grund darin haben, daß man die ersteren nach der Art des Schneidens in einer Dicke von  $60\ \mu$  sieht, während die anderen Wände nur ungefähr  $10\ \mu$  Dicke haben. Die senkrecht angeschnittenen Wände sind aber auch diejenigen, deren Mittellamellen im Querschnitt die stärkere Doppelbrechung zeigen.

Lignin-Präparate aus Holzmehl mit dem Methoxyl-Gehalt von 17% zeigen die gleiche Doppelbrechung, sie ist nur wegen der Kleinheit der Teilchen und ihrer Regellosigkeit weniger anschaulich zu verfolgen.

Es war nun zu untersuchen, ob beim Lignin Eigendoppelbrechung oder Formdoppelbrechung oder beide nebeneinander vorliegen. Die Untersuchung geschah mit Hilfe der Imbibitions-Methode, die darauf beruht, daß Formdoppelbrechung vom Brechungsindex der Einbettungs-Flüssigkeit abhängt und bei Gleichheit der Brechungsindices gleich Null wird. Anisotrope, geordnete Krystallite würden eine Restdoppelbrechung verursachen.

Folgende Einbettungs-Flüssigkeiten wurden benutzt:

Wasser	Alkohol	Amylalkohol	Glycerin	Xylol	Benzylalkohol
$n = 1.33$	1.36	1.40	1.45	1.49	1.54
Anilin	Jod-benzol	wäßr. Kalium- quecksilber-jodid-Lsg.			
$n = 1.58$	1.62	1.71			

Die oben beschriebene Doppelbrechung der Lignin-Querschnitte ist positiv, d. h. die stärker gebrochene Schwingung verläuft parallel zur Wand (Prüfung mit Gips-Rot I). Sie nimmt mit steigendem Brechungsindex der Einbettungs-Flüssigkeit in Verdickungsschicht und Mittellamelle gleichmäßig ab. Sie ist bei Xylol und Benzylalkohol mit normaler Beleuchtung gerade noch zu sehen, bei Anilin nur noch bei intensiver Beleuchtung (Bogenlampe oder direktes Sonnenlicht). Bei Jod-benzol als Einbettungs-Flüssigkeit ist sie verschwunden und kehrt in wäßriger Kalium-quecksilber-jodid-Lösung wieder. Es handelt sich also um Formdoppelbrechung, und zwar ist aus dem positiven Vorzeichen zu schließen, daß die Längsausdehnung der Hohlräume parallel zur Wand steht.

Die Doppelbrechung bei Längsschnitten verhält sich in ihrem Verschwinden analog. Ein Unterschied zwischen Mittellamelle und Verdickungsschicht konnte auch hier nicht festgestellt werden; dies beruht jedoch vielleicht darauf, daß die angeschnittenen Zellwände sich in die Ebene des Objektträgers umlegen. Jedenfalls liegt auch hier Formdoppelbrechung vor, aus deren Vorzeichen auf längliche Hohlräume parallel zur Längserstreckung der Zellwände zu schließen ist. Wenn dies die gleichen Hohlräume sind, welche auch die Formdoppelbrechung in den Querschnitten ergeben, so stehen diese mit ihrem kleinsten Durchmesser senkrecht zur Wand, mit ihrem größten parallel zur Faserung und mit einem mittleren quer zur Faser und parallel zur Wand. Es können aber die gleichen Erscheinungen auch durch nadelige Hohlräume zustande kommen, welche in größter Anzahl parallel zur Faser, in kleinster senkrecht zur Wand stehen.

Gleichzeitig wurde auch der ungefähre Brechungsindex des Lignins auf Grund der Beckeschen Linie (Immersions-Verfahren) bestimmt; er liegt

ungefähr bei 1.61. Polymerer Coniferylalkohol hat einen Brechungsindex von etwa 1.65.

Zu bemerken ist noch, daß die Schnitte in Benzylalkohol und besonders in Anilin eine Veränderung erleiden. Der Schnitt erscheint glatt und gestrafft, ohne daß jedoch ein wesentlicher Unterschied in der Wanddicke zu sehen ist. Man vergleiche den in Anilin eingebetteten Schnitt 6 mit dem (allerdings dickeren und stärker vergrößerten) Schnitt 8, der in Wasser liegt und im Gegensatz dazu ein schwammiges Aussehen zeigt.

Es wurde auch versucht, bei diesen Lignin-Schnitten und auch bei Holz-Schnitten mit Hilfe des Kalkspat-Kompensators nach Berek die Doppelbrechung einigermaßen quantitativ und für Mittellamelle und Verdickungsschicht getrennt zu bestimmen. Dies gelang jedoch nicht, weil die Objekte zu klein und die Doppelbrechung besonders in den höher brechenden Medien zu gering ist.

Zum Vergleich wurde auch die Doppelbrechung bei Holzschnitten untersucht. Ein Holz-Quer- oder -Längsschnitt zeigt in Wasser sehr starke Doppelbrechung, die um vieles stärker ist als bei den Lignin-Schnitten. Auch hier ist sie in den Mittellamellen am stärksten, doch läßt sich nicht entscheiden, ob ein Unterschied besteht zwischen den Wänden, die senkrecht oder parallel zu den Markstrahlen stehen. Beim Beobachten in Einbettungs-Flüssigkeiten mit steigendem Brechungsindex zeigt sich gegenüber dem Lignin ein grundsätzlicher Unterschied. Die Doppelbrechung der Verdickungsschicht und der Mittellamelle erfahren hier nicht die gleichen Veränderungen, sondern sie zeigen voneinander verschiedenes Verhalten. Im Querschnitt fällt die Doppelbrechung der Verdickungsschicht rasch und ist bei Glycerin ( $n = 1.45$ ) recht schwach. Bei noch höher brechenden Einbettungs-Flüssigkeiten erscheint sie wieder deutlicher und ist bei Jod-benzol recht stark zu sehen; sie ist dauernd positiv. Wir haben also hier positive Eigendoppelbrechung neben Formdoppelbrechung. Daß das Minimum der Doppelbrechung schon bei niedrigerem Brechungsindex erreicht wird, liegt wohl an einer Herabsetzung der Lichtbrechung durch den Cellulose-Gehalt. Die Doppelbrechung der Mittellamelle, die in Wasser außerordentlich stark ist, nimmt nur sehr langsam ab, und erst bei Anilin und Jod-benzol wird ein tiefster Wert erreicht. Der Brechungsindex ist also der gleiche wie der des reinen Lignins. Die im Minimum verbleibende Doppelbrechung ist noch immer um vieles stärker, als bei der Mittellamelle von Lignin-Schnitten in Wasser. Diese sehr starke und von der Verdickungsschicht verschiedene Eigendoppelbrechung kann kaum von der gewöhnlichen Cellulose verursacht werden, die an dem Aufbau der Mittellamelle weniger beteiligt ist, sondern sie rührt wohl von andern kristallinen Kohlehydraten her, die vorzugsweise in der Mittellamelle vorhanden sind.

Dies zeigt auch ein Vergleich mit solchen Schnitten, in denen Pektin, Pentosane, Hemi-cellulosen und ein Teil der Cellulose entfernt sind durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verd. Alkali, kochender 1-proz. Schwefelsäure und Kupferoxyd-Ammoniak. Hier ist in Wasser die Doppelbrechung viel geringer als bei den Holzschnitten, aber immer noch wesentlich stärker als bei Lignin. Mit steigendem Brechungsindex nimmt sie für Verdickungsschicht und Mittellamelle gleichmäßig ab; bei Glycerin als Einbettungs-Flüssigkeit wird ein sehr tiefer Wert erreicht, der aber bei den noch höher brechenden Medien nicht weiter sinkt und bis zum Brechungsexponenten des



Jod-benzols nicht mehr ansteigt, was wohl von einer Überlagerung der Eigendoppelbrechung von wenig noch vorhandener Cellulose und der Formdoppelbrechung von Lignin und Cellulose herrührt.

Aus der Gleichmäßigkeit der Abnahme ist zu schließen, daß die kristallinen Kohlehydrate der Mittellamelle rascher entfernt werden als die Cellulose.

Im Holz zeigen die Hoftüpfel eine besonders starke Doppelbrechung (radialer Längsschnitt, Bild 3). Sie deutet auf eine Häufung von Kohlehydrat-Krystalliten hin, die tangential angeordnet sind. Bei der Verarbeitung zu Lignin verlieren die Hoftüpfel ihre Doppelbrechung völlig (Bild 4); die Krystallite hinterlassen also keine geformten Hohlräume. Es scheint, als breche das zurückbleibende, hier besonders schwache Lignin-Gewebe in sich zusammen.

### 5. Zusammenfassung und Folgerungen.

Die histologische Untersuchung, die zuerst besprochen werden soll, brachte das Ergebnis, daß das Lignin nach Entfernung der Kohlehydrate die Gestalt der Zelle unversehrt behält, wie dies beim biologischen Abbau des Holzes bereits bekannt ist. Allerdings schwindet der Gewebekörper bei diesem Vorgang auf rund die Hälfte des ursprünglichen Volumens. Da jedoch das Gewicht des stehengebliebenen Lignins nur noch etwa  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Holzsubstanz beträgt, muß es ein sehr aufgelockertes Gefüge haben. Unter diesen Umständen scheint die Erhaltung der Form um so beachtenswerter.

Das Lignin muß also die Membran wie ein Netzwerk durchsetzen, das stehen bleibt, selbst wenn nahezu  $\frac{3}{4}$  der Gewebesubstanz entfernt sind. Der Eindruck 3-dimensionaler Entwicklung drängt sich auf. Die Oberfläche ist tatsächlich stark ausgebildet. Methylenblau wird in großen Mengen aufgenommen, auch Wasser und Alkohole werden hartnäckig festgehalten. Das geschilderte Verhalten gegen Anilin und Benzylalkohol erweckt den Eindruck, als ob das feine Maschenwerk sich vollsaugt, aber einer Vergrößerung Widerstand leistet. Die Benetzbarkeit durch alle möglichen Lösungsmittel ist auffallend. In allen ist Lignin eine sich weich anfühlende Masse, die stets, auch beim Trocknen, ihre Form behält und keine bevorzugte Festigkeit nach einer Richtung erkennen läßt. Will man das gewonnene Bild in makroskopische Vorstellungen übertragen, so ließe sich eine Lignin-Lamelle am besten mit einer Zunderscheibe vergleichen.

Eigendoppelbrechung besitzt das Lignin nicht. Roentgen-Interferenzen sind äußerst schwach<sup>7)</sup>, Faser-Aufnahmen blieben ergebnislos. Um so kräftiger ist dagegen die Formdoppelbrechung. Sie scheint von den Hohlräumen herzurühren, welche die Krystallitstränge der Cellulose und andere Kohlehydrate hinterlassen. Diese Erscheinung ist in dem Lignin der Mittellamelle besonders stark. Da jedoch die Doppelbrechung nur in ihrer Stärke, nicht aber nach ihrer Art bei dem Lignin der Verdickungsschicht und der Mittellamelle verschieden ist, liegt der Unterschied nicht in dem chemischen Aufbau der Substanz, sondern in ihrer Form. Es ist also anzunehmen, daß das Lignin der Verdickungsschicht und der Mittellamelle eine einheitliche Substanz darstellen und die intensivere Doppelbrechung der Lignin-Mittellamelle nur darauf beruht, daß die Hohlräume der kompakteren Mittel-

<sup>7)</sup> E. Wedekind und J. R. Katz, B. **62**, 1172 [1929].

lamelle schärfer geformt sind als die verwaschenen Hohlräume der lockeren Verdickungsschicht.

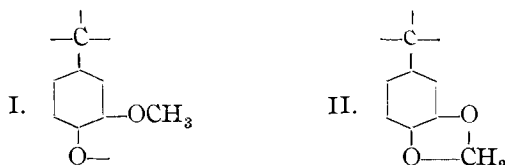
Auch ein chemischer Unterschied zwischen dem Lignin der Mittellamelle und der Verdickungsschicht kann aus den in Teil 2 dargelegten Gründen (Methoxylgehalt) nicht erkannt werden. Hierin sind wir anderer Ansicht als G. J. Ritter<sup>8)</sup>, der jedoch keine reinen Lignin-Präparate aus seinen Schnitten herausgearbeitet und außerdem ein anderes Holz untersucht hat.

Während das Lignin demnach im ganzen Gewebe dasselbe zu sein scheint, sind die übrigen Bestandteile der Zellwand und Mittellamelle nicht gleich. In der letzteren befindet sich neben der Cellulose eine zweite krystalline Substanz mit anderer Doppelbrechung, die entweder anders geformte Cellulose oder ein zweites krystallines Kohlehydrat ist.

Wir machen uns vom Aufbau des Lignins eine Vorstellung, die durch folgendes Modell darzustellen ist: Bleistäbe von Bleistiftstärke und allen Längen bis zu mehreren Dezimetern werden möglichst unregelmäßig verbogen, sowie an einer oder mehreren, willkürlich gewählten Stellen in größter Unordnung miteinander verlötet. So entsteht ein 3-dimensionales Gebilde von großer innerer Oberfläche und erheblicher Starrheit. Wenn die einzelnen Bleistäbe Ketten-Moleküle bedeuten, die ursprünglich selbständig gewachsen, dann aber an einzelnen Stellen durch Valenz-Bindungen der weiter unten beschriebenen Art verknüpft worden sind, so erklärt sich die Formerhaltung trotz Entfernung der Kohlenhydrate. Die Straffung durch Anilin wird gedeutet als eine Adsorption, die aber wegen der Verfestigung der Stränge zu keiner Quellung mit Formerweiterung führen kann. Die Krystallite, die geordnete Hohlräume hinterlassen, sind nicht von den Lignin-Strängen durchwoben. Von diesen sind nur die amorphen Kohlehydrate durchzogen.

Für die Konstitution des Lignins ergibt sich aus diesen Vorstellungen, daß kettenförmige Moleküle, die sehr verschiedener Länge sein können, eine geeignete Grundlage der Betrachtung bilden. Sie müssen an beliebigen Stellen Gruppen enthalten, die zur Kondensation, Polymerisation oder sonst einer festen Verknüpfung untereinander befähigt sind. Ob die Ketten-Moleküle im unveränderten Holz noch gesondert liegen oder bereits verknüpft sind, wird später erörtert.

Die folgende chemische Betrachtung muß vom fertig isolierten Lignin ausgehen. In der 10. Mitteilung ist festgestellt worden, daß das Lignin aromatischer Natur ist. Den Hauptbestandteil bilden die Vanillin- und Piperonyl-Komponente (I und II), die ungefähr im Verhältnis 10:1.

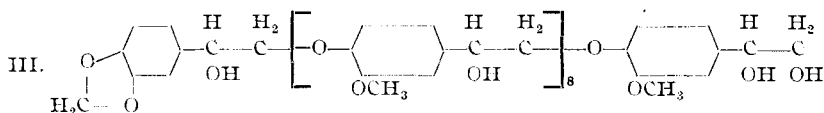


stehen. Eine genaue Bestimmung des Verhältnisses ist unmöglich. Während der Methoxylgehalt mit 16–17% recht gut festgelegt ist, kann die Menge der Methylen-dioxygruppen nur geschätzt werden. Man findet etwas über 1% Formaldehyd, maximal 1.4%. Da bei analogen Verbindungen

<sup>8)</sup> Ind. engin. Chem. **17**, 1194 [1925].

(Piperonylsäure, Narcein usw.) nur ein Teil des Formaldehyds, und zwar höchstens 60 %, gefunden wird, so darf ein Gehalt von 1.5–2 % Formaldehyd als erwiesen und das oben angegebene Verhältnis bezüglich der Piperonyl-Komponente als die untere Grenze gelten.

Lignin zeigt nach der Behandlung mit Kupferoxyd-Ammoniak und starker Salzsäure folgende durchschnittlichen Analysenzahlen: 64.6 % C, 5.7 % H, 17 % OCH<sub>3</sub>, 1.2 % OCH<sub>2</sub>; nach der erschöpfenden Methylierung sind 65.9 % C, 6.0 % H, 29 % OCH<sub>3</sub> und 1 % OCH<sub>2</sub> vorhanden. Eine Kette (III):

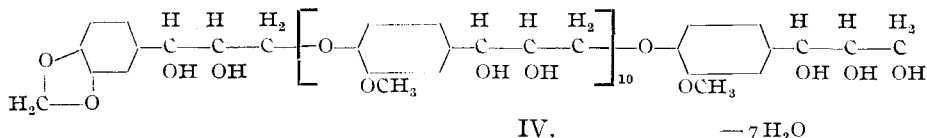


würde verlangen:

M.-G. 1677; 64.4 % C, 6.0 % H, 16.7 % OCH<sub>3</sub>, 1.8 % OCH<sub>2</sub>; nach der Methylierung (Hinzutritt von 11 CH<sub>2</sub>): 66.1 % C, 6.7 % H, 33.8 % OCH<sub>3</sub>.

Denkt man sich die endständige Glykolgruppe —CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH durch Wasser-Verlust in einen Aldehyd —CH<sub>2</sub>.CHO verwandelt, so ändern sich die Analysenzahlen folgendermaßen: C 65.1, H 6.0, OCH<sub>3</sub> 16.8, OCH<sub>2</sub> 1.8, nach der Methylierung C 66.6, H 6.5, OCH<sub>3</sub> 31.2 %.

Aber auch eine Formulierung mit einer Kette von 3 Kohlenstoffatomen zwischen den Kernen kann ins Auge gefaßt werden, z. B. eine Formel IV, in der ein Piperonyl-



glycerin mit 11 Vanillyl-glycerin-Resten in äther-artiger Bindung steht, die an beliebigen Stellen 7-mal Wasser verloren haben (Bildung von Keton-, Enol- oder Aldehydgruppen). Sie würde folgende Zahlen verlangen: C 64.2, H 5.8, OCH<sub>3</sub> 15.2, OCH<sub>2</sub> 1.3; nach der Methylierung, unter der Annahme von 7 Ketongruppen: C 65.6, H 6.4, OCH<sub>3</sub> 28.5. Obwohl der niedrige Methoxylwert (15.2) bedenklich ist, halten wir die Analysenzahlen des amorphen Lignins nicht für scharf genug, um zwischen dem Glykol- und dem Glycerin-Typus zu unterscheiden.

In beiden Fällen sind Annahmen gemacht, die begründet werden müssen. Auf jeden Benzolkern kommt ungefähr ein sekundäres aliphatisches Hydroxyl, wie dies aus der erwähnten Umsetzung des Toluolsulfonyl-lignins mit Hydrazin gefordert werden muß. Offene Seitenketten sind allenfalls als Enden langer Ketten vorhanden. Tatsächlich gelingt es nicht, das Lignin durch Oxydation derart anzugreifen, daß eine stöchiometrische Beziehung zwischen Methoxylzahl und Verbrauch an Oxydationsmittel besteht. Entweder entstehen hierbei lignin-artige, sehr hochmolekulare Oxydationsprodukte, oder alles wird zu Oxalsäure und Kohlensäure verbrannt. Das nicht-methylierte Phenol-Hydroxyl des Brenzcatechin-Restes, das zu keiner Umsetzung fähig ist, steht in Äther-Bindung, freie Phenol-Gruppen sind, wie oben ausgeführt, nicht nachweisbar.

Durch Verlust von Wasser können in beiden Verbindungs-Typen III oder IV an den Enden Aldehyd, in den Ketten ungesättigte Gruppen entstehen, die bei IV Enolnatur haben oder in Ketongruppen übergehen können. Für den Angriff der schwefligen Säure stehen alsdann Doppelbindungen und

Carbonyl zur Verfügung. Auch die „Lignin-acetale“, aus Holz mit alkoholischer Mineralsäure bereitete, wenig definierte Produkte, lassen sich so erklären. Vor allem erlauben die Formeln aber, den bekannten Unterschied zwischen dem noch im Holz befindlichen unveränderten und dem durch chemische Eingriffe halbwegs oder ganz isolierten Lignin zu deuten, der hauptsächlich im Verhalten gegen schweflige Säure auffällt und oben durch einen Versuch erläutert ist. Wenn angenommen wird, daß im Holz Ketten nach der Art der Formeln III, IV oder ähnlicher vorhanden sind, so können sie direkt oder nach Verlust von Wasser mit schwefliger Säure reagieren und zugleich in der von E. Hägglund und anderen ausgesprochenen Weise aus irgendeiner Bindung mit anderen Holzbestandteilen in Freiheit gesetzt und in Lösung gebracht werden. Wenn aber durch Säuren oder Alkalien vor dem Zugriff der schwefligen Säure Holzbestandteile entfernt werden, so können die teilweise freigelegten Ketten ohne nennenswerte Veränderung ihrer Lage an einzelnen oder mehreren Stellen durch Kondensation oder Polymerisation miteinander reagieren. Die so entstehenden, äußerst hochmolekularen Gebilde werden mit schwefliger Säure schwerer reagieren und den Eintritt einer größeren Zahl von Sulfonsäuregruppen verlangen, bis sie in Lösung gehen. Ähnlich ist es bei der Bildung der Lignin-acetale. Damit wäre die zunehmende Reaktionsträgheit des Lignins während der Isolierung, sowie die unregelmäßige Verfestigung in der ursprünglichen Lage gedeutet.

Bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien könnten die Gebilde III und IV eine Veränderung auch dadurch erleiden, daß die Phenyl-glykol- oder Phenyl-glycerin-Gruppe aus ihrer Äther-Bindung in die benachbarte Kernstellung wandert, nach Art der von L. Claisen beschriebenen Allyl-Wanderung. In unserem Falle wäre dabei Gelegenheit zur Bildung von Cumaronen gegeben. In einer vorläufigen Mitteilung<sup>9)</sup> vom Dezember 1928 wurde diese Auffassung in den Vordergrund der Betrachtung gestellt. Wir möchten heute diese Möglichkeit nur andeuten und zunächst nicht über die allgemeinere Fassung nach Art der Schemata III oder IV hinausgehen.

Eine Schwäche der Formel IV sind die vielen Ketongruppen, die nicht bewiesen sind. Sie können jedoch ganz oder zum Teil auch in der Enolform angenommen werden. Denn es ist nicht bekannt, ob die beiden Formen ineinander übergehen können, da das Lignin stets ungelöst ist. Beide Formeln, III und IV, sollen lediglich die 2 hauptsächlich in Betracht gezogenen Verbindungs-Typen darstellen und innerhalb dieser beiden Typen willkürlich gewählte Beispiele bedeuten. Unsicher ist die durchschnittliche Länge der primären Ketten, unbewiesen ist, wie weit die Zahl der Kettenglieder nach beiden Seiten um diesen Durchschnitt schwankt. Soviel aber scheint uns sicher, daß die Konstitution des Lignins in der hier angegebenen Richtung weiter diskutiert werden kann, bis eine endgültige Lösung gefunden wird, die zweifellos, wie die hier vorgeschlagene, außerhalb des üblichen Molekülbegriffs zu suchen ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Zellstoff-Fabrik Waldhof unseren aufrichtigen Dank für die fortgesetzte Unterstützung unserer Arbeiten auszusprechen. Den gleichen Dank sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schuldig.

<sup>9)</sup> 8. Mitt.: Heidelb. Akad. d. Wiss. 1928, 19. Abhandl.