

## Entwicklung und Stand der chemischen Holzforschung

Von Privatdozent Dr. HERMANN F. J. WENZL, Luzern

### Vorbemerkung

Eingedenk der Tatsache, daß das Schrifttum über den an Bedeutung täglich zunehmenden Roh- und Werkstoff «Holz» in den letzten zehn Jahren einen ungeheuren Umfang angenommen hat, was wiederum darin zum Ausdruck kommt, daß allein in diesem Zeitraum annähernd zwanzig inhaltsreiche Bücher über diesen Gegenstand und damit in Zusammenhang stehende Fragen erschienen sind und daß das zeitschriftenmäßige Publikationsfeld über das Holz und seine Komponenten sich auf über fünfzig Zeitschriften erstreckt, erscheint es fast vermessen, in einem kurzen Aufsatz einen Überblick über dieses Fachgebiet vermitteln zu wollen.

Es kommt noch erschwerend hinzu, daß man heute kaum mehr von einer chemischen Holzforschung allein sprechen kann, muß sich doch der Chemiker ebenso mit gewissen botanischen, anatomischen, pflanzenphysiologischen, biologischen, physikalischen und physiko-chemischen Fragen beschäftigen, wenn er den von der Natur so heterogen, jedoch nach unfaßbaren Gesetzmäßigkeiten so logisch aufgebauten Naturstoff Holz verstehen und kennenlernen und in seiner zweckmäßigen technologischen Verwertung beherrschen will. So können die nachfolgenden Zeilen nur einen sehr oberflächlichen Überblick über die in Rede stehenden Probleme und den Stand der zu ihrer Lösung unternommenen Untersuchungen vermitteln, wobei auf die Wiedergabe der gesamten technologisch abgestellten Forschung verzichtet und diese gegebenenfalls einer anderen Studie vorbehalten werden muß. Soweit Literaturangaben erfolgen, stellen sie jeweils nur einige besonders charakteristische Arbeiten heraus und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder Lückenlosigkeit. Für ein eingehenderes Studium muß auf die Fachliteratur verwiesen werden.

### Holzanatomie

Der Ursprung unserer heutigen Waldbäume liegt bei den Gymnospermen, denen die Nadelhölzer angehören, 200 bis 300 Millionen Jahre und bei den Angiospermen (Laubhölzer) über 100 Millionen Jahre zurück. Die erste, im Karbon vorherrschende Gruppe der Gymnospermen, die Samenfarne, zeigt bereits Kambium und Dickenwachstum. Sie ist an der Bildung der großen Steinkohlenlagerstätten beteiligt und stirbt mit dem Ende des Paläozoikums aus<sup>1</sup>. Bennettitales finden sich im Jura und enden mit der Kreide. Cycadales finden wir im Mesozoikum, sie zeigen Dickenwachstum und Kambium, und ihr Holz besteht aus Tracheiden mit Hoftüpfeln<sup>2</sup>. Die

Coniferophyten bilden hohe und verzweigte Stämme im Gegensatz zu den Cycadophyten, weisen dicke Holzschichten und geringe Mark- und Rindenzonen auf. Die zur Coniferophytengruppe gehörenden Cordaitales bilden die ersten großen Wälder des Karbons. Sie sind die Vorfahren unserer heutigen Nadelhölzer und sterben im Perm am Ende des Paläozoikums aus<sup>3</sup>. Im Perm tauchen die Coniferales auf, die zur Bildung der tertiären Braunkohlenlager beitragen und heute die wichtigsten nutzholzerzeugenden Arten darstellen.

Im Jura häufen sich die Angiospermen, zu denen die Dikotylen mit den zahlreichen Laubholzgattungen gehören. Ihr Holz ist zersetzlicher als das der Coniferales, da weniger ligninreich und ohne Harz; auch sie sind an der Bildung der Braunkohlenlager beteiligt. Trotz der in den unendlich langen Zeiträumen auftretenden starken klimatischen Schwankungen vom milden Regenklima im Karbon zum kühleren Mesozoikum, vom subtropischen Klima der Kreide, dem gemäßigten Klima des Pliozän zur Eiszeit, welche die Baumflora weitgehend gelichtet hat, ist der Aufbau des Nadelholzes im wesentlichen gleichgeblieben. Tracheiden mit Hoftüpfeln, verbunden durch Markstrahlen, ausgeprägte Jahrringbildung sind bereits im Tertiär vorhanden. Laub- und Nadelhölzer müssen sich in ihrer Entwicklung verhältnismäßig früh voneinander getrennt haben, was nicht nur aus der Verschiedenheit der Zellenbildung, sondern auch aus der Bildung von Zug- und Druckholz hervorgeht, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Im Holz sind drei Gewebearten zu unterscheiden: Leitgewebe, Festigungsgewebe und Speicher- oder Nährgewebe. Bei den Nadelhölzern dient die Frühholzzelle insbesondere der Leitung, die Spätholzzelle mehr der Festigung. Bei den Laubhölzern bilden sich verschiedene Zellarten aus, die nur für Leitung oder nur für Festigung oder Speicherung bestimmt sind. Daneben gibt es noch Gewebe mit Sonderfunktionen, welche den Stamm in eine bestimmte Schwerkraftlage oder Lage zum Licht bringen sollen. Interessant ist, daß die Nadelhölzer hierzu Druckkräfte benutzen und Druckholz bilden, während die Laubhölzer Zugkräfte anwenden und Zugholz bilden. Die Wasserleitung spielt im Holz eine besondere Rolle. Da die Permeabilität der verholzten Zellwandungen gering ist, müssen Wasserdurchtrittsstellen vorgesehen sein. Dies sind die Tüpfel, Wandstellen, in welchen die Wand bis auf eine dünne Schließhaut, die Kambialwand, ausgespart ist. Die Schließhäute sind etwa  $0,5 \mu$  dick und besitzen sehr kleine Poren von etwa  $20 \text{ m}\mu$  Durchmesser. Tracheiden sind die Urform der Holzzellen, und etwa 90 % der Holzsubstanz der Nadelhölzer sind aus Tracheiden aufgebaut. Es sind röhren-

<sup>1</sup> C. J. CHAMBERLAIN, *Gymnosperms, Structure and Evolution*, Chicago 1935.

<sup>2</sup> W. ZIMMERMANN, *Phylogenie der Pflanzen*, Jena 1930.

<sup>3</sup> R. TRENDELENBURG, *Das Holz als Rohstoff*, München 1939.

förmige, geschlossene Zellen, die bei Laubhölzern unter 1,5 mm, bei Nadelhölzern bis zu 7 mm lang sein können. Ihre Längen nimmt mit zunehmendem Stammalter zu, ebenso steigt die mittlere Faserlänge mit der Stammeshöhe zunächst an und geht nach der Spitze zu wieder zurück<sup>4</sup>.

Die tracheidenähnliche Urholzzelle der Laubhölzer hat sehr verschiedenartige Zellarten herausgebildet. Man unterscheidet Gefäße verschiedenen Durchmessers und ganz verschiedener Länge, die innen mit Versteifungselementen in Ring- oder Spiralförmigkeit versehen sind. Die Endflächen können perforiert sein und so durch Aneinanderreihen von Gefäßzellen Röhrensysteme gebildet werden, welche nach kapillaren Gesetzmäßigkeiten den stofflichen Transport innerhalb des Stammes bewerkstelligen<sup>5</sup>.

Die anatomischen Charakteristika der Nadel- und Laubhölzer lassen sich nach H. P. BROWN<sup>6</sup> wie folgt zusammenfassen:

Die *Nadelhölzer* sind verhältnismäßig einfach aufgebaut. 85–95 % des Holzvolumens bestehen aus Längstracheiden, welche in ununterbrochenen radialen Reihen angeordnet sind. Die Markstrahlen sind klein und unregelmäßig und enthalten zuweilen Harzgänge. Sie bestehen fast ganz aus Markstrahlparenchym oder aus diesem und Strahlenparenchym. Im Vergleich mit den Längstracheiden sind diese Zellen sehr klein. Längsparenchym bildet, wenn es überhaupt zugegen ist, nie einen bemerkenswerten Anteil des Holzvolumens. Harzgänge kommen bei Kiefer, Fichte, Lärche und Tanne regelmäßig vor. Sie sind in die Längstracheiden eingebettet und die Quergänge werden in mehrreihige Markstrahlen eingelagert. Sie stehen untereinander in Verbindung und bilden das Harzsystem des Baumes. Die für die chemisch-technologische Holzverwertung wichtigen Fasern bestehen fast ausschließlich aus den Längstracheiden, da die übrigen Holzzellen zu kurz sind und beim mechanischen Sortierprozeß verlorengehen.

Im Gegensatz hierzu sind die *Laubhölzer* recht komplizierte Gebilde. Dies rührt zum großen Teil von der Anwesenheit der Gefäße her, welche die einzelnen Zellen der Laubhölzer zu einem langen, ununterbrochenen Röhrensystem mit Querverzweigungen gestalten. Im ringporigen Holz sind die Gefäße im Frühholz größer als im Spätholz (Eiche, Esche). In zerstreutporigen Hölzern sind die unregelmäßig verteilten Gefäße mehr von gleicher Größenordnung (Dirke, Erle, Buche). Die weiten Frühholzzellen werden nach kurzer Zeit bei ringporigen Hölzern durch Füllzellen oder Thyllen verstopft und außer Funktion gesetzt. Diese Füllzellen erhöhen die mechanische Widerstandsfähigkeit des Holzes. Sklerenchymfasern (Hartfasern, Librifasern) bilden das Festigungsgewebe. Diese Fasern sind untereinander mit ihren Enden verzahnt, enthalten kein lebendes Plasma mehr, und die innere Wandschicht ist beim Zugholz verdickt. Das Speichergewebe besteht aus Längsparenchymzellen, die aus Kambiumzellen entstehen. Das Parenchym liegt an den Gefäßen oder findet sich zonenweise im Spätholz.

Zwischen diesen verschiedenen Zellarten existieren die verschiedensten Übergänge, indem Sklerenchymfasern auch zur Leitung von Wasser dienen, dickwandige Gefäße auch zur Festigung beitragen und Sklerenchymfasern der Stoffspeicherung helfen. Die Markstrahlen sind ähnlich gebaut wie diejenigen der Nadelhölzer, doch fehlen die Markstrahltracheiden.

<sup>4</sup> R. HARTIG, *Holzuntersuchungen*, Berlin 1901. R. TRENDLENBURG, a. a. O. E. HÄGGLUND, *Papierfabr.* 33, 73 (1935).

<sup>5</sup> A. J. STAMM, *Passage of Liquids, Vapors, and Dissolved Materials Through Softwoods*, U. S. Dept. Agr. Techn. Bull. No. 929 (1946).

<sup>6</sup> H. P. BROWN, in WISE und JAIN, *Wood-Chemistry*, Vol. 1, New York 1952.

## Zellwandforschung

Die aus dem anatomischen Aufbau und entwicklungsgeschichtlich bedingte Heterogenität läßt klassische chemische Untersuchungsmethoden für die Aufklärung der Zusammensetzung der Zellwand wenig erfolgreich erscheinen. Botaniker haben frühzeitig den Aufbau der Zellwand durch Anfärbungsversuche aufzuklären versucht. Auf diese Methoden<sup>7</sup> wird am Schluß dieses Abschnittes nochmals zurückzukommen sein. Es ist verständlich, daß diesen Methoden nur in Verbindung mit spezifischen, mikrochemischen Reaktionen eine gewisse Sicherheit in der Aussagebereitschaft zukommen kann<sup>8</sup>. Eine andere, aussichtsreichere Methode ist die Anwendung von polarisiertem Licht, das die Lage und Orientierung der Cellulosekristallite in der Zellwand enthüllt<sup>9</sup>. Die sicherste Methode ist die Ausführung spezifischer Mikroreaktionen an Dünnschnitten unter dem Mikroskop. BAILEY und KERR<sup>9</sup> geben auf Grund ihrer umfangreichen Untersuchungen die folgende Terminologie des Zellwandaufbaues, wobei auf Abb. 1 hingewiesen sei:

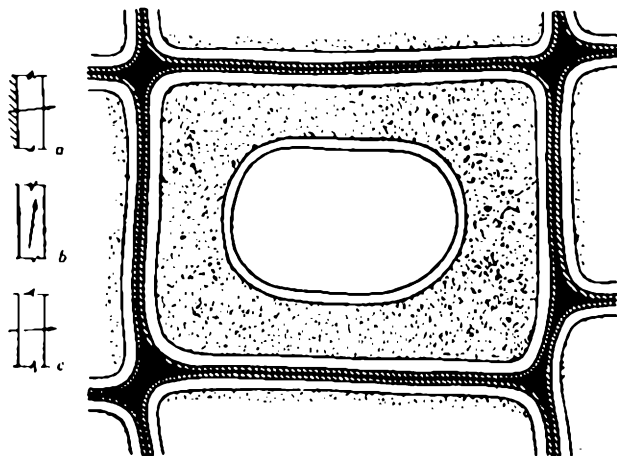


Abb. 1. Querschnitt durch eine Holzfaserzelle nach KERR und BAILEY. Die schwarze Zone stellt die Mittellamelle oder interzelluläre Substanz dar. Die quergestrichelten Zonen zu beiden Seiten der Mittellamelle kennzeichnen die primäre Zellwand, die gemeinsam mit der Mittellamelle stark lignifiziert ist. Die äußere (weiße), mittlere (punktierte) und innere Schicht der sekundären Zellwand sind links im Bild mit a, b und c gekennzeichnet, wobei die Pfeile die bevorzugte Orientierung der Fibrillen angeben.

Die Zwischenzellsubstanz oder wirkliche Mittellamelle umfaßt mit einer primären Wand auf jeder Seite im ursprünglichen oder kombialen Stadium der Entwicklung die gesamte Zellwand. Im Stadium der Alterung wird auf die primäre Wand sodann eine sekundäre Wandschicht aufgelagert, wobei die Dicke dieser Schicht Variationen unterworfen ist. Im Endzustand haben alle Faserelemente eine dreischichtige Struktur, was sich im polarisierten Licht nachweisen läßt. Die innerste und äußerste Schicht ist gleichmäßig dünn, während die mittlere Schicht in dünnwandigen Zellwandungen dünn, in dick-

<sup>7</sup> L. MANGIN, *C. R. Acad. Sci.* 107, 144 (1888), 109, 579 (1889), 110, 295 (1890).

<sup>8</sup> H. E. DEADSWELL und D. J. ELLIS, *J. Coun. Sci. Ind. Res.* 13, 44 (1940); J. H. GRAFF, *Paper Trade J.* 109, No. 11, 65 (1939); W. M. HARLOW, *Paper Trade J.* 112, No. 23, 31 (1941).

<sup>9</sup> T. KERR und J. W. BAILEY, *J. Arnold Arboretum* 15, 327 (1934).

wandigen dick ist. Es ist somit diese mittlere Schicht, welche die Variationen hervorruft. Diese Dreischichtigkeit der Zellwand ist ein physikalisches Phänomen, und sie wird durch die verschiedene Orientierung der kristallinen Kettenmoleküle in den verschiedenen Zellwandschichten begründet. In den äußeren und inneren Schichten sind die Kristallite nahezu senkrecht zur Faserachse, in der Mittelschicht nahezu parallel dazu gelagert. In den Holzmarkstrahlzellen ist die bevorzugte Orientierung der Kristallite quer zur Zelle<sup>10</sup>, die daher im Gegensatz zu den senkrechten Faserelementen in der Hauptsache in der Querrichtung quillt.

Die Orientierung der Kristallite in der Zellwand war begrifflicherweise Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>11</sup>, wobei in Übereinstimmung mit den Feststellungen von WARDROP und PRESTON<sup>12</sup> über die Doppelbrechung an unter verschiedenem Schnittwinkel hergestellten Dünnschnitten aus Holz nach BAILEY und BERKLEY<sup>13</sup> die oben skizzierten bevorzugten Orientierungen bestätigt wurden. Diese Bestätigung wurde durch die Einlagerung von Jodkristallen in das Hohlraumssystem der Cellulose erhalten.

Die Trennungslinie zwischen den den Holzkörper aufbauenden und in der Zellwand vorhandenen Komponenten, wie Lignin und Polyuronide, Cellulose und Cellulosane, ist verständlicherweise fließend. Es ist schwierig, eine Komponente herauszulösen, ohne eine andere zu verändern. Sicherlich sind auch Lignin und gewisse Hemicellulosen, Cellulose, Xylane und Mannane miteinander vergesellschaftet, und sie mögen am Aufbau gemeinschaftlichen Anteil haben. Trotzdem hat die Zellwandchemie und damit die chemische Holzanalyse in den letzten zehn Jahren beachtliche Fortschritte erzielt.

Die Mittellamelle besteht nach den Untersuchungen von RITTER<sup>14</sup> und von BAILEY<sup>15</sup>, ungeachtet der möglichen Anwesenheit von gewissen Pecto-Polyuroniden, in der Hauptsache aus Lignin. Diese Feststellung RITTERS war für ihre Zeit von grundsätzlicher Bedeutung, da bis dahin die Auffassung vorherrschend war, daß hauptsächlich die sekundäre Wand der Sitz des Lignins sei. LANGE<sup>16</sup> hat durch Ultraviolett-mikroskopie diesen Befund bestätigt und schätzt, daß Fichte 70 % des Lignins in der Mittellamelle enthält. Die Tatsache, daß völlig delignifizierte Schnitte nicht zu sofortiger, selbständiger Trennung der Zellwände führen, ist nach HARLOW<sup>17</sup> darauf zurückzuführen, daß die Zellwandungen beim Wachstum an einzelnen Stellen unter Verdrängung der intercellularen Substanz in Kontakt kommen und so durch Kohäsion der primären Zellwände zusammengehalten werden<sup>18</sup>.

Die primäre Zellwand, ursprünglich Kambialwand, besteht aus Cellulose, welche im polarisierten Licht hell erscheint, aus Cellulosanen und gewissen Anteilen an Pecto-Polyuroniden. Strukturmäßig ergeben sich spiralförmige Anordnungen der Fibrillen. Mit zunehmendem Wachstum werden größere Ablagerungen von Lignin beobachtet. Holzfasern sind immer von der Primärwand umschlossen, die nur wenig dehnbar ist und leicht zerreißt<sup>19</sup>. Läßt man auf Fasern starke Quellungsmittel einwirken, so ergeben sich unter Einschnürung gewisser Teile starke Kugelquellungen. Diese Erscheinung war die Veranlassung für die Annahme von Querelementen<sup>20</sup>. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß diese Erscheinung mit einem gewissen Restlignin-gehalt in der Wandschicht in Verbindung zu bringen ist, da die völlig ligninfreie und die stark lignifizierte Zellwand diese Kugelquellung nicht zeigen. Die Schwierigkeit der Trennung der primären von der sekundären Wand und die Mehrschichtigkeit einer jeden Wand machen es ohnehin schwierig zu entscheiden, ob das Phänomen auf die primäre Wand oder auf die äußere Schicht der sekundären Wand zurückzuführen ist. Jedenfalls bereitet die Delignifizierung der primären Wand die größten Schwierigkeiten<sup>21</sup>.

Behandelt man die sekundäre Wand mit celluloselösenden, hydrolysierenden Mitteln, so erhält man ein zusammenhängendes «Ligninskelett». Delignifizierende Reagenzien liefern im Gegensatz hierzu bei schonender Behandlung ein Cellulose-Kohlenhydrat-Skelett. Diese beiden Zellwandkomponenten müssen sich daher im Entwicklungsstadium gegenseitig durchdrungen haben, wobei das Lignin zonenweise und ringförmig angereichert sein kann. Dies kann durch Diffusion innerhalb der gelartigen Zellwandkomponenten geschehen sein. Die festigkeitserhöhende Funktion des Lignins kommt darin zum Ausdruck, daß sich dieses in den Zellen von Druckholz häufig in kompakten Zonen in der Nähe des Lumens vorfindet.

Die in der primären Zellwand vermuteten Querelemente und Hautsubstanzen konnten nach neueren elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Solche Untersuchungen sind für die Erkenntnis über den Aufbau der Zellwand von ausschlaggebender Bedeutung gewesen, obwohl der Ausführung erhebliche Schwierigkeiten im Wege lagen. Die Herstellung von Dünnschnitten unter 0,1  $\mu$  Dicke und die Notwendigkeit der absoluten Trocknung des Untersuchungsmaterials waren zu lösende Probleme. Die Untersuchungen bestätigten indessen den fibrillären Aufbau der Zellwand<sup>22</sup>.

<sup>10</sup> G. J. RITTER und R. L. MITCHELL, Paper Trade J. 108, No. 6, 33 (1939).

<sup>11</sup> R. D. PRESTON, Phil. Trans. Roy. Soc. B 224, 131 (1934), B 133, 327 (1946), B 134, 202 (1947).

<sup>12</sup> A. B. WARDROP und R. D. PRESTON, Nature, 160, 911 (1947).

<sup>13</sup> I. W. BAILEY und E. E. BERKLEY, Amer. J. Bot. 29, 231 (1942).

<sup>14</sup> G. J. RITTER, Ind. Eng. Chem. 17, 1194 (1925).

<sup>15</sup> A. J. BAILEY, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 389 (1936).

<sup>16</sup> P. W. LANGE, Svensk Papperstidn. 47, 262 (1944).

<sup>17</sup> W. M. HARLOW, Paper Trade J. 112, T. Sect. 31 (1941).

<sup>18</sup> A. B. WARDROP und H. E. DADSWELL, J. Coun. Sci. Ind. Res. Bull. 221, 5 (1947).

<sup>19</sup> A. L. M. BIXLER, Paper Trade J. 107, No. 15, 29 (1938).

<sup>20</sup> M. LÜDTKE, Biochem. Z. 233, Bd. 1., Nr. 3 (1931).

<sup>21</sup> C. H. CARPENTER und H. F. LEWIS, Paper Trade J. 99, No. 3, 37 (1934); W. M. HARLOW, Paper Trade J. 116, No. 15, 52 (1943), *ibid.* 117, No. 2, 27 (1943).

<sup>22</sup> C. R. SEARS und E. A. KREGEL, Paper Trade J. 114, No. 12, 43 (1942).

Cellulose ist an und für sich infolge ihres geringen Streuungseffektes für elektronenmikroskopische Aufnahmen nicht sehr geeignet. Die Versuche zur Erhöhung der Kontraste gingen in drei Richtungen: 1. Metallisierung (Beschattung) mit Metaldampf unter bestimmtem Auftragswinkel, 2. das Abdruckverfahren, welches darin besteht, daß die Faser in einen erstarrenden Nitrocellulosefilm eingepreßt wird und der im Film entstandene Abdruck anschließend nach 1. beschattet wird, 3. Anwendung von elektronen-wirksamen, anorganischen Lösungen, welche den Streuungseffekt vergrößern<sup>23</sup>. Alle drei Verfahren haben zu sehr guten Resultaten geführt.

Die topochemische Bestimmung der Hemicellulosen in der Zellwand ist nicht einfach, da die zur Charakterisierung verwendeten Reagenzien zumeist auch das Lignin beeinflussen. Im allgemeinen wird die Ansicht vertreten, daß die Ver kittung zwischen den Fibrillen und den verschiedenen Zellwandschichten auf die Hemicellulosen zurückzuführen sei. Auf diese Zusammenhänge wird noch zurückzukommen sein. Bei Anwendung von Anfärbungsmethoden mit Farbstoffen zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Zellwand ist Vorsicht geboten. Infolge der verschiedenen Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Zellwandschichten und zum Teil wohl auch infolge ihrer unterschiedlichen Permeabilität und der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffkomponenten können Überschneidungen in der Anfärbung entstehen, welche zu Fehlschlüssen Veranlassung geben können<sup>24</sup>.

Farblose, chemische Reagenzien, welche mit Komponenten der Zellwand spezifische Farbreaktionen geben, gehören unter peinlicher Einhaltung der Reaktionsbedingungen noch zu den zuverlässigsten Aussagen<sup>25</sup>.

### Summative Holzanalyse

Wie schon in den vorangehenden Abschnitten ausgeführt worden ist, bereitet die analytische Trennung des Holzes in seine Komponenten aus mehreren Gründen erhebliche Schwierigkeiten. Einmal sind trotz weitgehender konstitutioneller Aufklärung der einzelnen Zellwandbestandteile spezifische Reaktionsmittel, welche die selektive Herauslösung einer Komponente gestatten, selten; zum zweiten sind Art und Umfang der gegenseitigen Verknüpfung der Zellwandkomponenten noch zu wenig bekannt. So kommt es, daß ein Reaktionsmittel fast stets mehrere Komponenten anspricht. Immerhin ist es auf diese Weise doch möglich geworden, eine gruppenweise Analyse durchzuführen und diese Gruppenergebnisse zu summieren, weshalb auch hier im

Anschluß an den englischen Sprachgebrauch von summativer Analyse gesprochen werden soll. Diese summative Holzanalyse gestattet überraschende Einblicke in den chemischen Aufbau der verschiedenen Holzarten und ihre Bedeutung zum Studium der ecologischen Bedingungen des Wachstums und Zerfalls, der Widerstandsfähigkeit gegen Holzschädlinge, der Einsatzfähigkeit für die chemisch-technologische Holzverwertung steht außer jedem Zweifel.

Es war PAYEN<sup>26</sup>, der durch Delignifizierung des Holzes die Cellulose vor mehr als hundert Jahren isolierte und als solche bezeichnete. SCHULZE<sup>27</sup> differenzierte etwa fünfzig Jahre später zwischen Cellulose und begleitenden Kohlenhydraten, die er *Hemicellulosen* nannte. Weder die von PAYEN noch von SCHULZE angewandten Methoden konnten aber die Zellwandbestandteile in unveränderter Form zugänglich machen. Ausgehend von richtungweisenden Vorversuchen von FREMY und TERREIL<sup>28</sup> und von MÜLLER<sup>29</sup>, schufen CROSS und BEVAN<sup>30</sup> die unter ihren beiden Namen bekanntgewordene Chlor-Alkali- bzw. Chlor-Natriumsulfit-Behandlung, bei welcher das Lignin in eine chlorierte Verbindung übergeht, die in Alkalien löslich ist und so unter weitgehender Schonung des Cellulose-Kohlenhydrat-Anteiles der Zellwand ausgelöst werden kann<sup>31</sup>.

RITTER und seine Mitarbeiter<sup>32</sup> haben die Chlor-Alkali-Methode modifiziert und insbesondere durch Verwendung alkoholischer Alkalilösungen, Pyridin-Alkohol-Mischungen und Monoäthanol-Alkohol-Gemischen in der Extraktionsstufe in ihrer Selektivität verfeinert. Den ligninfreien Kohlenhydratkomplex nannten sie *Holocellulose*. Durch die Addition der gesondert bestimmten Lignin-, Extraktivstoff- und Ascheanteile zur Holocellulose konnten VAN BECKUM und RITTER<sup>33</sup> bei sechs amerikanischen Hölzern 99,6 bis 100,0 % der Holzsubstanz analytisch erfassen.

SCHMIDT und GRAUMANN<sup>34</sup> berichteten erstmalig über die Verwendung von Chlordioxyd zur Delignifizierung; durch wechselnde Behandlung von extrahiertem Holz mit Chlordioxydlösung und Natriumsulfit gewannen sie nach ihrer Meinung die ligninfreie Zellwandsubstanz, die sie «*Skelettsubstanz*» nannten. Ihre Methode haben sie

<sup>26</sup> A. PAYEN, C. R. Acad. Sci. 7, 1052, 1125 (1838), 8, 169 (1839), 9 149 (1839).

<sup>27</sup> E. SCHULZE, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2277 (1891).

<sup>28</sup> E. FREMY und A. TERREIL, C. R. Acad. Sci. 66, 456 (1868).

<sup>29</sup> M. H. MÜLLER in HOFMANN, Ber. Entw. chem. Ind. III, 27 (1877).

<sup>30</sup> E. J. BEVAN und C. F. CROSS, J. Chem. Soc. 30, 666 (1880); dieselben, *Cellulose*, London 1895.

<sup>31</sup> C. G. SCHWALBE, *Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe*, Berlin 1920. M. RENKER, *Über Bestimmungsmethoden der Cellulose*, Berlin 1910.

<sup>32</sup> G. J. RITTER und E. F. KURTH, Ind. Eng. Chem. 25, 1250 (1933); E. F. KURTH und G. J. RITTER, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2720 (1934); W. G. VAN BECKUM und G. J. RITTER, Paper Trade J. 105, No. 18, 127 (1937).

<sup>33</sup> W. G. VAN BECKUM und G. J. RITTER, Paper Trade J. 104, No. 19, 49 (1937).

<sup>34</sup> E. SCHMIDT und E. GRAUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 1860 (1921).

<sup>23</sup> R. C. WILLIAMS und R. W. G. WYCOFF, J. Appl. Physics 17, 23 (1946); W. G. KINSINGER und C. W. HOCK, Ind. Eng. Chem. 40, 1711 (1948).

<sup>24</sup> S. H. CLARKE, Tropical Woods 52, 1 (1937); W. M. HARLOW, Paper Trade J. 112, No. 23, 31 (1941); J. H. GRAFF, Paper Trade J. 109, No. 11, 65 (1939).

<sup>25</sup> G. JAYME und M. HARDERS-STEINHÄUSER, Holzforschung 1, 33 (1947).

später durch Verwendung von Pyridin als Extraktionsmittel verkürzt<sup>35</sup> und vereinfacht. Wenn auch die komplizierte und zu jener Zeit nicht gefahrlose Darstellung des Chlordioxyds und die Tatsache, daß nicht unerhebliche Anteile an Kohlenhydraten bei der Ligninextraktion in Verlust geraten, die Methode an Bedeutung einbüßen ließen, bleiben doch die grundlegenden Erkenntnisse über die Verwendung des Chlordioxyds von großer Bedeutung, was durch die inzwischen zunehmende großtechnische Verwendung des Chlordioxyds in den Bleicheereien der Zellstofffabriken bewiesen wird.

Gegen Ende der dreißiger Jahre brachte die chemische Industrie die Salze der chlorigen Säure auf den Markt. JAYME<sup>36</sup> hat auf ihrer Verwendung eine neue Methode zur Bestimmung der Holocellulose aufgebaut. WISE und Mitarbeiter<sup>37</sup> haben JAYMES Methode modifiziert und der summativen Analyse zahlreiche Hölzer und pflanzliche Faserrohstoffe unterworfen. Durch Extraktion der Holocellulose mit alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration konnte WISE eine Fraktionierung des Hemicelluloseanteils erreichen. Der zurückbleibende Anteil an «Alphacellulose» entsprach gewichtsmäßig sehr nahe der Menge «reiner Cellulose», die er erhielt, wenn er die nach dem Chloritverfahren bereitete Holocellulose einer Behandlung mit 17,5prozentiger Natronlauge unterwarf. Es muß hier eingeschaltet werden, daß der Begriff «Alphacellulose» erstmals von JENTGEN<sup>38</sup> für den gegen 17,5prozentige Natronlauge unter bestimmten Reaktionsbedingungen resistenten Celluloseanteil gebraucht wurde, auf die Arbeitsbedingungen der Rayonindustrie zugeschnitten ist und keine wissenschaftlich exakte Begriffsbestimmung darstellt.

BROWNING und BUBLITZ<sup>39</sup> haben in einer neuesten Studie die Chlorierungsmethode und die Chloritbehandlung einander gegenübergestellt, und sie glauben, daß in einer Kombination beider Methoden die ihnen einzeln anhaftenden Fehlerquellen vermindert werden können, wobei die Chloritbehandlung der Chlor-Monoäthylaminbehandlung vorausgehen hätte.

In Abb. 2 ist eine Übersicht über die Komponenten der extraktfreien Zellwand nach WISE und RATLIFF gegeben<sup>39</sup>. Außer der Chlor-Monoäthylamin-, der Chlordioxyd- und der Chlorit-Methode wurden zahlreiche andere Vorschläge zur Ermittlung der einzelnen Holzkomponenten gemacht. KÜRSCHNER und HOFFER<sup>40</sup> schlugen konzentrierte Salpetersäure in äthylalkoholi-

scher Lösung vor. Diese Methode liefert nach Ansicht anderer Autoren<sup>41</sup> zu niedrige Werte und bringt einen Verlust an Hemicellulosen mit sich. JAYME und SCHORNIG<sup>42</sup> empfehlen eine Nitrierung des zu untersuchenden Materials mit Salpetersäure und Natriumnitrit und Auslösung des Nitrolignins mit einer Mischung von Ätz-

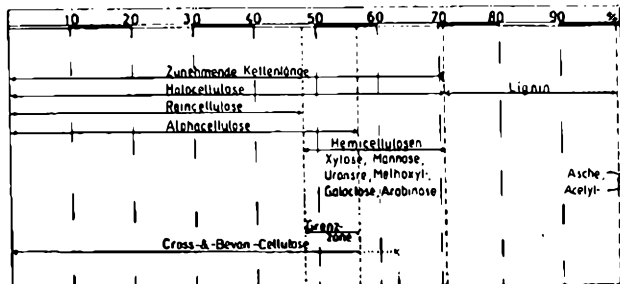


Abb. 2. Übersicht über die Komponenten der extraktfreien Zellwand nach WISE und RATLIFF

natron und Natriumsulfit. WISE und Mitarbeiter<sup>43</sup> verwenden Monoäthylamin für die Delignifizierung, BLOOM und JAHN<sup>44</sup> lassen auf die Monoäthylamin-Behandlung zwei Chlorierungen und eine Sulfitextraktion folgen. NORMAN und JENKINS<sup>45</sup> benutzen Natriumhypochlorit zur Ligninoxidation, wobei Hypochlorit und Natriumsulfit wechselnd hintereinander zur Anwendung kommen. Es scheint so zu sein, daß die Monoäthylamin-Methode an und für sich die schonendste Delignifizierung bedeutet und daß oxydative Behandlung allein (Chlordioxyd, Chlorit, Hypochlorit, Salpetersäure) einen stärkeren Angriff auf den Hemicelluloseanteil ausübt, während die chlorierende Behandlung, wegen der beiläufig auftretenden Salzsäurebildung und der Lösungswärme derselben, Verluste durch Hydrolyse mit sich bringt. Es ist daher durchaus denkbar, daß das anoxydierte Lignin sich leichter chlorieren läßt, was mit gewissen Ergebnissen der Zellstoffbleiche in Übereinstimmung steht<sup>46</sup>.

Zum Abschluß dieser kurzen Übersicht über die Aufgaben, Methoden und Ergebnisse der summativen Holzanalyse seien noch einige Holzanalysen von WISE und RATLIFF<sup>37, 39</sup> mitgeteilt. Die Unterschiedlichkeit in der Zusammensetzung der Nadelhölzer untereinander und zwischen den Nadelhölzern und den Laubhölzern ist offensichtlich. Zu beachten bleibt insbesondere der niedrigere Alphacellulosegehalt und Ligningehalt und der höhere Anteil an Hemicellulosen bei den Laubhölzern. Welche Folgerungen sich hieraus für die technologische Verwendung der Hölzer ergeben, muß einer anderen Darstellung vorbehalten bleiben.

<sup>35</sup> E. SCHMIDT, Y. C. TANG und W. JANDEBEUR, *Cellulosechem.* 12, 201 (1931); Y. C. TANG und H. J. WANG, *ibid.* 16, 57 (1935), 17, 21 (1936).

<sup>36</sup> G. JAYME, *Cellulosechem.* 20, 43 (1942).

<sup>37</sup> L. E. WISE, M. MURPHY und A. A. D'ADDIECO, *Paper Trade J.* 122, No. 2, 35 (1946); L. E. WISE und E. K. RATLIFF, *Anal. Chem.* 19, 459 (1947).

<sup>38</sup> H. JENTGEN, *Kunststoffe* 1, 165 (1911).

<sup>39</sup> B. L. BROWNING und L. O. BUBLITZ, *Tappi* 36, 452 (1953).

<sup>40</sup> Vgl. auch *Holzforsch.* 2, 83 (1948).

<sup>41</sup> K. KÜRSCHNER und H. A. HOFFER, *Techn. Chem. Pap. Zellst. Fabr.* 26, 125 (1929).

<sup>41</sup> H. F. LEWIS und E. R. LAUGHLIN, *Paper Trade J.* 93, No. 22, 43 (1931).

<sup>42</sup> G. JAYME und P. SCHORNIG, *Papierfabr.* 36, 235 (1938).

<sup>43</sup> L. E. WISE, F. C. PETERSON und W. M. HARLOW, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 11, 18 (1939).

<sup>44</sup> P. BLOOM und E. C. JAHN, *Techn. Assoc. Pap.* 24, 127 (1941).

<sup>45</sup> A. G. NORMAN und S. H. JENKINS, *Biochem. J.* 27, 818 (1933).

<sup>46</sup> H. WENZL, *Holzforsch.* 1, 48 (1947).

Tab. 1

Analyse von extraktfreien und absolut trockenen Holzproben (nach L. E. WISE und E. K. RATLIFF)

	Douglas-Tanne	Hemlock-Tanne	Weihrauchkiefer	Schwarzfichte	Amerikanische Zeder	Roteiche
Asche . . . . .	0,29	0,49	0,28	0,36	0,27	0,16
Acetyl* . . . . .	0,61	1,21	1,10	1,12	0,53	3,30
Lignin . . . . .	28,40	30,40	29,50	28,00	32,50	25,20
Hemicellulose . . . . .	14,10	15,50	15,30	17,40	14,65	23,30
Alphacellulose . . . . .	57,20	51,60	55,00	51,50	52,70	45,70
Total . . . . .	100,60	99,20	101,18	98,38	100,65	97,66

\* Acetylgruppen bilden bei der Hydrolyse flüchtige, organische Säuren. Es wurden aus extrahiertem Holz nur Ameisensäure und Essigsäure erhalten. Die Bestimmung der Acetylgruppen erfolgte nach der Methode von FREUDENBERG und Mitarbeitern<sup>17</sup>.

### Die Cellulose

Als Hauptbestandteil der Zellwand und in ihrer überragenden technologischen Bedeutung verdient die Cellulose unser besonderes Interesse. TOLLENS<sup>48</sup> charakterisiert die Cellulose mit der Summenformel  $(C_6H_{10}O_5)_n$  als gegen verdünnte Alkalien und Säuren resistenten Bestandteil der Zellwand, bei welchem eine größere Anzahl von Glucoseeinheiten zu einer Kette zusammengetreten sind, deren Enden sich zu einem Ring schließen. BOESEKEN<sup>49</sup> nimmt im Gegensatz hierzu offene Ketten an. FRANCHIMONT<sup>50</sup> hatte bei der Acetolyse von Cellulose ein Acetylprodukt erhalten, das später als Cellobiose identifiziert werden konnte. Wie FREUDENBERG<sup>51</sup> und KARRER und WIDMER<sup>52</sup> zeigen konnten, gehen bei der Acetolyse erhebliche Anteile verloren. Aber auch theoretisch kann nur eine Ausbeute von 67 % erwartet werden, was nach FREUDENBERG<sup>53</sup> eine kontinuierliche Cellobiosekette zwar nicht beweist, aber ebenso auch nicht ausschließt.

Die Methylierung der Cellulose brachte weitere Anhaltspunkte zur konstitutionellen Aufklärung, indem es gelang, gute Ausbeuten an 2,3,6-Trimethylglucose zu

erhalten<sup>54</sup>. Die Glucosereste im Cellulosemolekül konnten daher nur in 4- und 5-Stellung als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucoside verknüpft sein. Von besonderer Bedeutung war HAWORTH'S<sup>55</sup> Feststellung, daß die Zucker normalerweise in Form von Pyranoseringen auftreten, wodurch es wahrscheinlich wurde, daß die Glucoseeinheiten in der Cellulose durch 1,4-Brücken verbunden sind. Die Konstitution der Cellobiose wurde durch HAWORTH und Mitarbeiter<sup>56</sup> endgültig durch Hydrolyse des Cellobioseacetats zu 2,3,6-Trimethyl- und 2,3,4,6-Tetramethylglucose und durch Oxydation zur Cellobionsäure, deren Methylierung und nachfolgende Hydrolyse zu 2,3,4,6-Tetramethylglucose und dem  $\gamma$ -Lacton der 2,3,5,6-Tetramethylglucosäure aufgeklärt. Bei der Acetolyse wurden überdies Cellotriose<sup>57</sup> und eine Cellotetraose<sup>58</sup> isoliert. Beim acetylytischen Abbau der Cellulose entstehen also acetylierte Oligosaccharide und DICKEY und WOLFROM<sup>60</sup> konnten durch chromatographische Analyse Cellobiose, -triose, -tetraose, -pentaose und -hexaose in kristallisiertem Zustande nachweisen.

Die Frage nach der Anzahl der Glucose- oder Cellobioseeinheiten innerhalb des Cellulosemoleküls hat umfangreiche Bearbeitung gefunden. Hierher gehören zu-

<sup>47</sup> K. FREUDENBERG und M. HARDER, Liebigs Ann. Chem. 433, 230 (1923); K. FREUDENBERG und E. WEBER, Z. angew. Chem. 30, 280 (1925); K. FREUDENBERG und K. SOFF, Liebigs Ann. Chem. 494, 68 (1932).

<sup>48</sup> B. TOLLENS, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1914.

<sup>49</sup> J. BOESEKEN, J. C. BERG und A. H. KERSTJENS, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 35, 320 (1915).

<sup>50</sup> A. P. N. FRANCHIMONT, Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 1941 (1879).

<sup>51</sup> K. FREUDENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 767 (1921).

<sup>52</sup> P. KARRER und F. WIDMER, Helv. Chim. Acta 4, 174 (1921).

<sup>53</sup> K. FREUDENBERG, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.

<sup>54</sup> W. S. DENHAM und H. WOODHOUSE, J. Chem. Soc. 103, 1735 (1913), 105, 2357, (1914), 111, 244 (1917), 119, 81 (1921); W. N. HAWORTH und C. G. LEITCH, J. Chem. Soc. 113, 191 (1918); J. C. IRVINE und E. I. HIRST, J. Chem. Soc. 123, 529 (1923).

<sup>55</sup> W. N. HAWORTH, Nature 116, 430 (1925).

<sup>56</sup> W. N. HAWORTH, W. CHAPLTON und S. PEAT, J. Chem. Soc. 89 (1926); W. N. HAWORTH und H. MACHEMER, J. Chem. Soc. 2372 (1932).

<sup>57</sup> G. BERTRAND und S. BENOIST, C. R. Acad. Sci. 176, 1583 (1923).

<sup>58</sup> K. FREUDENBERG, K. FRIEDRICH und J. BAUMANN, Liebigs Ann. Chem. 494, 41 (1932).

<sup>60</sup> E. E. DICKEY und M. L. WOLFROM, J. Amer. Chem. Soc. 71, 825 (1949).

nächst die Versuche, welche sich mit der Bestimmung der *Endgruppen* befassen, wobei sowohl Aldehydgruppen<sup>60</sup> als auch Carboxylgruppen<sup>61</sup> angenommen wurden. In diesem Zusammenhang verdient eine neuere Veröffentlichung von VAN DER WYK und STUDER<sup>62</sup> besonderes Interesse. Auf der Theorie der Donnan-Gleichgewichte fußend, weisen diese Autoren nach, daß der saure Charakter der Cellulose nicht auf die Anwesenheit von Karboxylgruppen, sondern auf die Anhäufung von Hydroxylgruppen zurückzuführen sei. Auch die Ergebnisse der totalen Methylierung und der nachfolgenden Hydrolyse nach IRVINE und HIRST<sup>63</sup>, welche nur sehr geringe Mengen oder überhaupt keine Tetramethylglucose ergaben, sprechen dafür, daß das Molekulargewicht der Cellulose sehr groß sein muß.

Für den *kettenförmigen Aufbau* des Cellulosemoleküls aus Glucose oder Cellobioseeinheiten sprechen außer der Isolierung und Identifizierung von Oligosacchariden bei der Hydrolyse der Cellulose, die Entwicklung der optischen Drehung von den Biosen bis zur Cellulose, die Untersuchungen von FREUDENBERG und Mitarbeitern<sup>63</sup> und von KUHN<sup>64</sup> über die Kinetik der Cellulosehydrolyse mit Schwefelsäure und die Arbeiten von STAUDINGER und Mitarbeitern<sup>65</sup> über die Darstellung von polymerhomologen Reihen von Celluloseverbindungen. Dabei hat die Frage der seitlichen Verknüpfung der langen, parallelgelagerten Cellulosemakromoleküle<sup>66</sup> und die Möglichkeit von Vernetzungen, wie sie z. B. bei Proteinen von FREY-WYSSLING<sup>67</sup> nachgewiesen worden sind, eine große Bedeutung. Vernetzung würde die Bestimmung der Durchschnittslänge von Celluloseketten durch Endgruppenbestimmung unmöglich machen. Daß Querverbindungen benachbarter Ketten möglich sind, geht schon aus dem Einfluß der Formaldehydbehandlung von Rayonfasern hervor<sup>68</sup>; schon ein Methylengehalt von 1–2 % genügt, um die Eigenschaften der Fasern völlig zu verändern. Eine andere Art der seit-

lichen Verknüpfung besteht in der Veresterung mit zweibasischen Säuren<sup>69</sup>.

C. v. NÄGELI<sup>70</sup> beobachtete unter dem Mikroskop die optische Anisotropie der pflanzlichen Zellwand, und er führte diese auf die Anwesenheit von submikroskopischen, anisotropen Teilchen zurück, die er *Mizellen* nannte. Seine Vorstellungen, die in die Literatur als Mizellartheorie eingegangen sind, wurden von AMBRONN<sup>71</sup> gestützt. SCHERRER<sup>72</sup> und später HERZOG und JANCKE<sup>73</sup> bestätigten den zumindest teilweisen kristallinen Aufbau der Cellulosefasern durch röntgenspektrographische Untersuchungen. Diese Methode des Studiums des submikroskopischen Aufbaues organischer Substanzen durch Röntgendiagramme erfuhr in den folgenden Jahren eine geradezu stürmische Entwicklung<sup>74</sup>, und SPONSLER und DORÉ konnten auf Grund solcher Untersuchungen den Durchmesser des Hexosemoleküls von HAWORTH zu 5,13 Å berechnen<sup>75</sup>. Das Interferenzgitter entsprach der von HAWORTH aufgestellten Pyranoseformel. Die Untersuchung von Cellulosefasern ergab eine periodische Struktur mit einem Periodenabstand von 10,25 Å in der Länge der Faserachse; diese Distanz ist aber nichts anderes als die Länge einer Zelleneinheit und entspricht genau der Länge von zwei Glucoseeinheiten. Damit wird die auf rein chemischer Basis gewonnene Erkenntnis, daß die Cellulose aus Cellobioseeinheiten besteht, bestätigt. MEYER und MARK<sup>76</sup> konnten schließlich zeigen, daß die periodische Wiederholung der Cellobioseeinheiten durch Annahme einer schraubenförmigen, diagonalen Verdrehung erklärt werden kann, dergestalt, daß die zwei Glucosegruppen innerhalb einer Cellobioseeinheit um einen Winkel von 180° gedreht sind. Die Anordnung der Ketten in der elementaren Zelle nativer Cellulose ist in Abb. 3 nach MEYER und MISCH<sup>77</sup> dargestellt. Die Dimensionen dieser monoklinen Zelle sind:  $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3 \text{ \AA}$  (Faserperiode),  $c = 7,9 \text{ \AA}$  und  $\beta = 84^\circ$ . Es gibt aufwärts und abwärts gerichtete Ketten. Nach MARK<sup>78</sup> werden die Ketten in der  $ab$ -Ebene nicht nur durch polare Kräfte zwischen den OH-Gruppen, sondern auch durch H-Brücken zusammengehalten. Längs der  $b$ -Achse sind die stärksten Kräfte wirksam, längs der  $a$ -Achse wirken Wasserstoffbrückenschwächer,

<sup>60</sup> M. BERGMANN und H. MACHEMER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 316, 2304 (1930); E. SCHMIDT, K. MEINEL, W. JANDEDEUR und W. SIMSON, Cellulosechem. 13, 129 (1932); E. SCHMIDT, R. SCHNEGG und M. HECKER, Naturwiss. 21, 206 (1932).

<sup>61</sup> E. HUSEMANN und O. H. WEBER, J. prakt. Chem. 159, 334 (1941); O. H. WEBER, J. prakt. Chem. 158, 33 (1941); E. HEYMANN und G. RABINOV, J. phys. Chem. 45, 1152, 1167 (1941).

<sup>62</sup> A. J. A. VAN DER WYK und M. STUDER, Helv. Chim. Acta 32, 1698 (1949).

<sup>63</sup> K. FREUDENBERG, Papierfabr. 35, 247 (1937); derselbe und G. BLONQVIST, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 2070 (1935); derselbe und Mitarbeiter, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1510 (1930); derselbe, Trans. Faraday Soc. 32, 74 (1936).

<sup>64</sup> W. KUHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1503 (1930); derselbe, Z. phys. Chem. A 159, 368 (1932).

<sup>65</sup> H. STAUDINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 3019 (1928); H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 3132 (1930); derselbe und H. EILERS, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 164 (1935); derselbe und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937); derselbe und E. HUSEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1451 (1937); H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.

<sup>66</sup> K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, Leipzig 1930.

<sup>67</sup> A. FREY-WYSSLING, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate, Berlin 1938.

<sup>68</sup> E. HEUSER, Paper Trade J. 122, No. 3, 43 (1946); Tappi 35, 481 (1952).

<sup>69</sup> C. J. MAHN und C. R. FORDYCE, Ind. Eng. Chem. 32, 407 (1940).

<sup>70</sup> C. v. NÄGELI und S. SCHWENDENER, Das Mikroskop, 2. Auflage, Leipzig 1877.

<sup>71</sup> H. AMBRONN, Ber. Verh. K. Sächs. Ges. Wiss. 63, 249 (1911); derselbe, Koll.-Z. 21, 185 (1917).

<sup>72</sup> In R. ZSIGMONDI, Kolloidchemie, I, S. 78 ff., Leipzig 1920.

<sup>73</sup> R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 2162 (1920); Z. Physik 3, 196 (1920).

<sup>74</sup> W. H. BRAGG, Proc. Physic. Soc. 35, 167 (1923).

<sup>75</sup> O. L. SPONSLER und W. H. DORÉ, Colloid Sympos. Monogr. 4, 174 (1926); dieselben, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1950 (1928); O. L. SPONSLER, J. Gen. Physiol. 9, 221 (1925); derselbe, Ind. Eng. Chem. 20, 1060 (1928); derselbe, Plant Physiol. 4, 329 (1930); derselbe, Techn. Chem. Pap. Zellst. Fabr. 28, 20 (1931); derselbe, Cellulosechem. 11, 185 (1930).

<sup>76</sup> K. H. MEYER und H. MARK, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 593 (1928).

<sup>77</sup> K. H. MEYER und L. MISCH, Helv. Chim. Acta 20, 232 (1937).

<sup>78</sup> H. MARK, Chem. Rev. 26, 169 (1940).

aber immerhin den intermolekularen Zusammenhang stark festigend, längs der *c*-Achse sind nur die Anziehungskräfte der OH-Dipole und das ständige elektrische Moment der C-O-C-Gruppen wirksam.

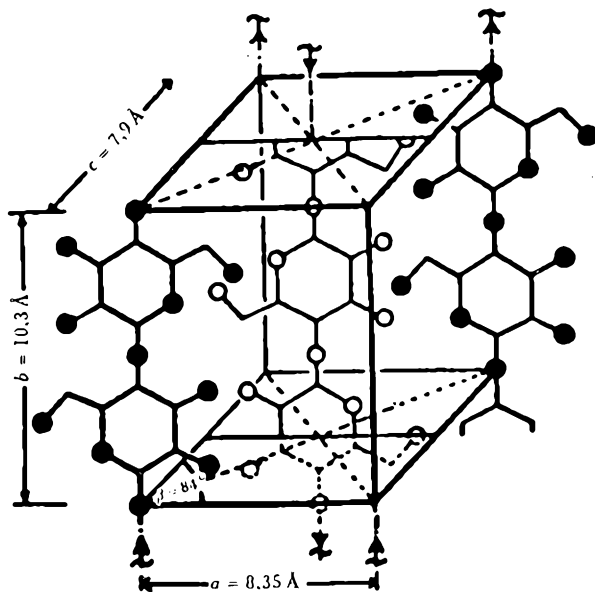


Abb. 3. Anordnung der Ketten in der elementaren Zelle nativer Cellulose nach MEYER und MIRSCH

Cellulose kommt in mehr als einer kristallinen Modifikation vor. Wird native Cellulose in ein Derivat und dieses in Cellulose zurückverwandelt, so erhält man das Diagramm der «regenerierten» Cellulose, nicht ganz zutreffend auch als «Hydratcellulose» bezeichnet<sup>79,80</sup>.

Die außerordentlich hohe Viskosität der Celluloselösungen hat die Frage aufgeworfen, in welchem Zustand die Cellulose und ihre Derivate in Lösungen bzw. in fester Form vorliegen. R. O. HERZOG und später MEYER und MARK haben angenommen, daß die Hauptvalenzketten aus 30–50 Glucoseeinheiten bestehen und daß zumeist vierzig bis sechzig solcher Ketten ein Mizell bilden. STAUDINGER<sup>80</sup> vertritt die Ansicht, daß die hohe Viskosität der Celluloselösungen nur durch eine außerordentliche Größe des Moleküls zu erklären sei, indem sich in Lösung Fadenmoleküle voneinander trennen, die Mizellen sich also in Makromoleküle auflösen, wobei diese leicht abgebaut werden und Cellulosen von verschiedenstem Molekulargewicht gebildet werden können. Auf die theoretische und physikalische Beweisführung des Verhaltens von Makromolekülen in Lösung, die viskosimetrischen Gesetzmäßigkeiten solcher Lösungen und die Zusammenhänge zwischen Viskosität, Molekülgröße und Polymerisationsgrad kann hier nicht eingegangen werden. Es sei jedoch hervorgehoben, daß STAUDINGER auf den Ergebnissen seiner umfangreichen Studien über den Aufbau von polymer-einheitlichen Polyoxymethylenen seine makromolekulare Chemie aufgebaut hat,

<sup>79</sup> R. K. ANDRESS, Z. physik. Chem. B2, 380 (1929), ferner<sup>80</sup>.

<sup>80</sup> H. STAUDINGER, Zellstoff-Faser 33, 153 (1936); derselbe und K. FEUERSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 526, 72 (1936).

welche für die gesamte Kunstfaser- und Kunststoffindustrie ungemein befruchtend gewesen ist<sup>81</sup>.

Werden aus einer Lösung die Fadenmoleküle ausgeschieden, so lagern sie sich wieder zu Bündeln zusammen. Dabei können amorphe oder kristalline Stoffe entstehen. Während im ersten Falle die Moleküle unregelmäßig gelagert sind, sind sie im zweiten Falle gittermäßig geordnet. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß ein Makromolekülgitter entsteht, das im Gegensatz zu einem normalen Molekülgitter keine Basisflächen besitzt<sup>82</sup>. Es ist nun vor allem das Verdienst von A. FREY-WYSSLING<sup>83</sup>, unsere Kenntnis über den Bau der festen Cellulose gefördert zu haben. Darnach durchziehen die Fadenmoleküle die Faser parallel zur optischen Achse des Stäbchenmischkörpers, der von der Cellulosesubstanz und dem Intermizellarsystem gebildet wird.

Abb. 4 gibt eine bildliche Darstellung der Auffassungen von FREY-WYSSLING. Die Mischkörperachse verläuft im allgemeinen schraubenförmig und die Kettenmoleküle treten in gewissen Abständen zu geordneten Kristallbereichen zusammen, die in der Abbildung durch punktierte Umrandungen gekennzeichnet sind; sie entsprechen den Mizellen von v. NÄGELI, sind jedoch mit Fadenmolekülen verwachsen und besitzen somit keine Individualität. Die Gebiete des Kristallgitters, die Moleküle aufweisen, enthalten Inhomogenitäten. Durch Verschiebung der Längsperioden der Fadenmoleküle treten Gitterfehler auf, längs verlaufende Fehlstellen, die im biologischen Sprachgebrauch als Intermizellar-

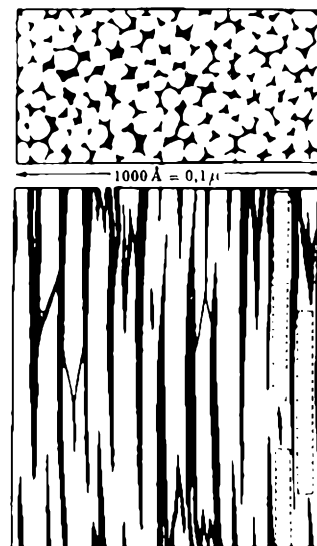


Abb. 4. Submikroskopischer Bau von Bastfasern nach FREY-WYSSLING. Oben: Querschnitt; unten: Längsschnitt; schwarz: Intermizellarräume

<sup>81</sup> H. STAUDINGER, Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Berlin 1932; derselbe, Organische Kolloidchemie, Berlin 1940.

<sup>82</sup> H. STAUDINGER und R. SIGNER, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A 70, 193 (1929).

<sup>83</sup> A. FREY-WYSSLING, Protoplasma 25, 261 (1936); ebenda 27, 372 (1937); ebenda 27, 533 (1937); derselbe, Papierfabr. 36, 212 (1938).

räume bezeichnet werden. Man kommt auf diese Weise, ausgehend vom STAUDINGERSchen Makromolekülgitter, zu dem in der Abbildung dargestellten Schema, das in gleicher Weise den Erscheinungen der Stäbchendoppelbrechung, dem Stäbchendichroismus und der Quellungsanisotropie gerecht wird<sup>84</sup>.

FREY-WYSSLING<sup>85</sup> postuliert, daß im Hinblick auf die Struktur von Gelen, Fasern und ähnlichen Objekten nur von einem *mizellaren System* gesprochen werden kann und nicht von individuellen Mizellen. Dieses mizellare System stellt ein disperses System dar, das aus zwei Komponenten besteht, der Netzwerkstruktur und dem Hohlraumssystem, welche sich gegenseitig durchdringen. Eine Phase wird durch die Cellulosesubstanz dargestellt, die andere durch Gas oder Flüssigkeit im Hohlraumssystem; das letztere kann auch mit einer festen Substanz angefüllt sein. Bei der Struktur von Gelen müsse bedacht werden, daß eine Komponente aus einem Netzwerk von einzelnen Kettenmolekülen besteht, die sich an gewissen Stellen berühren. Je mehr sich die Ketten innerhalb des Zellrahmens parallel lagern können, um so leichter bilden sich kristalline Bereiche. Es gibt somit einphasige und zweiphasige mizellare Systeme, deren physikalische Eigenschaften von Fall zu Fall verschieden sind. Die Bezeichnung «die Mizelle» ist von der Kolloidchemie für kinetisch unabhängige Teilchen in kolloiden Lösungen übernommen worden. Sie umfaßt alle Arten von kolloiden Partikeln, ob sie nun kristalliner Natur sind oder nicht. Nach STAUDINGER<sup>81</sup> sind in stark verdünnten Lösungen freie Kettenmoleküle vorhanden, von ihm als Sol-Lösungen bezeichnet, die aber in konzentrierteren Lösungen zu Assoziationen neigen können (Gel-Lösungen), welche wiederum den Mizellen der Kolloidchemie entsprechen würden.

Die Frage nach der Größenordnung der Intermizellarräume in der Faser ist von FREY-WYSSLING<sup>85</sup> durch Einlagerung von Edelmetallkristallen beantwortet worden, welche einen Durchmesser von über 100 Å ergaben. Im übrigen ist FREY-WYSSLING der Ansicht, daß die native Faser heterokapillar gebaut sein müsse. Die Größe der Kristallite wurde von HENGSTENBERG und MARK<sup>86</sup> mit 600 Å Länge und 50–60 Å Breite angegeben; spätere Untersuchungen ergaben Längen von 1500 Å<sup>87</sup>. SVEDBERG und Mitarbeiter<sup>88</sup> konnten das Mizell selbst erfassen. Durch partielle Hydrolyse und Dispergierung mit Ultraschall konnten elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen den fibrillären und teilweise kristallinen Aufbau der Cellulose bestätigen. Wäßrige, kolloidale Lösungen von Cellulose enthielten stäbchenförmige Teilchen von 500 Å Länge und 50–100 Å Breite und lieferten scharfe Elektroneninterferenzen, und es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um den kristallinen Anteil der Cellulosefibrillen handelt, der auf Grund röntgenographischer Untersuchungen als Mizell in der Faser bezeichnet worden ist. In regenerierten Fasern sind die Kristallite kleiner und weniger geordnet als in natürlichen Fasern.

<sup>84</sup> Vgl. hierzu auch H. MARK, J. Physic. Chem. 44, 764 (1940); O. KRATKY, Naturwiss. 26, 94 (1938); derselbe, Silk & Rayon 13, 571 (1939); O. KRATKY und H. MARK, Z. Physik. Chem. B 36, 129 (1937).

<sup>85</sup> A. FREY-WYSSLING, *Submikroskopische Morphologie*, Berlin 1938.

<sup>86</sup> J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. allg. 69, 271 (1928).

<sup>87</sup> K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 266 (1937).

<sup>88</sup> T. SVEDBERG, Svensk Papperstidn. 52, 157 (1949).

Anfang der vierziger Jahre wurde die *Elektronenmikroskopie* mehr und mehr zur Aufklärung des fibrillären Aufbaues der natürlichen Fasern herangezogen<sup>89</sup>. MÜHLETHALER und Mitarbeiter<sup>90</sup> behandelten Ramie-, Hanf- und Baumwollfasern mit Ultraschallwellen und erhielten feine, fadenförmige Fibrillen, mutmaßlich Bündel von wenigen Mizellen. RÁNDY und RIBI<sup>91</sup> konnten Reihen von Mizellen feststellen. HOCK<sup>92</sup> erhielt aus naßvermahlenden Fasern Bruchstücke mit einer mittleren Breite von einigen hundert Ångström. Auch durch bakteriellen Abbau erhaltene Cellulosefilme sind elektronenoptisch untersucht worden und bestätigten den fibrillären Aufbau der Cellulose<sup>93, 22, 23</sup>.

#### Reaktionsfähigkeit und Reaktionsmechanismus der Cellulose

Die Frage nach der Reaktionsfähigkeit der Cellulose<sup>84</sup> ist mit der Frage nach dem Verteilungsverhältnis zwischen kristallinem und amorphem Material eng verbunden. Hierfür stehen zwei verschiedene Gruppen von Methoden zur Aufklärung zur Verfügung. Die *chemischen Methoden* bestehen z. B. aus Reaktionen, welche die Umsetzungen der Hydroxylgruppen der Cellulose zum Gegenstand haben. So kann das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen der Cellulose durch ein Reagens, welches nicht in die geordneten Bereiche der Faser einzudringen vermag, ausgetauscht werden. Das Verhältnis zwischen den umgewandelten und den intakt gebliebenen Hydroxylgruppen ist dann ein Maßstab für den Anteil an reaktionsfähigem Material. Eine andere Methode besteht darin, daß man eine hydrolytische oder oxydative Reaktion in ihrem zeitlichen Ablauf genau verfolgt; zumeist ergibt sich ein anfänglich rascher Reaktionsablauf, der sich dann später verlangsamt und konstant wird. Nimmt man an, daß von der Reaktion zunächst die außerhalb der Kristallite gelagerten Ketten erfaßt werden, weil diese der Reaktion leichter «zugänglich» sind, so kann man aus dem Verlauf der Umsetzungszeitkurve im zweiten Teil der Reaktion durch Extrapolieren den Anteil an intramizellarem Material ermitteln.

Die Umwandlung der zugänglichen Hydroxylgruppen wurde von REEVES und THOMPSON<sup>95</sup> mit Diazomethan an feuchter Baumwollfaser studiert. Sie fanden am trockenen Material nur 0,4 %, am feuchten Material bis zu 9,5 % und am feuchten und merzerisierten Material bis zu 23,3 % «zugängliches» Material. Die Reaktion schreitet also offensichtlich nur in dem Maße

<sup>89</sup> Vgl. R. SEARS in OTTS *Cellulose*, S. 316–20 (1943).

<sup>90</sup> K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER, *Experientia* 2, 105 (1946).

<sup>91</sup> B. G. RÁNDY und E. RIBI, *Experientia* 6, 12 (1950); *Tappi* 35, 53 (1952).

<sup>92</sup> C. W. HOCK, *Textile Res. J.* 20, 141 (1950).

<sup>93</sup> E. FRANZ und E. SCHIEROLD, *J. makromol. Chem.* 1, 3, (1943); A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, *J. Polymer Sci.* 1, 172 (1946); A. FREY-WYSSLING, K. MÜHLETHALER und R. W. WYCKHOFF, *Experientia* 4, 475 (1948).

<sup>94</sup> T. TIMELL, *Studies on Cellulose Reactions*, Stockholm 1950.

<sup>95</sup> R. E. REEVES und H. J. THOMPSON, *Contr. Boyce Thompson Inst.* 11, 55 (1939).

fort, als durch Quellung die Kapillaren und Poren des amorphen Bereiches geöffnet werden<sup>96</sup>.

PURVES und Mitarbeiter<sup>97</sup> behandelten Cellulose mit Thalliumäthylat in ätherischer Lösung, wobei Äther mit verschiedenem Molekulargewicht verschiedene Zugänglichkeitswerte ergaben. Diese Werte gegen das Molarvolumen des Äthers aufgetragen, ergaben eine lineare Funktion, aus welcher das Nullmolarvolumen extrapoliert werden konnte. Diese Zahl wurde als derjenige Anteil der Cellulosefaser definiert, welcher für eine Flüssigkeit vom Molarvolumen Null ohne Quellungseigenschaften gegenüber Cellulose und ohne Eindringungsvermögen in die kristallinen Bereiche zugänglich ist. Merzerisierte Baumwoll-Linters enthielten 27 % zugängliches Material.

NICKERSON<sup>98</sup> verwendete eine Hydrolyse-Oxydationsmethode durch Kochen von Cellulosematerial mit 2,4-n Salzsäure in Gegenwart von 0,6-n Ferrichlorid. Der hydrolysierte Celluloseanteil wurde aus der gebildeten Menge Glucose und dieser aus der durch Oxydation gebildeten CO<sub>2</sub>-Menge berechnet. Aus der Hydrolyse-Zeit-Kurve wurde unter Verwendung einiger Korrekturfaktoren der Hydrolysegrad zum Zeitpunkt Null extrapoliert und dieser als Maß für den anwesenden Anteil an amorphem Material verwendet. Die Methode geht offensichtlich von einer Reihe von Voraussetzungen und Annahmen aus, die reaktionskinetisch nicht einwandfrei belegt werden können. Die stärksten Bedenken gegen diese hydrolytischen und oxydativen Methoden resultieren aber aus der zuerst von MARK und Mitarbeitern<sup>99</sup> gemachten Feststellung, daß während der Hydrolyse Rekrystallisation stattfinden kann.

Aufbauend auf einer Beobachtung von MALAPRADE<sup>100</sup> über die Umsetzung von Perjodsäure mit Glykolgruppen und auf den Erfahrungen mit dieser Methode in der Kohlenhydratchemie, studierten HUDSON und JACKSON<sup>101</sup> diese Methode an der Cellulose<sup>102</sup>. Nach TIMELL<sup>91</sup> besteht jedoch kein Zweifel, daß auch diese Methode zu Rekrystallisationen führt und daher keine absoluten Werte für die Reaktionsfähigkeit von Cellulosematerial liefert, ohne daß hierdurch ihr Wert für orientierende Untersuchungen vermindert wird.

Die Umsetzung von Cellulose mit flüssigem Ammoniak wurde von BERNARDY<sup>103</sup> entdeckt. Es bildet sich eine Ammoniak-Cellulose, die, wie SCHERER und HUSSEY<sup>104</sup> zeigen konnten, ihre Hydroxylwasserstoffe gegen Natrium auszutauschen vermag. TIMELL<sup>91</sup> hat diese Methode studiert und fand eine sehr gute Übereinstimmung mit der Sorptionsmethode für schweres Wasser, die später erwähnt werden wird.

Die physikalischen Methoden basieren entweder auf der Auswertung der diffusen Zone von Röntgendiagrammen auf photometrischem Wege<sup>105</sup>, oder auf kalorimetrischen Messungen über die Sorption von Wasser durch Cellulose<sup>106</sup>. Darnach erfolgt die Feuchtigkeitssorption der

Cellulose in drei Stufen: selektive Sorption von Wassermolekülen in den amorphen Bereichen unter Bildung von Cellulosehydrat I (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>- $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>O), hierauf Bildung von Cellulosehydrat II (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-1 $\frac{1}{3}$  oder 1 $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>O). Bei Cellulose II kann im Gegensatz zu Cellulose I auch Sorption in das Kristallgitter stattfinden, wobei Cellulosehydrat I entsteht<sup>79,90</sup>.

Eine elegante Methode verwendet schweres Wasser (Deuteriumoxyd) zur Ermittlung des Sorptionsverlaufes<sup>107</sup>.

Generell ist zu sagen, daß die Cellulose als dreiwertiger Alkohol mit einer primären und zwei sekundären Hydroxylgruppe je Glucoseeinheit reagiert. Läßt man Reaktionen, welche eine Zerstörung der Kettenstruktur des Moleküls bewirken, außer Betracht, so können die Hydroxylgruppen verestert und veräthert werden (Nitrierung, Acetylierung, Xanthierung; Alkylierung, Benzoylierung), sie können durch andere Gruppen ersetzt werden (NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, Halogen), der Hydroxylwasserstoff kann gegen Natrium ausgetauscht werden, durch Oxydation können Aldehyd- und Carboxylgruppen gebildet werden. Endlich können Additionsverbindungen mit Säuren, Basen und Salzen entstehen. Einige dieser Reaktionen sind bereits erwähnt und anhand von Beispielen besprochen worden.

Die Zurückführung des Reaktionsmechanismus auf die einfache Formel eines dreiwertigen Alkohols wird nun freilich nur den Anschauungen über die Gattung der Reaktionen gerecht, und sie sagt nichts aus über die Art und Weise, in welcher diese Reaktionen an einer hochpolymeren, faserbildenden Substanz, wie Cellulose, verlaufen. Hier wäre zu unterscheiden zwischen reinen Oberflächenreaktionen, wobei infolge des Nichtauftretens jeglicher Art von Quellung die Kapillaren, Poren und Gefügebruchstellen dem Reaktionsmittel unzugänglich bleiben (vgl. z. B.<sup>95,97</sup>), und den mit Quellungsvorgängen verbundenen, makro- bzw. mikroheterogenen Reaktionen. Zeigen primäre und sekundäre Zellwand verschiedene Permeabilität für das Reaktionsmittel und verschiedene Quellung, so kommt es vornehmlich zu makroheterogenen Reaktionen; gleichmäßige Quellung der primären und der sekundären Zellwand führen zu mikroheterogenen Reaktionen. Hierbei wird je nach der Art der Quellung von verschiedenen Autoren zwischen mizellar-heterogenen und permutoiden Reaktionen unterschieden. Wo OSTWALD schlug demgegenüber vor, anstelle von permutoider Quellung von gitterändernder und anstelle von intermizellarer Quellung von gitterindifferenter Quellung zu sprechen. Intramizellare Quellung würde dann eine gittererweiternde Quellung darstellen.

Die intermizellare Reaktion erstreckt sich auf die amorphen Bereiche und die Oberflächen der Kristallite, die intramizellare Reaktion ergreift die Kristallite selbst.

<sup>96</sup> Vgl. hierzu: P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of Cellulose fibers* Amsterdam 1949.

<sup>97</sup> A. G. ASSOF, R. H. HAAS und C. B. PURVES, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 59 (1944); C. A. HARRIS und C. B. PURVES, *Paper Trade J.* 110, No. 6, 29 (1940).

<sup>98</sup> R. F. NICKERSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15, 423 (1941).

<sup>99</sup> V. J. BRENNER, J. FRILETTE und H. MARK, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 877 (1948).

<sup>100</sup> L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 43, 683 (1928).

<sup>101</sup> C. S. HUDSON und E. L. JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 378 (1936), 59, 944, 2049 (1937), 60, 989 (1938).

<sup>102</sup> G. JAYME, M. SÄTRE und S. MAHIS, *Naturwiss.* 29, 768 (1941); G. GOLDFINGER, H. MARK und S. SIGGIA, *Ind. Eng. Chem.* 35, 1083 (1943).

<sup>103</sup> G. BERNARDY, *Angew. Chem.* 38, 838, 1195 (1925).

<sup>104</sup> P. C. SCHERER und R. F. HUSSEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 2344 (1931).

<sup>105</sup> H. MARK, *J. Physic. Chem.* 44, 764 (1940); P. H. HERMANS<sup>96</sup>, a. a. O., S. 262.

<sup>106</sup> P. H. HERMANS<sup>96</sup>, a. a. O., S. 187; J. A. HOSMON, *Text. Res. J.* 19, 152 (1949).

<sup>107</sup> C. CHAMPETIER und R. VIALARD, *Bull. Soc. Chim. France* [5], 5, 1042 (1938).

Die Hypothese von der mizellar-heterogenen Reaktionsweise ist in erster Linie von K. HESS und seiner Schule<sup>108</sup> vertreten worden. Er schließt die permutoide Reaktionsweise absolut aus. Seine Annahme, daß der erste Teil der Reaktion an der Mizelloberfläche abläuft, setzt die Nichtanwesenheit von amorphem Material voraus, was für 40–50 % der Hydroxylgruppen nativer, gequollener Cellulose nicht zutrifft; diese befinden sich in den amorphen Bezirken<sup>107,108</sup>. Sicherlich wird das amorphe Material schneller reagieren als die kristallinen Bereiche, ohne daß deshalb von einer mizellar-heterogenen Reaktionsweise z. B. bei der Veresterung und Verätherung der Cellulose gesprochen werden könnte.

LIESER<sup>109</sup> verfiert ebenfalls die Hypothese von der mizellarheterogenen Reaktionsweise der Cellulose. Die Bildung von Additionsverbindungen führt nach seiner Ansicht nur zur Umwandlung der Mizelloberfläche, während das Innere der Kristallite unverändert bleibe. Bei der Umsetzung der Cellulose mit Kupferoxydammoniak blieben die Mizellen in der Lösung unverändert. Die Tatsache, daß alle diese Additionsverbindungen mit Basen und Säuren charakteristische Röntgendiagramme ergeben<sup>94</sup>, ist mit dieser Hypothese schwer in Einklang zu bringen; die Anwesenheit von Makromolekülen und nicht von Mizellen in Lösungen der Cellulose kann heute als sicher gelten<sup>80</sup>.

TIMMEL<sup>94</sup>, dessen aufschlußreiche Arbeit wiederholt zitiert wurde und woselbst sich auch die gesamte Literatur zur Frage der Reaktionsfähigkeit und des Reaktionsmechanismus der Cellulose zusammengetragen findet, faßt seine Studien wie folgt zusammen:

Reine Oberflächenreaktionen sind sehr selten, und sie können nur stattfinden, wenn quellende Reaktionsmittel abwesend sind. Makroheterogene Reaktionen sind die Acetylierung in Gegenwart hydrophober Lösungsmittel und die ersten Stufen der normalen Acetylierung mit Essigsäure. Möglicherweise verlaufen auch Methylierung und Xanthogenierung im Anfangsstadium makroheterogen.

Mizellar-heterogene Reaktionen sind die Hydrolyse der Cellulose mit Salzsäure oder Schwefelsäure, die Oxydation mit Chromsäure und in beschränktem Umfang auch mit Perjodsäure. Die Mehrzahl aller Cellulosereaktionen verläuft im Anfangsstadium mizellar-heterogen. Permutoide oder quasihomogene Reaktionen sind zumeist das fortgeschrittene Stadium der vorbeschriebenen makro-heterogenen und mizellar-heterogenen Reaktionen.

Homogene Reaktionen spielen eine untergeordnete Rolle. Die Hydrolyse des primären zum sekundären Celluloseacetat gehört hierher. Da durch STAUDINGERS<sup>80</sup> Arbeiten als gesichert gelten kann, daß die Cellulose in

ihren Lösungen in Form von Makromolekülen vorliegt, verlaufen die Reaktionen der gelösten Cellulose homogen. Die Kettenmoleküle sind aber nicht ganz voneinander unabhängig, außer in sehr verdünnten Lösungen.

### Hemicellulosen

E. SCHULZE<sup>110</sup> bezeichnete den im Vergleich zur Cellulose leicht hydrolysierbaren Anteil der Zellwand als «Hemicellulosen». Es hat nicht an berechtigten und unberechtigten Kritiken gefehlt, und es bestehen zahllose Vorschläge, anstelle von Hemicellulosen von Pentosanen und Hexosanen oder von Holzpolyosen<sup>111</sup> zu sprechen. KARRER<sup>112</sup> empfahl, die Polysaccharide der Zellwand gemäß ihren Zuckerkomponenten zu bezeichnen, HESS<sup>113</sup> gebrauchte den Ausdruck «begleitende Kohlenhydrate», und NORMAN<sup>114</sup> unterschied zwischen Cellulosanen und Polyuroniden, wobei Cellulosane mit der Cellulose vergesellschaftete Kohlenhydrate sind, während die Polyuronide Uronsäuregruppen tragen und mit dem Lignin in Verbindung stehen. Für alle vorgenannten Nomenklaturen ergibt sich ein Für und ein Wider, und wenn man den Ausdruck «Hemicellulosen» mit der notwendigen Begriffseinschränkung gebraucht, die ihm eigentlich schon SCHULZE gegeben hat, so scheint er immer noch zweckmäßig zu sein.

Der Gesamtanteil an Hemicellulosen im pflanzlichen Material schwankt zwischen 15 und 30 %. Eine Übersicht über die Verteilung der Komponenten in der extraktfreien Zellwand ist bereits in einem vorangehenden Abschnitt gegeben worden<sup>39</sup>. Es ist interessant, daß bei den Hemicellulosen des Holzes nur eine beschränkte Zahl von Zuckern als Bausteine beteiligt sind, nämlich d-Glucose, d-Mannose und d-Xylose und in geringerem Umfang auch l-Arabinose, d-Galaktose und l-Rhamnose. Außer diesen Zuckerrückständen wird bei der Hydrolyse der Hemicellulosen Essigsäure frei, die ursprünglich in Form von Acetylgruppen vorgelegen hat. Hexuronsäurerückstände in Kohlenhydratfragmenten enthalten zuweilen Methoxylgruppen.

O'DWYER<sup>115</sup> analysierte Eichenholz, das zunächst mit Wasser und anschließend mit 4prozentiger NaOH extrahiert worden war. Der alkalische Extrakt ergab mit Essigsäure gefällt den Hemicelluloseanteil A; die filtrierte Lösung wurde mit Alkohol gefällt und gab den Hemicelluloseanteil B. Anteil A enthielt etwa 83 % Xylan, 10 % Methyluronsäureanhydrid und ungefähr 7 % eines Glucans; Anteil B enthielt 60 % Xylan, 17 % Methyluronsäure und 23 % Glucan. Zweifellos enthielt der alkalische Extrakt Alkalilignin, und die Hemicellu-

<sup>110</sup> E. SCHULZE, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2277 (1891).

<sup>111</sup> H. STAUDINGER und F. REINECKE, Holz, Roh- & Werkstoff 2, 321 (1939).

<sup>112</sup> P. Karrer Die polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925.

<sup>113</sup> K. HESS, Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter, Leipzig (1928).

<sup>114</sup> A. G. NORMAN, Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides Lignin ..., Oxford 1937.

<sup>115</sup> H. A. O'DWYER, Biochem. J. 17, 501 (1923), 20, 2116 (1934), 34, 149 (1940).

<sup>108</sup> K. HESS und C. TROCUS, Z. physik. Chem. B 15 157 (1931); K. HESS, Angew. Chem. 47, 485 (1934); derselbe, Liebigs Ann. Chem. 506, 295 (1933); derselbe, Melliand Textilber. 15, 29 (1934).

<sup>109</sup> TH. LIESER, Liebigs Ann. Chem. 464, 43 (1928), 470, 104 (1929); vgl. hierzu auch TH. LIESER, Holzforsch., 6, 97 (1953).

loseanteile, die sie nach ihrer Methode erhalten hatte, waren nicht rein.

ANDERSON und Mitarbeiter<sup>116</sup> setzten die Untersuchungen O'DWYERS fort; sie schalteten nach der anfänglichen, alkalischen Extraktion eine Chlorierung ein, um das Lignin in Chlorlignin überzuführen und dieses durch Alkohol zu extrahieren. Den ligninfreien Rückstand extrahierten sie neuerdings mit Alkali und fanden den Xylananteil in verschiedenen Laubholz-Hemicellulosefraktionen zwischen 78 und 93 % schwankend, den Methylhexuronsäureanhydridanteil zu 7,8 bis 19,5 %. Bei Nadelhölzern ergab Kiefernspiltholz Hemicellulosefraktionen, die 36–46 % Mannane, 44–50 % Xylane und etwa 10–15 % Methyluronsäureeinheiten enthielten. Die Hydrolyse der Hemicellulosen lieferte u. a. Aldotriuronsäure, worin zwei Moleküle Xylose an die Uronsäurereste geknüpft waren.

WISE und Mitarbeiter<sup>37</sup> haben Holzmuster in Holo-cellulosen übergeführt und diese unter Stickstoffatmosphäre mit KOH-Lösungen fraktioniert extrahiert. Sie erhielten drei Hemicellulosefraktionen und den Rückstand aus der Behandlung mit 24prozentiger KOH, den sie als Alphacellulose bezeichneten. In jeder Fraktion wurde der Mannangehalt bestimmt.

Tab. 2. Mannangehalt verschiedener Komponenten von Kiefer und Fichte nach WISE und Mitarbeitern<sup>37</sup>

	Mannan	
	Kiefer	Fichte
Hemicellulose «A» . . . . .	11,5	9,3
Hemicellulose «B» . . . . .	27,2	26,4
Hemicellulose «C» . . . . .	45,2	44,9
Alphacellulose . . . . .	12,2	11,9

Die heterogene Verteilung der einzelnen Komponenten ist offensichtlich. Eine Zusammenstellung über die auf Grund summarativer Holzanalyse gefundene Zusammensetzung verschiedener Hölzer ist bereits früher in Tab. 1 gegeben worden.

Die Frage nach der molekularen Größenordnung dieser Hemicellulosefraktionen wurde von HUSEMANN<sup>117</sup> an vorsichtig gewonnenen Buchenholzxylenen durch Messungen der spezifischen Viskosität und des spezifischen Drehvermögens jeder Fraktion zu beantworten versucht. Der Polymerisationsgrad (DP) wurde zu 150–160 bestimmt; das Molekulargewicht fand sie für Buchenholzxylylan zu etwa 20000. WETHIERN<sup>118</sup> stellte fest, daß die, aus nach dem Chloräthanolaminverfahren erhaltener Holo-cellulose gewonnenen Hemicellulose-

fraktionen weniger stark abgebaut waren als diejenigen, welche nach dem Chlorit- bzw. Chlordioxyd-Pyridin-Verfahren erhalten worden waren. Benzoyl-, Benzoyl-acetyl- und Butylester solcher Hemicellulosen zeigten gute Löslichkeiten in gewissen organischen Lösungsmitteln, und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen ermittelten einen DP von 120 als Pentosan und von 150 als Hexosan berechnet, was einem Molekulargewicht von etwa 20000 entspricht. Durch fraktionierte Fällung aus Formamidlösung konnte die chemische Heterogenität bestätigt werden; etwa 30–57 % der Fraktionen bestanden aus Pentosanen.

TIMELL und JAHN<sup>119</sup> bestimmten den DP von 220 an einer Hemicellulosefraktion aus Birkenholocellulose viskosimetrisch. THOMPSON und WISE<sup>120</sup> untersuchten Hemicellulosefraktionen aus Aspenholz viskosimetrisch in wäßriger Kaliumhydroxydlösung und osmometrisch in Chloroform als Butylester. Sie erhielten einen DP von 155. Die wäßrigen Lösungen zeigten das für Polyelektrolyte typische Verhalten. YUNDT<sup>121</sup> gelang die Gewinnung von Mikrokristallen aus gereinigten Xylanfraktionen aus Stroh und Birke.

Über die Frage einer möglichen Bindung zwischen Hemicellulosen und Lignin wird im folgenden Abschnitt zu sprechen sein. Für den speziellen Nachweis einzelner Hemicellulosen stehen chemische Nachweismethoden zur Verfügung, welche sich zum großen Teil in der Kohlenhydratchemie bereits bewährt haben. In gleicher Weise dienen unterscheidende Fermentationsmethoden und die Papierchromatographie zur Identifizierung. Auf diese Methoden kann hier nur verwiesen werden. Ebenso kann die große Bedeutung des Hemicelluloseanteils im aus Holz hergestellten Zellstoff für die Papier- und Kunstfaserindustrien im Rahmen dieser Übersicht nur erwähnt werden.

### Lignin

Über die Verteilung des Lignins in der Zellwand ist im Abschnitt «Zellwandforschung» bereits kurz berichtet worden. PAYEN<sup>20</sup> hat als erster die Inhomogenität des Holzes festgestellt und für das Lignin den Ausdruck «la matière ligneuse véritable» geprägt. Lange Zeit war die Vorstellung vorherrschend, daß die Cellulose in Lignin eingebettet sei. ERDMANN<sup>122</sup> behandelte Fichtenholz mit heißer Essigsäure und extrahierte mit Alkohol und Äther eine von ihm «Glycolignose» bezeichnete Substanz. Diese Substanz lieferte mit Salpetersäure Cellulose, die ihrerseits wieder zu Glucose hydrolysiert werden konnte, und einen in Schweizers Reagens unlöslichen Rückstand. Die Bildung von Pyrocatechol, Protocatechusäure und Bernsteinsäure bei der Pyrolyse ließ ihn annehmen, daß der nichtcellulose Anteil eine aromatische Struktur aufweise. Wenn daher Lignin

<sup>116</sup> E. ANDERSON, M. G. SEELEY, W. T. STEWART, J. C. REDD und D. WESTERBEKE, *J. Biol. Chem.* 135, 189 (1940); E. ANDERSON, R. B. KASTER und M. G. SEELEY, *J. Biol. Chem.* 144, 767 (1942); E. ANDERSON, T. KESSELMANN und E. C. BENNETT, *J. Biol. Chem.* 140, 563 (1941).

<sup>117</sup> E. HUSEMANN, *J. prakt. Chem.* 155, 13 (1940).

<sup>118</sup> J. D. WETHIERN, *Tappi* 35, 267 (1952).

<sup>119</sup> T. TIMELL und E. C. JAHN, *Svensk Papperstidn.* 54, 831 (1951).

<sup>120</sup> J. O. THOMPSON und E. I. WISE, *Tappi* 35, 331 (1952).

<sup>121</sup> A. P. YUNDT, *Tappi* 34, 89, 90 (1951).

<sup>122</sup> J. ERDMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 138, 1 (1866).

als der «nichthydrolysierbare Anteil der Zellwand» definiert wird, so setzt diese Definition die Annahme voraus, daß zwischen Lignin und Kohlenhydraten in der Pflanze keine chemische Bindung besteht, was nicht allgemein angenommen werden kann<sup>123</sup>.

Dieser Frage einer möglichen *chemischen Bindung* zwischen nichtcellulosischen Kohlenhydraten und Lignin kommt eine besondere Bedeutung zu; für die Technik kann ihre Beantwortung eine grundsätzliche Änderung der heute üblichen «Aufschließungsmethoden» (Delignifizierung) mit dem Ziel der Erhöhung der Zellstoffausbeute und der Verbesserung der Zellstoffqualität bedeuten; für die wissenschaftliche Erkenntnis wäre die Trennung der vermuteten Verbindungen mit dem Ziel der Isolierung möglichst unveränderter Komponenten von Wichtigkeit.

BRAUNS<sup>124</sup> hat die Argumente, die für und wider solche chemische Bindungen sprechen, in seinem Buche zusammengefaßt. HARRIS<sup>125</sup> glaubt aus seinen neueren Untersuchungen den Schluß ziehen zu sollen, daß die heterogene Struktur der Holzzellen, die kristalline Struktur eines Teiles der Holzcellulose und der teilweise Abbau von Holzcellulose durch Mikroorganismen beweisen, daß zum mindesten ein Teil der Cellulose im Holz nicht mit Lignin in chemischer Bindung stehen kann. Andererseits sprechen eine Reihe von Tatsachen dafür, daß chemische Bindungen zwischen Lignin und Kohlenhydraten im Holz bestehen. Hierzu rechnen in erster Linie die praktisch völlige Unlöslichkeit der nicht hydrolysierten Cellulose in Celluloselösungsmitteln und des Lignins in Ligninlösungsmitteln, solange dieses und die Cellulose im unveränderten Holzverband vorliegen. Durch Mahlung von Holz kann die Löslichkeit des Lignins in Alkohol nicht erhöht werden. Die Hydroxylgruppen des nativen Lignins in nichthydrolysiertem Holz sind der Methylierung nicht zugänglich. Die Isolierung des Lignins setzt hydrolysierende oder oxydierende Einwirkungen voraus. Die Holzcellulose *in situ* kann nicht xanthogeniert werden. Lignin und Kohlenhydrate zeigen nach ihrer Trennung durch hydrolytische oder oxydative Maßnahmen veränderte Eigenschaften. Schließlich wurden definierte Kohlenhydrat-Lignin-Komplexe isoliert<sup>126</sup>, die bei der Hydrolyse nach erfolgter Methylierung Trimethylxylose und methyliertes Lignin lieferten.

Die *Isolierung* des Lignins durch Säurehydrolyse führt zu grundsätzlichen Veränderungen im Aufbau des Lignins selbst und zu einer mehr oder weniger weitgehenden Zerstörung der Kohlenhydrate. Diesem Umstande ist es mit zuzuschreiben, daß bis in die jüngste Zeit die Existenz eines nativen Lignins überhaupt in Zweifel gezogen worden ist, in der Annahme, daß es sich um ein

Reaktionsprodukt aus Hemicellulosen im Sinne einer Humifizierung handeln müsse<sup>127</sup>.

Die Anwesenheit des Lignins im Holze ist durch die spektrographische Untersuchung im ultravioletten Licht von LANGE<sup>128</sup> sichergestellt worden. BRAUNS und SEILER<sup>129</sup> stellten durch Naßvermahlung von Holz eine kolloidale, wäßrige Lösung her, aus welcher das Holz als extrem feines Pulver abgeschieden werden konnte. Mit Diazomethan und Dimethylsulfat konnten methylierte Produkte erhalten werden, aus welchen mit indifferenten Lösungsmitteln Lignin nicht extrahiert werden konnte. Dies läßt den Schluß zu, daß das Lignin entweder in hochmolekularer Form oder in chemischer Bindung mit anderen Holzkomponenten vorliegen muß.

Als Säurelignine werden die durch Säurehydrolyse aus dem Holz gewonnenen Lignine bezeichnet. Die Verwendung konzentrierter Schwefelsäure zur Holzhydrolyse geht auf BRACCONOT und auf PAYEN zurück; KLASON, später FREUDENBERG, PALOHEIMO, SHERRARD und HARRIS modifizierten die Schwefelsäuremethode zur Ligninisolierung<sup>130</sup>. Die Verwendung hochkonzentrierter Salzsäure wurde von BECHAMP und von FLECHSIG vorgeschlagen und später von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER<sup>131</sup> modifiziert. Technisch haben sowohl die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze<sup>132</sup> als auch von hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte<sup>133</sup> Bedeutung erlangt, wobei neben Hydrolysat, das vergoren oder zu Hefe aufgearbeitet wird, große Mengen an Säurelignin anfallen.

PURVES und Mitarbeiter<sup>134</sup> oxydierten die Kohlenhydrate mit Perjodsäure und hydrolysierten die entstandenen Dialdehyde durch Kochen mit Wasser. Aus Fichtenholz erhielten sie so 29,8 % Lignin mit 12,2 % Methoxylgehalt. Eine weitere Gruppe von Ligninen sind die mit organischen Lösungsmitteln durch Extraktion erhaltenen Organosolvignine. Eine lösende Wirkung von z. B. Äthanol in Gegenwart von wenig hydrolysierender Salzsäure war schon von KLASON beobachtet worden. FRIEDRICH<sup>135</sup> ersetzte Äthanol durch Methanol, und BRAUNS und HIBBERT<sup>136</sup> stellten nach einer modifizierten Methode Methanollignin dar. Die Reaktion verläuft zunächst über eine Hydrolyse des Kohlenhydrat-

<sup>127</sup> Vgl. hierzu R. S. HILFERT und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1551 (1934), 69, 16 (1935), 70, 113, 514 (1937); weiterhin F. SCHÜTZ und Mitarbeiter, Holzforsch. 1, 2 (1947); derselbe, Holzforsch. 2, 33 (1948); A. FREY-WYSSLING, Holzforsch. 2, 37 (1948); K. HESS, Holzforsch. 2, 44 (1948); G. JAYME, Holzforsch. 2, 65 (1948).

<sup>128</sup> P. W. LANGE, Svensk Papperstidn. 48, 241 (1945).

<sup>129</sup> F. E. BRAUNS und H. SEILER, Tappi 35, 67 (1952).

<sup>130</sup> P. KLASON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 3, 17 (1906); K. FREUDENBERG und Th. PLOETZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 754 (1940); L. PALOHEIMO, Cellulosechem. 9, 35 (1928); E. C. SHERRARD und E. E. HARRIS, Ind. Eng. Chem. 24, 103 (1932).

<sup>131</sup> R. WILLSTÄTTER und L. ZECHMEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2401 (1913); derselbe und L. KALB, Ber. 55, 2637 (1922).

<sup>132</sup> H. SCHOLLER, Zellstoff-Faser 32, 70 (1935).

<sup>133</sup> F. BERGIUS, Zellstoff-Faser 32, 50 (1935).

<sup>134</sup> P. F. RITCHIE und C. B. PURVES, Pulp Paper Mag. Canada 40, No. 12, 74 (1947); dieselben, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1371 (1947).

<sup>135</sup> A. FRIEDRICH, Z. physiol. Chem. 176, 127 (1928).

<sup>136</sup> F. E. BRAUNS und H. HIBBERT, Canad. J. Res. 13B, 28 (1935).

<sup>123</sup> F. E. BRAUNS, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2120 (1939).

<sup>124</sup> F. E. BRAUNS, *The Chemistry of Lignin*, New York 1952.

<sup>125</sup> E. E. HARRIS, Tappi 36, 402 (1953).

<sup>126</sup> J. KAWAMURA und T. HIGUCHI, J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan) 8, 335 (1952).

anteiles und anschließend zu einer Umsetzung mit dem Lignin. Glykole, Glykolmonomethyläther<sup>137, 138</sup> und Glykolchlorhydrine<sup>139</sup> wurden vorgeschlagen, wobei in den beiden letzten Fällen methoxyreichere oder chlorhaltige Lignine erhalten wurden. Eine besondere Bedeutung kommt dem Dioxan zu, da dieses als zyklischer Äther mit Lignin nicht reagieren kann, außer durch Sprengung einer Sauerstoffbrücke. Zusammensetzung, Methoxylgehalt und Ausbeute an Dioxanlignin hängen von der Menge der als Katalysator verwendeten Salzsäure und von den Reaktionsbedingungen ab<sup>140</sup>.

BÜHLERS<sup>141</sup> Verfahren, später durch HARTMUTH<sup>142</sup> durch Mitverwendung von geringen Mengen Salzsäure verbessert, hat zur Darstellung von Phenolligninen geführt, die zahlreichen Untersuchungen über Lignin zugrunde gelegt wurden. HOLMBERG<sup>143</sup> beobachtete die Reaktionsfähigkeit des Lignins gegen Mercaptane und Thiosäuren. Auch Ameisensäure, Essigsäure und Chlor-essigsäure und organische Amine haben zur Isolierung des Lignins mit organischen Reagenzien Verwendung gefunden<sup>144</sup>. Alle die erwähnten Lösungs- und Reaktionsmittel führen indessen nicht zu einer Auslösung des unveränderten Lignins, sondern bedeuten einen chemischen Eingriff, dessen Umfang nicht leicht abgeschätzt werden kann.

Von den anorganischen Reaktionsmitteln sind insbesondere im Hinblick auf die großtechnische Isolierung der Cellulose aus dem Holz (Zellstofffabrikation) die Alkalien und Schwefelalkalien einerseits und die schwefelige Säure und ihre Salze andererseits von Bedeutung. Aus alkalischen Extrakten kann das Lignin durch Säuren ausgefällt werden. Es wird gemeinhin als Alkalilignin oder Sodalignin bezeichnet<sup>145</sup>. Thiollignin<sup>146</sup> entsteht bei der Verwendung oder Mitverwendung von Schwefelalkalien. Die Umsetzung des Lignins mit Alkalien und Schwefelalkalien erfordert Temperaturen über 160°C. Mit schwefeliger Säure und ihren Salzen setzt sich Lignin zu Ligninsulfonsäure um. Diese Reaktion hat in Anbetracht ihrer großen technischen Bedeutung umfangreiche Bearbeitung gefunden, auf eine Wiedergabe der diesbezüglichen Literatur muß hier aber verzichtet wer-

den, da die technologische Seite außer Betracht bleiben soll. Unter gewissen Voraussetzungen<sup>147</sup> läßt sich aber die Isolierung des Lignins für wissenschaftliche Untersuchungen auch über die Lignosulfonsäure erreichen, da diese aus ihren Lösungen durch Bleisalze gefällt und durch Elektrodialyse gereinigt werden kann. Aus Methanol durch Äther gefällt, enthält die gereinigte Lignosulfonsäure 14,4% Methoxyl. Auch aromatische Amine können vorteilhaft zur Fällung von Calciumlignosulfonat verwendet werden<sup>148</sup>.

Eine interessante Variante der Ligninauslösung ist die Verwendung von hydrotropischen Lösungsmitteln; als solche sind in der Hauptsache wäßrige Lösungen von Natriumxylo- bzw. -cymol-sulfonaten vorgeschlagen worden<sup>149</sup>.

Für die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften des Lignins bereiten seine Unlöslichkeit in organischen und anorganischen Lösungsmitteln, seine Nichtkristallisierbarkeit, der Mangel an scharfen Schmelzpunkten und nicht zuletzt die Tatsache, daß bei der Isolierung mit chemischen Mitteln Kondensation und Abbau eintreten, erhebliche Schwierigkeiten. STAUDINGER<sup>150</sup> schloß aus Viskositätsmessungen an Ameisensäurelignin in Dioxanlösung auf die Nichtanwesenheit von längeren Kettenmolekülen, wie sie der Cellulose eigen sind. Molekulargewichtsbestimmungen können nur am gelösten Lignin vorgenommen werden. Die unter Verwendung kryoskopischer, ebullioskopischer, diffusometrischer und osmometrischer Messungen gewonnenen Werte für das Molekulargewicht von Ligninderivaten schwanken zwischen 230 und 11000. GRALÉN<sup>151</sup> bestimmte den DP für Thioglykollichtenlignin zu 36, wobei er für den hypothetischen Grundbaustein des Lignins ein Molekulargewicht von 196 zugrunde legte. Die starken Divergenzen in den Werten für das Molekulargewicht dürften zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß keine molekulardispersen, sondern kolloide oder semikolloide Lösungen zur Messung verwendet wurden. Lignosulfonsäure kann aus Sulfitablauge durch fraktionierte Fällung gewonnen werden. Sie läßt sich um so leichter fällen, je geringer ihr Schwefelgehalt ist. SCHWABE und HASNER<sup>152</sup> konnten zeigen, daß die Sulfitablauge Lignosulfonsäure in Form eines Gemisches von Säuren verschiedenen Molekulargewichtes enthält.

Röntgendiagramme verschiedenster Ligninderivate gaben keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer kristallinen Struktur. Der Brechungsindex für Cuoxamlignin wurde zu 1,61 ermittelt und damit nach FREUDENBERG<sup>153</sup> die aromatische Natur des Lignins wahrschein-

<sup>137</sup> B. RASSOW und P. NEUMANN, *Wbl. Papierfabr.* 66, Sondernummer, 25 (1935).

<sup>138</sup> W. FUCHS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62, 2125 (1929).

<sup>139</sup> F. SCHÜTZ, *Cellulosechem.* 19, 33 (1941); K. FREUDENBERG und L. ACKER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74, 1400 (1941).

<sup>140</sup> E. JUNKER, *Koll.-Z.* 95, 213 (1941); H. PENNMOND, *ebenda* 107, 16 (1941).

<sup>141</sup> F. BÜHLER, *DRP* 94 467 (1897).

<sup>142</sup> R. HARTMUTH, *DRP* 326 705 und 328 783 (1919).

<sup>143</sup> B. HOLMBERG und S. RUNIUS, *Svensk Kem. Tidskr.* 37, 189 (1925); *derselbe*, *Ing. Vetensk. Akad. Handl.* Nr. 103 (1930).

<sup>144</sup> F. E. BRAUNS, *a. a. O.* <sup>124</sup>, S. 65 ff.

<sup>145</sup> M. M. MEITA, *Biochem. J.* 19, 958 (1935); E. BECKMANN und Mitarbeiter, *Z. angew. Chem.* 34, 285 (1921); H. HIBBERT und Mitarbeiter, *Canad. J. Res.* 13 B, 103 (1935); M. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 1986 (1928); *derselbe* und M. J. GOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 56, 2707 (1934); *J. Biol. Chem.* 114, 557 (1936), 125, 241 (1938).

<sup>146</sup> P. KLASON und B. SEGERFELDT, *Ark. Kem. Mineralog. Geol.* 3, Nr. 5, 17 (1906); O. ANDERZÉN und B. HOLMBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56, 2044 (1923).

<sup>147</sup> K. FREUDENBERG, F. SOHNS und A. JANSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 518, 62 (1935).

<sup>148</sup> H. ERDTMAN, *Svensk Papperstidn.* 45, 315 (1942).

<sup>149</sup> R. H. MCKEE, *Ind. Eng. Chem.* 38, 382 (1946).

<sup>150</sup> H. STAUDINGER und E. DREHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69, 1729 (1936).

<sup>151</sup> N. GRALÉN, *J. Coll. Sci.* 1, 453 (1946).

<sup>152</sup> K. SCHWABE und L. HASNER, *Cellulosechem.* 20, 61 (1942).

<sup>153</sup> K. FREUDENBERG, H. ZOCHER und W. DÜRR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62, 1814 (1929).

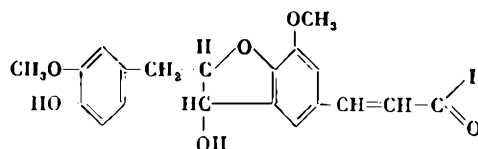
lich gemacht. Das Absorptionsspektrum für ultraviolettes Licht wurde zuerst von HERZOG und HILLMER<sup>154</sup> ermittelt. Auf Grund von absorptionspektrographischen Untersuchungen an verschiedenen Ligninen<sup>155</sup> und der hierbei beobachteten Maxima bei  $m\mu$  280 für Nadelholz und  $m\mu$  276 für Laubholz und dem Minimum bei  $m\mu$  259 konnte durch vergleichende Untersuchungen an Modellsubstanzen<sup>156</sup> die Phenylpropanstruktur des Ligninmakromoleküls wahrscheinlich gemacht werden. LANGE<sup>128</sup> hat sodann, wie bereits erwähnt, den Ligninnachweis im Holz auf diesem Wege geführt.

Für die Aufklärung der *chemischen Struktur* des Lignins sind die Umsetzungen des Lignins *in situ* bzw. der durch die vorherbeschriebenen Isolierungsmethoden erhaltenen Ligninderivate bedeutungsvoll gewesen. Es würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen, wollte man in eine Einzelbeschreibung der zahlreichen, für die Konstitutionsermittlung des Lignins mehr oder weniger wichtigen Reaktionen eintreten.

FREUDENBERG hat einmal sehr zutreffend die mühsame Arbeit des Ligninforschers mit derjenigen eines Chemikers verglichen, dem ein Stück Bakelitharz mit der Aufgabe der Konstitutionsermittlung vorgelegt wird und der nach langwierigen und umwegsamen Studien feststellt, daß es sich um ein Kondensations- und Polymerisationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd handelt. Diesen Vergleich auf die Ligninchemie anzuwenden, bedeutet, daß auch diese von der synthetischen Seite her und aus dem Studium an Modellsubstanzen viel Auftrieb erhalten hat. Wenn man auch heute noch keine Konstitutionsformel für das Lignin aufstellen kann, so ist doch die Erkenntnis über seinen Aufbau und seine Entstehung erfreulich fortgeschritten. Dies ist das Verdienst einer großen Gruppe von Forschern, von denen hier FREUDENBERG, HÄGGLUND, HIBBERT, HOLMBERG, BRAUNS, HARRIS, KÜRSCHNER, PHILIPS, JAYME und WACEK genannt seien, ohne damit die wertvollen Arbeiten zahlreicher anderer Forscher unterschätzen zu wollen.

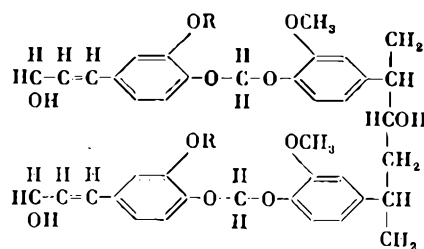
KLASON<sup>157</sup> hat als erster die Konstitution des Lignins mit dem Coniferylalkohol in Verbindung gebracht. Dieser Alkohol ist sehr säureempfindlich und neigt leicht zu Polymerisationen. Polymerisierter Coniferylalkohol kann aus dem Holz durch Extraktion herausgelöst werden, und seine elementare Zusammensetzung und die Anzahl der Methoxylgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen des Lignins. Auch sein Verhalten gegen schweflige Säure und Mineralsäuren entspricht demjenigen des Lignins. Die Reaktionsweise gegen schweflige Säure und gegen Naphthylamin veranlaßten KLASON<sup>158</sup>, eine

Doppelbindung und eine Aldehydgruppe als im Ligninmolekül anwesend anzunehmen. Die von ihm bevorzugte Furan-Strukturformel ist nachstehend wiedergegeben.



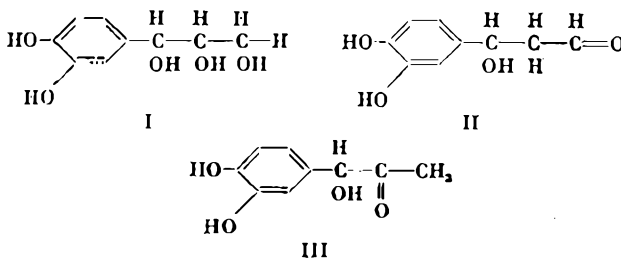
Ligninformel von KLASON

KÜRSCHNER<sup>159</sup> kam auf Grund seiner Untersuchungen über die von ihm benannten «Nitrolignine» und über die Bildung von Vanillin und Vanillinsäure aus Lignin zur Aufstellung der zwei Benzolringe enthaltenden Ligninformel. Die in KÜRSCHNER'S Ligninformel enthaltenen und auch in KLASON'S Formel angedeuteten Doppelbindungen sollten nachweisbar sein. Bei der Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure gibt Coniferylalkohol ein Gemisch von Äthyl- und Methyljodid, was bei Lignin nicht der Fall ist. Auch kann die Bildung von Isohemipinsäure aus KÜRSCHNER'S Formel nicht erklärt werden.



KÜRSCHNER'S Ligninformel

FREUDENBERG<sup>160</sup> hat schon 1926 die Ansicht vertreten, daß Lignin das Polymerisationsprodukt aus verhältnismäßig einfach aufgebauten Grundbausteinen sei. Seine und seiner Schule Arbeiten über die Polymerisation des Coniferylalkohols führten zu der Überzeugung, daß, außer dem Coniferylalkohol selbst, dessen hydrierte Form sowie die nächsthöheren, oxydierten Analogen als Ligninbausteine in Frage kommen, wie z. B.: 3,4-Dihydroxyphenylglycerol (I),  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -(3,4-dihydroxyphenyl)-propyl-aldehyd (II),  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -(3,4-dihydroxyphenyl)-propyl-aldehyd (II) und 3,4-Dihydroxyphenylacetylcarbinol (III).



Wenn die primären Hydroxylgruppen oder die Carbonylgruppe der Seitenkette zu Kondensationen Anlaß geben, so können die verschiedensten Kondensationsprodukte entstehen. In einer zweiten Reaktionsfolge können dann Ringschlüsse vorkommen, welche der Bildung von Dehydroisoeugenol bei der oxydativen Kondensation von Isoeugenol ähnlich sind<sup>160</sup>. Endlich werden die phenolischen Hydroxyle methyliert. Die verschiedenen Typen von Grundbausteinen kommen unregel-

<sup>154</sup> R. O. HERZOG und A. HILLMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 365 (1927).

<sup>155</sup> E. HÄGGLUND und F. W. KLINGSTEDT, Svensk Kem. Tidskr. 41, 185 (1925); Z. physik. Chem. 152, 295 (1931).

<sup>156</sup> R. E. GLADING, Paper Trade J. 111, No. 23, 32 (1940); G. AULIN-ERDTMANN, Svensk Papperstidn. 47, 91 (1944); dieselben, Tappi 32, 311 (1949).

<sup>157</sup> P. KLASON, Svensk Kem. Tidskr. 9, 133 (1897).

<sup>158</sup> P. KLASON, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1862 (1920), 55, 448 (1922), 56, 300 (1923), 58, 1761 (1925), 61, 171 (1928), 62, 635 (1929), 63, 792 (1930), 64, 2733 (1931), 67, 302 (1934).

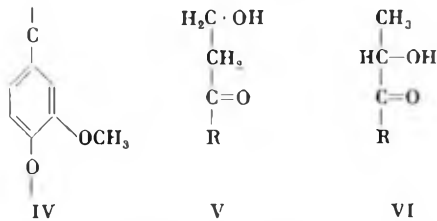
<sup>159</sup> K. KÜRSCHNER, Zellstoff-Faser 32, 19 (1935).

<sup>160</sup> K. FREUDENBERG und H. RICHTZENHAIN, Liebigs Ann. Chem. 522, 126 (1942); K. FREUDENBERG, Svensk Kem. Tidskr. 55, 201 (1943).

mäßig im Lignin vor. Die Seitenketten können mit dem Benzolkern des nächsten Kettengliedes entweder durch Furan- oder durch Pyran-Ringbildung kondensieren. Die empirische Summenformel  $C_{120}H_{120}O_{30}$  oder  $(C_{10}H_{10}O_3)_{12}$  entspricht 67,4% C, 5,6% H und 16,0% Methoxyl, was mit den an Cuxoxanlignin erhaltenen Werten in guter Übereinstimmung steht.

Weitere Untersuchungen führten FREUDENBERG<sup>161</sup> unter Beibehaltung der Annahme der hochmolekularen Struktur des Lignins aus biochemisch engverwandten 3,4-Dihydroxyphenylpropanderivaten als Grundbausteinen zu der Auffassung, daß die Hydroxylgruppe der Seitenkette mit der phenolischen Hydroxylgruppe eines zweiten Moleküls unter Ätherbildung reagiert und daß sich aus nachfolgenden Kernkondensationen Benzopyran- und Benzofuran-Komplexe bilden. Auf diese Weise kommen Ketten aus sieben Bausteinen zustande. Eine ursprünglich angenommene Piperonylgruppe wurde als nicht nachweisbar aufgegeben<sup>162</sup>.

Die Tatsache, daß aus Fichtenlignin 25% Vanillin erhalten werden konnten<sup>163</sup>, gaben zu der Annahme Veranlassung, daß mindestens im gleichen Mengenverhältnis Grundbausteine der Gruppe IV vorhanden sein müssen. Außer der Bildungsmöglichkeit von Vanillin aus den Gruppierungen gemäß I, II und III, müssen auch solche, wie in V und VI dargestellt, in Betracht gezogen werden.



Die Anwesenheit von Syringylgruppen in Laubhölzern vermag die Ätherbindung zwischen Seitenkette und phenolischer Hydroxylgruppe eines zweiten Bauelementes nicht zu verhindern, sie gibt aber auch zu weiteren Kernkondensationen keine Veranlassung. Möglicherweise erklärt sich hieraus der höhere Anteil an niedrigmolekularen Ligninabbauprodukten aus Buchenholz im Vergleich zum Fichtenholz. Die Abwesenheit zahlreicher phenolischer Hydroxylgruppen im Lignin einerseits und seine Reaktionsweise mit schwefeliger Säure, Thioglycolsäure, Alkoholen und Salzsäure andererseits berechtigen nach FREUDENBERG<sup>161</sup> zu der Annahme, daß diese Hydroxylgruppen durch Ätherbindungen abgeschirmt sind und daß diese Ätherbindungen bei der Umsetzung mit Alkali, Hydrazin und Alkalimetall gespalten werden. Daß Kernkondensationen stattfinden, geht aus der Isolierung von Isohemipinsäure hervor, wodurch die Anwesenheit einer Kohlenstoffseitenkette am fünften Kohlenstoffatom für wenigstens einige Benzolringe wahrscheinlich wird.

HIBBERTS Theorie<sup>164</sup> über den strukturellen Aufbau des Lignins weicht in seinen letzten Veröffentlichungen von derjenigen FREUDENBERGS darin ab, daß er allein das  $\alpha$ -Cujacyl- $\beta$ -Keto- $\gamma$ -hydroxypropan als Grundbaustein des Lignins zugrunde legt, und in der Seitenkette eine primäre Hydroxylgruppe je Ligninbaustein annimmt. An der aromatischen Struktur der Ligninbausteine besteht heute kein Zweifel mehr.

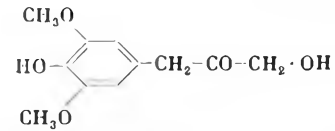
<sup>161</sup> K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 500 (1937).

<sup>162</sup> K. FREUDENBERG, F. KLINK, E. FLICKINGER und A. SOBEK, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 217 (1939).

<sup>163</sup> K. FREUDENBERG und W. LAUTSCH, Naturwiss. 27, 227 (1939).

<sup>164</sup> K. FREUDENBERG, Z. angew. Chem. 52, 362 (1939).

<sup>165</sup> H. HIBBERT, Canad. J. Res. 16B, 69 (1938); derselbe, J. Amer. Chem. Soc. 61, 725 (1939); daselbst 62, 984 (1940); derselbe, Paper Trade J. 113, No. 4, 35 (1941); Ann. Rev. Biochem. 11, 183 (1942).



Sicherlich haben wir es aber nicht mit einem einzigen Bauelement, sondern mit einer Variation solcher Grundbausteine zu tun, und ebenso führen die Kondensationsreaktionen und die Polymerisation zu einer Reihe von Ligninen, die sich in ihrer Grundstruktur ähnlich sind, und deren Biosynthese, wie wir sehen werden, gleichartig verläuft.

Die Biosynthese des Lignins gehört zu den interessantesten Vorgängen des Zellenaufbaues, ist ihre Erforschung doch der Schlüssel zum Verständnis des am lebenden Baum beobachteten Verholzungsvorgangs. ERDTMAN<sup>166</sup> ist überzeugt, daß die Kondensation von einzelnen Molekülen zu größeren Komplexen durch biochemische Dehydrierung bei der Synthese von natürlichen Produkten eine viel größere Rolle spiele, als bisher angenommen wurde. Auf der Basis der Struktur des Dehydrodisocugenols<sup>160</sup> glaubt er annehmen zu können, daß das Lignin ein hochmolekulares Dehydrierungsprodukt aus Phenylpropanbausteinen sei. Während die bereits erwähnte Mutmaßung, daß das Lignin ein Reaktionsprodukt der zu seiner Isolierung ergriffenen chemischen Maßnahmen sei, als widerlegt gelten kann, sind bis in die neueste Zeit die Meinungen geteilt, ob Lignin aus Kohlenhydraten, insbesondere Pentosen aufgebaut wird, und damit ein chemischer Zusammenhang zwischen Lignin und Hemicellulosen besteht. Die Arbeiten von NORR<sup>167</sup> und seinen Mitarbeitern an durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol und durch enzymatische Einwirkung freigelegtem Lignin zeigen, daß das so gewonnene Lignin mit dem im Holz vorkommenden Lignin identisch ist. Eine chemische Bindung mit anderen Kohlenhydraten im Holz erscheint demnach ausgeschlossen. Untersuchungen von BRAUNS<sup>120</sup> an kolloidalem Holz führten zum gleichen Ergebnis.

GOTTLIEB und Mitarbeiter studierten die enzymatische Zersetzung des Lignins<sup>168</sup>. FREUDENBERG<sup>160</sup> und seine Schule synthetisierten ligninähnliche Produkte durch Einwirkung von Phenolhydrogenase auf verschiedene substituierte Phenylpropanderivate. Auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Pilzredoxase auf Coniferylalkohol und nach der Feststellung, daß auch die Redoxasen des Kambiums dieselbe Wirkung

<sup>160</sup> H. ERDTMAN, Biochem. Z. 258, 172 (1933); Liebigs Ann. Chem. 503, 283 (1933); Svensk Kem. Tidskr. 48, 250, (1936); Svensk Papperstidn. 43, 255 (1940); ebenda 44, 243 (1941); Chem. Age 231, 243, 253 (May 1942).

<sup>167</sup> F. F. NORD und W. SCHUBERT, Holzforsch. 5, 1 (1951); S. F. KUDZIM und F. F. NORD, J. Amer. Chem. Soc. 73, 690 (1951); R. M. DEBAUN und F. F. NORD, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1358 (1951).

<sup>168</sup> S. GOTTLIEB und J. H. GELLER, Science 110, 189 (1949).

<sup>160</sup> K. FREUDENBERG, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl. 5, 151 (1949); K. FREUDENBERG und W. HEIMBURGER, Chem. Ber. 83, 519 (1950); derselbe und R. KRAFT, Chem. Ber. 83, 530 (1950); derselbe und G. GEMRKE, Chem. Ber. 84, 443 (1951); derselbe und R. KRAFT und W. HEIMBURGER, Chem. Ber. 84, 472 (1951); K. FREUDENBERG, Holz Roh- & Werkstoff 11, 267 (1953); derselbe, Holzforsch. 6, 37 (1952).

auszuüben vermögen und dieselben Dehydrierungspolymerisate einschließlich des Dehydro-diconiferylalkohols liefern, betrachten sie es als erwiesen, daß das Lignin durch fermentative Dehydrierungspolymerisation aus Coniferylalkohol entsteht.

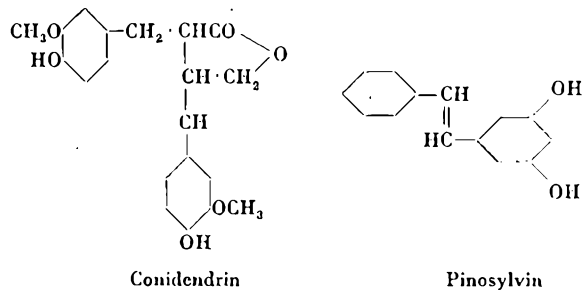
Im Kambium findet sich das Glucosid Coniferin. Im verholzten Gewebe tritt das Lignin auf. Die Fermente, welche aus dem Coniferylalkohol das Lignin entstehen lassen, sind im Kambium und beiderseits davon nachgewiesen. Das Glucosid ist aber durch diese Fermente nicht angreifbar. Es bedurfte daher noch des Nachweises einer Glucosidase, welche das Coniferin in Coniferylalkohol zu verwandeln vermag. Durch Indican, dem Glucosid des Indoxyls, gelang FREUDENBERG und seinen Mitarbeitern der Nachweis, daß die gesuchte Glucosidase in der Tat an denjenigen Stellen vorhanden ist und wirksam wird, an welchen die «Verholzung (biologisch ausgedrückt) oder die Ligninbildung (chemisch betrachtet) einsetzt. Über die Herkunft des Coniferins im Kambium ist zurzeit noch keine Aussage möglich. Damit wird der biologische Vorgang der Verholzung verständlich: er bedeutet die Versteifung des Zellgewebes durch das Lignin.

#### Phenole, Tannine, Harz- und Fettsäuren, Farbstoffe

Diese Darstellung würde nicht einigmaßen vollkommen sein, wenn nicht wenigstens auch diese, zum Teil als «extrahierbare Komponenten» des Holzes bezeichneten Körper Erwähnung finden würden. Für ein eingehenderes Studium muß allerdings auf die Fachliteratur verwiesen werden<sup>170</sup>.

Will man Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren aufschließen, so zeigt sich insbesondere das Kernholz der Umsetzung mit der schwefeligen Säure unzugänglich. Man hat lange angenommen, daß der höhere Harzgehalt des Kernholzes dafür verantwortlich zu machen sei. Erst in neuerer Zeit wurde festgestellt, daß es sich bei den störenden Faktoren um die Anwesenheit von Phenolen handelt, welche zwei Hydroxylgruppen in 1,3-Stellung aufweisen. Solche Phenole sind z. B. Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, einfache Naphtole und ein von ERDTMAN<sup>171</sup> aufgefundenes und als Pinosylvin bezeichnetes trans-3,5-Dihydroxystilben bzw. sein Monomethyläther. Dieses Pinosylvin hat eine außergewöhnlich toxische Wirkung auf Mikroorganismen. Eine andere Gruppe von aromatischen Inhaltsstoffen sind phenolische Resinole, die sich aus zwei C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Einheiten aufbauen, wobei die Verknüpfung am β-Kohlenstoffatom der 3 C-Atome umfassenden Seitenkette erfolgt. HAWORTH<sup>172</sup> hat diese Körperklasse als «Lignan» bezeichnet. Ihr Zusammen-

hang mit dem Lignin ist indessen keineswegs gesichert. Besonders das «Überwallungsharz» von Koniferen und das Kernholz enthalten zahlreiche Vertreter dieser Gruppe. Hierher gehört auch das Conidendrin von ERDTMAN<sup>173</sup>, das früher unter der Bezeichnung Sulfitlaugenlacton oder Tsugaresinol beschrieben worden ist. Conidendrin ist ein Bestandteil der Zellmembran. Das demethylierte Conidendrin<sup>174</sup> ist ein ausgezeichnetes Antioxydans für Fette und Öle und kann aus Sulfitab-lauge durch Extraktion gewonnen werden.



Noch umfangreicher ist die Gruppe der Tannine, die FREUDENBERG<sup>176</sup> in hydrolysierbare und kondensierte Tannine eingeteilt hat. Die hydrolysierbaren Tannine enthalten die Benzolkerne durch Sauerstoffbrücken verbunden, die bei der Hydrolyse mit Säuren oder Enzymen aufgespalten werden. Hierher gehören die einfachen Ester von Phenolcarbonsäuren oder Oxyssäuren, ferner diejenigen mit vielatomigen Alkoholen und Zuckern und die Glucoside vom Gallotannin- und Ellagitannintypus. Die kondensierten Tannine enthalten die aromatischen Kerne durch C-Bindungen zusammengehalten und können durch Hydrolyse nicht aufgespalten werden. Hierher gehören Ketone, wie Hydroxybenzophenon, Hydroxyphenylstyrylketone und die Mehrzahl der handelsüblichen Tannine, wie Phlobatannine und Catechotannine. Eine Bedeutung der Tannine für den Metabolismus und als Schutz gegen insektizide und fungizide Holzzerstörung ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Tannine finden sich im Holz und in der Rinde überwiegend, aber keineswegs ausschließlich, bei Laubhölzern.

Die Harzsäuren sind ein integrierender Bestandteil der Nadelhölzer. Nach der Art ihrer Gewinnung unterscheidet man Balsamharze, das am lebenden Baum durch Harzung gewonnen wird, und Wurzelharz, das aus den Wurzelstöcken durch Extraktion erhalten werden kann. Die Balsamharzgewinnung ist in Europa stark verbreitet und wird insbesondere in den Ländern der Iberischen Halbinsel, in Griechenland, Frankreich, Deutschland, Österreich und Polen betrieben. Wurzel-

<sup>170</sup> L. E. WISE und E. C. JAHN, *Wood Chemistry*, S. 543 ff., New York 1952; E. HÄGGLUND, *Chemistry of Wood*, S. 332 ff., New York 1951; *Nature of the Chemical Components of Wood*, Tappi Monogr. Series No. 6, S. 133, New York 1948.

<sup>171</sup> H. ERDTMAN, *Naturwiss.* 27, 130 (1939); *Liebigs Ann. Chem.* 539, 116 (1939).

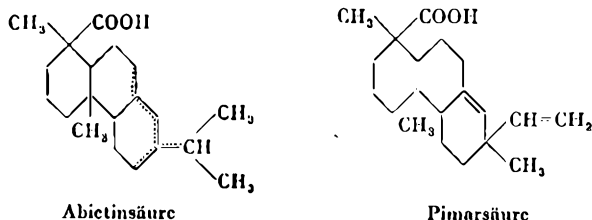
<sup>172</sup> R. D. HAWORTH, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 33, 270 (1936).

<sup>173</sup> H. ERDTMAN, *Liebigs Ann. Chem.* 516, 162 (1935).

<sup>174</sup> G. D. FISHER, L. KYAME und W. G. BICKFORD, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 24, 340 (1947).

<sup>175</sup> K. FREUDENBERG, *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*, Berlin 1920.

harzextraktion wird auf dem amerikanischen Kontinent großtechnisch durchgeführt. Daneben spielt noch das aus den Ablagen der Sulfatzellstoffherzeugung durch Flotation oder Fällung erhaltene Tallöl eine beachtliche Rolle. Seine Gewinnung und Destillierung beschränkt sich auf die Länder mit stark verbreiteter Sulfatzellstoffindustrie. Die Harzsäuren bestehen aus einem Gemisch von Monocarbonsäuren alkylierter Hydrophenanthrenkerne, die zumeist zwei konjugierte Doppelbindungen und 10 % nichtacidisches Material enthalten. Man unterscheidet den Abietinsäure- und den Pimarsäuretypus<sup>176</sup>.



Harze vom Abietinsäuretypus sind säureempfindlich, neigen zur Isomerisation und Oxydation in der Wärme und durch Luftsauerstoff<sup>177</sup>, während diejenigen vom Pimarsäuretypus bei dieser Behandlung unverändert bleiben. Beim Sulfatzellstoffverfahren wird das Harz nicht ausgelöst; es bleibt im Zellstoff und kann später zu den in der Papierfabrikation gefürchteten Harzschwierigkeiten (Ausscheidung aus intermediärer, kolloidaler Lösung) führen. Die verschiedenen im Holz vorkommenden Harztypen bestehen etwa zur Hälfte aus solchen des Abietinsäuretypus. Die im Balsamharz sowie im Extraktionsharz enthaltenen Terpene finden sich auch im Sulfaterpentin der Sulfatzellstoffabriken wieder. Die hauptsächlichen Komponenten des Holzterpentins sind: 50–60 % Terpineol, 15–25 % andere Terpinole, 5–10 % Terpenkohlenwasserstoffe, 5–10 % Borneol, 5–10 % Fenchonalkohol sowie geringe Mengen an verschiedenen Äthern, Ketonen und Phenolen. Die aus der verseiften Form durch Säurefällung freigelegten Säuren des Tallöls bestehen zu je 40–50 % aus Harzsäuren und Fettsäuren und aus 10 % neutralen Bestandteilen, wovon etwa 60 % Fettsäureester, höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Die Fettsäuren setzen sich im wesentlichen aus Oleinsäure, Linolsäure und wenig Linolensäure und Palmitinsäure zusammen<sup>178</sup>.

<sup>176</sup> G. C. HARRIS und T. F. SANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 334, 2079 (1948).

<sup>177</sup> P. F. RITCHIE und L. F. MCBURNEY, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3736 (1949); ebenda 72, 1197 (1950).

<sup>178</sup> O. A. PICKETT und J. M. SCHANTZ, Ind. Eng. Chem. 26, 707 (1934); B. L. BROWNING und J. B. CALKIN, Paper Trade J. 123, No. 26, 45 (1946).

Zahlreiche Hölzer enthalten beträchtliche Anteile an Farbstoffen, was schon aus der noch heute in gewissen Ländern geübten Verwendung von Farbhölzern hervorgeht. SHRINER<sup>179</sup> unterteilt die farbgebenden Komponenten in Ketone, Chinone und Hydrochinone, Benzopyrane und Chromone. Diese chromophoren Substanzen erscheinen in verschiedenen Teilen der Holzzellen: Chloroplaste sind kleine, unterschiedliche Körper, die Chlorophylle und carotenoide Pigmente enthalten; Zellsaft, eine wässrige Lösung oder eine Suspension von verschiedenen gefärbten Verbindungen kann als solcher oder in Verbindung mit Zuckern als Glycosid vorliegen; Cellulose und Lignin in der Zellwand sind häufig mit chromophoren Substanzen durchsetzt oder haben solche adsorbiert. Die bei der Behandlung gewisser Hölzer mit methylalkoholischer Salzsäure auftretende Farbreaktion ist nach ADLER<sup>180</sup> auf eine Reaktion von Phlobotannin mit der Coniferylaldehydgruppe des Lignins zurückzuführen. Der Handelswert und die handwerkliche Bevorzugung gewisser Hölzer beruht oft auf ihrer charakteristischen Färbung, wofür Mahagoni und Ebenholz charakteristische Beispiele sind. Auch die Farbstoffe dürften pflanzenphysiologisch gewisse Schutzfunktionen besitzen.

Diese zwangsläufig gedrängte und lückenhafte Übersicht über den Stand der derzeitigen Erkenntnis über den Aufbau des Holzes kann nur eine Ahnung von dem geheimnisvollen Walten der Natur bei der Schöpfung ihres Produktes vermitteln. Unser Wissen vom makromolekularen Aufbau und der mizellaren Ordnung der Cellulose, über die mikroskopische und submikroskopische Struktur der Zellwand ist noch nicht bis zur Aufklärung der Biosynthese der Kohlenhydrate und der Cellulose vorgedrungen. Noch ist kein Zucker und kein Cellulosefaden aus C-, H- und O-Atomen experimentell aufgebaut worden. Beim Lignin konnte aus Modellsynthesen der natürliche Entstehungsvorgang der Verholzung weitgehend geklärt werden. Über die Herkunft und die Bildung des Coniferins fehlt noch die Gewißheit. Die Rolle der Hemicellulosen und ihre Struktur sind weitgehend geklärt. Ungewiß ist noch ihr Bindungsverhältnis zu den übrigen Holzkomponenten und ihre natürliche Synthese. Je mehr wir hinter die Geheimnisse des Naturproduktes Holz kommen, um so größer wird unsere Bewunderung für die natürlichen Gesetzmäßigkeiten, die sich uns aus den gewonnenen Erkenntnissen offenbaren.

<sup>179</sup> R. L. SHRINER in *Nature of Chemical Components of Wood*, S. 182 ff.

<sup>180</sup> E. ADLER, Svensk Papperstidn. 54, 445 (1951).