Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 8 (1917)

Heft: 1

Artikel: Ueber verschiedene Bindungsarten des Methylalkohols im Pflanzenreich : Bestimmung des Pektin- und Lignin-Methylalkohols in Gewürzen

Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984292

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. 20 per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. 20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND VIII 1917 HEFT 1

Ueber verschiedene Bindungsarten des Methylalkohols im Pflanzenreich. Bestimmung des Pektin- und Lignin-Methylalkohols in Gewürzen.

Von Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes, Vorstand: F. Schaffer.)

Vor einigen Jahren [1]) habe ich, unterstützt durch wertvolle Ratschläge von Prof. Dr. *Tschirch,* festgestellt, dass Pektin Methoxylgruppen enthält, dass es als Methylester der Pektinsäure anzusehen ist. Es konnte auch gezeigt werden, dass der Hauptbestandteil des Traganths [2]), das Bassorin, ein Methylester der Bassorinsäure, des bisher als Oxybassorin aufgefassten Körpers, ist. Da es weiter gelang, den Methylalkohol in selbst sehr verdünnten wässrigen Lösungen zu bestimmen [3]), wurde es möglich, den Pektingehalt in allen beliebigen Lebensmitteln mit Leichtigkeit zu ermitteln, da das Pektin bei der Einwirkung von Alkalien in Pektinsäure und Methylalkohol zerfällt. So wurde der Pektingehalt der meisten Gewürze und ihrer gebräuchlichen Verfälschungsmittel bestimmt. [4]) Bei diesem Verfahren wird angenommen, dass die in Alkohol und Aether unlöslichen, nicht flüchtigen, durch Natronlauge leicht verseifbaren Methylester wirklich stets Pektin seien. Den strengen Beweis dafür haben wir aber nicht in jedem einzelnen Falle erbracht.

Neben Pektin gibt es aber in den meisten Pflanzenmaterialien noch weitere Methoxylverbindungen, in welchen das Methoxyl bedeutend fester

[1]) Diese Mitteilungen, 1914, 5, 172, 225.
[2]) Ebendaselbst, 1914, 5, 256.
[3]) Ebendaselbst, 1915, 6, 1.
[4]) Ebendaselbst, 1916, 7, 42.

gebunden ist und nicht durch Natronlauge in Freiheit gesetzt werden kann. Es handelt sich also offenbar nicht um Methylester, sondern um Methyläther. Das Methoxyl kann daraus nach der *Zeisel*'schen Methode durch Jodwasserstoffsäure als Methyljodid abgespalten werden. Da diese Methode aber ziemlich umständlich und sehr kostspielig ist und da sie nicht gestattet, den veresterten Methylalkohol (Pektin-Methylalkohol) vom verätherten zu trennen, versuchte ich, durch weitern Ausbau meines früher beschriebenen Verfahrens, auch den verätherten, fest gebundenen, bezw. den gesamten Methylalkohol zu bestimmen. Die von mir benutzte Methylalkoholreaktion nach *Denigès* hat zudem den Vorteil, wirklich nur den Methylalkohol zur Bestimmung zu bringen, während nach der *Zeisel*'schen Methode auch die übrigen, eventuell vorhandenen Alkylgruppen mitreagieren. Deshalb ist diese letztere Methode in gewissen Fällen nicht ganz eindeutig.

Wie weiter unten gezeigt wird, lässt sich der verätherte oder, falls das Pektin noch nicht zerlegt worden ist, auch der gesamte Methylalkohol abspalten durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure. Durch Destillation und entsprechende Reinigung des Destillates erhält man eine Lösung, welche zur Ausführung der *Denigès*'schen Reaktion geeignet ist.

Zu den Methoxylderivaten mit fest gebundenem Methoxyl gehört vor allem das Lignin bezw. die Lignocellulosen, der Hauptbestandteil der Methoxylderivate der Hölzer und aller stark verholzten Membranen; in gewissen Fällen sind daneben noch methoxylierte Zellulosen vorhanden; weiter konnten wir feststellen, dass die Korksubstanz, Suberin, Methoxylgruppen enthält.

Unter Lignin verstehen die verschiedenen Forscher, welche über die Holzsubstanz gearbeitet haben, nicht immer genau dasselbe. Meist nimmt man an, das Holz bestehe in seiner Hauptsache aus einer Mischung oder aus einer Verbindung von Zellulose mit Lignin.

Fr. Schulze [1]) berechnete den Ligningehalt von vegetabilischen Produkten aus dem Gewichtsverlust, welchen sie bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden.

Benedikt und *Bamberger* [2]) bestimmten den Methoxylgehalt von Hölzern und fanden unter Zugrundelegung eines Methylgehaltes von 5,29 % für das hypothetische Lignin ähnliche Zahlen wie *Schulze*.

Lange [3]) versteht unter Lignin den Rückstand der Extraktion von Holz mit Wasser, kalter verdünnter Salzsäure, Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge und nochmals mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether. Er versteht darunter also gereinigte Holzsubstanz. Da daraus mit Kupferoxydammoniak keine Zellulose herausgelöst werden kann, nimmt *Lange* an, dass die Zellulose nicht in freiem Zustande vorliege, sondern in Bindung mit dem Komplex, welchen wir heute Lignin nennen. Durch Schmelzen mit

---

[1]) Siehe *Abderhalden*, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, **6**, 64.

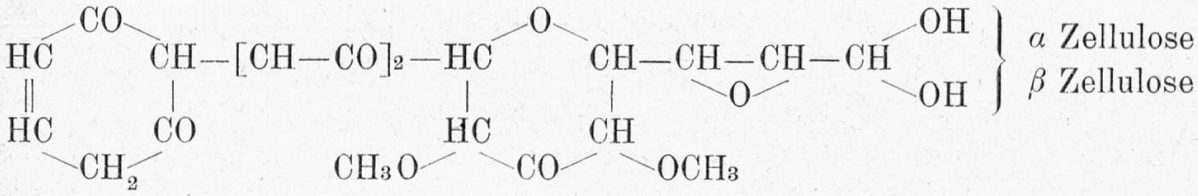
[2]) Ebendaselbst.

[3]) Zeitschr. physiolog. Chem., 1890, **14**, 15, 217.

Kalilauge bei 185° spaltete er die Holzsubstanz in Zellulose und 2 wasserlösliche Ligninsäuren, von welchen die eine in Alkohol löslich, die andere unlöslich ist und die sich offenbar recht nahe stehen. Neben diesen Säuren entstehen noch geringe Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und einigen andern Verbindungen.

Lindsey und *Tollens* [1]) suchten das Lignin aus den Ablaugen der Sulfitzellulosefabrikation zu isolieren. Holz wurde während 28—36 Stunden in geschlossenen Kesseln mit Calciumbisulfit auf 120° oder 18—20 Stunden auf 130° erhitzt. Aus der Lösung isolierten sie eine Ligninsulfosäure von der wahrscheinlichen Formel $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$, welcher eine schwefelfreie Säure $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{12}$ oder, wenn der Schwefel als Sulfogruppe zugegen ist, von der Formel $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{10}$ entspricht. Diese letztere Formel halten die Autoren für die dem wahren Lignin am ehesten entsprechende.

Cross, Bevan und *Beadle* [2]) fanden in der Jutefaser neben der gewöhnlichen Zellulose (α Zellulose) noch eine methoxylhaltige (β Zellulose) mit 6,1% OCH_3. Sie legen ihr die Formel $C_{17}H_{29}O_{15}\text{-}OCH_3$ bei. Die Nichtzellulose, Lignin, von den Autoren Lignon genannt, hat die Formel $C_{19}H_{22}O_9$ und macht etwa 25% der Faser aus. α Zellulose, β Zellulose und Lignin werden als in der Faser mit einander verbunden angesehen, ähnlich wie dies *Lange* für Zellulose und Lignin annimmt. Später [3]) haben diese Autoren folgende Strukturformel für das Jute-Lignin aufgestellt:



Wesentlich andere Ansichten über Lignin entwickeln *J. König* und *E. Rump* [4]). Sie nehmen für die Pentosane, Zellulosen bezw. Hexosane, sowie auch für die Lignine, drei Löslichkeitsstufen an, Proto-, Hemi- und Ortho-Pentosane, -Zellulosen und -Lignine. Die Protoverbindungen sind durch Enzyme oder durch Wasser unter 1—3 Athmosphären Ueberdruck löslich bezw. hydrolysierbar, die Hemiverbindungen sind durch Kochen mit 1—3%-iger Schwefelsäure oder Salzsäure bei 1—3 Athmosphären Ueberdruck löslich, die Orthoverbindungen sind bei Pentosanen und Zellulosen in 72%iger Schwefelsäure in der Kälte oder in verdünnten Säuren unter Druck löslich; für die Ortholignine gilt das nur teilweise, nämlich für das sog. «Ortholignin, ungefärbt», während ein «Ortholignin, gefärbt» auch der Einwirkung dieser Reagentien widersteht. Hingegen sind die sämtlichen Lignine leicht oxydierbar, z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Bei Hölzern macht das «Ortho-Lignin, gefärbt» den Hauptbestandteil der

[1]) Liebig's Annalen, **267**, 341.
[2]) Ber. 1893, **26**, III, 2520.
[3]) Siehe *Dorée* und *Conningham*, Chem. Zentralbl., 1913, II, 216.
[4]) Z. U. N. G., 1914, **28**, 177—222.

Lignine aus; es entspricht bei diesen Ausgangsmaterialien ungefähr dem Lignin der andern Autoren.

Aehnlich wie *König* und *Rump* bin auch ich genötigt, den Begriff «Lignin» etwas weit zu fassen. Ich verstehe unter Lignin im weitern Sinne die nicht flüchtigen, alkohol- und äther-unlöslichen methoxylierten Verbindungen der Pflanzen, welche ihren Methylalkohol nicht schon durch Behandlung mit Natronlauge, wohl aber mit starker Schwefelsäure abgeben. Da der Methoxylgehalt dieser Verbindungen ein wechselnder, meist unbekannter, ist und die Verbindungen im allgemeinen überhaupt nur an ihrem Methoxylgehalt erkannt werden können, kann man ihren Gehalt im allgemeinen nicht angeben. Man wird daher nur von Lignin-Methylalkohol sprechen, nicht von Lignin.

Das Vorhandensein einer chemischen Bindung zwischen Zellulose und Lignin bestreiten *König* und *Rump*. Sie nehmen vielmehr an, dass Zellulose, Lignin und Cutin, die drei Hauptbestandteile der Rohfaser, in inniger Verwachsung in den Membranen vorliegen. Sie glauben dies annehmen zu müssen, da die nach verschiedenen Behandlungsweisen erhaltenen Rückstände von Zellulose + Cutin, Lignin + Cutin, Cutin, unter dem Mikroskop stets eine deutliche Struktur zeigen, was die beiden Autoren nicht für möglich halten würden bei Spaltungsprodukten einer chemischen Verbindung. Dieser Schluss dürfte nicht ganz zwingend sein.

Ich glaube durch folgenden Versuch einen Beitrag zu dieser Frage liefern zu können. Fein geraspeltes und gebeuteltes Tannenholz wurde mit Schwefelsäure in steigenden Konzentrationen je 10—15 Minuten zum Sieden erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt, ausgewaschen und mikroskopisch untersucht. Man wählte die Konzentrationen 10 Volumteile konzentrierter Schwefelsäure + 90 Volumteile Wasser, 20 Säure + 80 Wasser usw. bis 70 Teile Säure + 30 Teile Wasser. Die zu einem andern Zweck vorgenommene Versuchsreihe ist weiter unten genau beschrieben. Auch nach Behandlung mit der höchst konzentrierten Säure war die Struktur des Holzes noch deutlich sichtbar, allerdings erst nach Aufhellung mit etwas Salzsäure und Kaliumchlorat, da das Produkt schwarz war. Die Zellulose war bereits durch die Behandlung mit den verdünnteren Säuregemischen in Lösung gegangen. Allmählich wurde aber auch das Lignin verändert; sein Methylalkohol wurde abgespalten, so dass schliesslich ein vollständig methoxylfreies Produkt übrig blieb.

Trotzdem also eine Gruppe, welche 16 % des Lignins ausmacht, abgespalten wird und das Lignin dabei in eine andere Verbindung übergeht, bleibt die mikroskopische Struktur erhalten. Die äussere Form kann somit nicht darüber Auskunft geben, ob eine chemische Veränderung vor sich gegangen ist oder nicht. Die Argumente von *König* und *Rump* sind nicht stichhaltig. Ihre Befunde beweisen nicht, dass Zellulose und Lignin in der Faser als einzelne chemische Individuen, nur mechanisch gemengt, vorliegen und nicht in gegenseitiger chemischer Bindung.

Schon in der kristallisierten Welt kennen wir ja zahlreiche Fälle von Umwandlungen einer Verbindung in eine andere, ohne dass die äussere Struktur, die Kristallform, geändert wird. Ich denke hier an die Metamorphosen von Mineralien. Allerdings besteht das sekundäre Mineral in diesen Fällen aus Kristallaggregaten der neuen Verbindung. Nur in den äussern Umrissen ist die alte Form gewahrt. Wenn sich aber amorphe Körper chemisch umwandeln, sollte es da nicht von vorneherein zu erwarten sein, dass auch unter dem Mikroskop die alte Struktur sichtbar bleibt? Das Haupterfordernis einer solchen Umwandlung ohne Strukturänderung dürfte sein, dass die eine unlösliche Verbindung dabei in eine andere unlösliche übergeht. Wenn sowohl das Ausgangs-, als auch das Endprodukt der Reaktion unlöslich ist, so fehlt jede Gelegenheit zur Aenderung der äussern Form, abgesehen von eventuellen Quellungen oder Schrumpfungen. Analoge Verhältnisse liegen ja auch beim Färben der Gespinstfasern vor, insofern die Färbungen als chemische Reaktionen angesprochen werden können. Auch beruhen manche mikrochemischen Reaktionen auf diesem Prinzip.

König und *Rump* nehmen an, dass das Lignin durch Einlagerung von Methoxyl oder Acetyl aus Hexosen oder Pentosen gebildet werde (S. 207). An einer andern Stelle ihrer Arbeit (S. 217) geben sie der Auffassung Raum, dass bei der Verholzung der Zellulose $C_6H_{10}O_5$ durch allmähliche Aufnahme von Methoxyl ein Lignin von der Formel $C_6H_6(CH_3)_4O_5$ entstehe, wobei auch die niedriger methoxylierten Derivate noch vorhanden sein können. Da es verschieden hoch methoxylierte Lignine gebe, lasse sich aus dem Gehalt an Methoxyl nicht auf den Ligningehalt schliessen.

Die Vorstellung, welche sich *König* und *Rump* hier vom Lignin machen, steht aber im Widerspruch mit verschiedenen von ihnen selbst festgestellten Tatsachen. Zellulose enthält 44,44 % Kohlenstoff. Eine vierfach methoxylierte Zellulose von der angegebenen Formel würde 55,0 % Kohlenstoff enthalten; die niedriger methoxylierten Derivate müssten zwischen drin stehen. Nun finden aber *König* und *Rump* für die aus 18 verschiedenen Pflanzenmaterialien gewonnenen gefärbten Ortholignine Kohlenstoffgehalte von 67,31 bis 70,03 %; meist liegen sie zwischen 68,5 und 68,8 %. In allen Fällen ist also der Kohlenstoffgehalt ganz beträchtlich höher, als der im Maximum berechnete Wert. Im folgenden zeigt es sich zudem, dass die Methoxylgehalte in der Regel viel niedriger sind, als der aufgestellten Formel einer vierfach methoxylierten Zellulose entsprechen würde. Diese Formel verlangt 27,5 % Methyl [1]).

Für die gefärbten Ortholignine von 20 Vegetabilien fanden *König* und *Rump* 1,28 bis 7,4 %, in einem Falle 10,14 (neuseeländischer Flachs) und in

[1]) *König* und *Rump* berechnen ihre Zahlen gleich wie *Benedikt* und *Bamberger* nicht als Methoxyl, OCH_3, sondern als Methyl, CH_3. Ich werde den Methoxylgehalt bei eigenen Untersuchungen stets als Methylalkohol angeben mit Rücksicht darauf, dass ich bei der kolorimetrischen Bestimmung Methylalkohol als Typlösung verwende. Der Methoxylgehalt lässt sich aus diesen Zahlen berechnen durch Multiplikation mit $\frac{31}{32}$, der Methylgehalt durch Multiplikation mit $\frac{15}{32}$.

einem Falle 22,7 % (Kartoffelschalen). Einzig das Ortholignin der Kartoffelschalen nähert sich der aufgestellten Formel einigermassen. Nun aber besteht Kartoffelschale nach der gewöhnlichen Auffassung aus Korksubstanz, Suberin; eigentliches Lignin kommt darin nur in geringen Mengen vor (siehe S. 17).

Die Methylzahlen, welche *König* und *Rump* für die Gesamtlignine angeben, schwanken zwischen 1,64 und 42,89 (neuseeländischer Flachs). Im letzteren Fall ist der Wert also bedeutend höher, als dem höchst methylierten Lignin entspricht. Dieser Methylgehalt würde 88,63 % Methoxyl oder 91,34 % Methylalkohol entsprechen. Eine wahrscheinliche Erklärung für diese unglaubliche Angabe ergibt sich, wenn wir uns vergegenwärtigen, wie diese Resultate erhalten worden sind. Die Autoren bestimmen das Gesamtmethoxyl im gereinigten Ausgangsmaterial, stellen anderseits fest, wie gross die Menge der oxydierbaren Substanzen ist und berechnen das gefundene Methoxyl bezw. Methyl auf die oxydierbare Substanz, das Lignin. Sie gehen also von der Voraussetzung aus, dass das gesamte Methoxyl vom Lignin stammen müsse. Diese Voraussetzung braucht aber nicht in allen Fällen zuzutreffen und ist wahrscheinlich für den Neuseelandflachs nicht richtig. Nach *Cross, Bevan* und *Beadle* gibt es ja, wie wir weiter oben erwähnt haben, auch eine methoxylierte Zellulose, die β Zellulose mit 6,1 % Methoxyl. Die genannten Autoren haben sie in der Jute aufgefunden.

Wenn wir nun annehmen, dass die Zellulose des Neuseelandflachses nur aus dieser β Zellulose bestehe und dass das ungefärbte Ortho-Lignin denselben Methylgehalt habe wie das gefärbte, so ergibt sich folgende Rechnung, wobei wir uns auf die Zahlen von *König* und *Rump* stützen:

100 Teile Neuseelandflachs enthalten

45,83	Zellulose mit 2,80 Methoxyl oder		1,355	Methyl
1,43	Ortho-Lignin, gefärbt mit . . .		0,145	»
3,73	Ortho-Lignin, ungefärbt mit . .		0,378	»
	Es ergibt sich für das Gesamtmethyl	ber.	1,878	
		gef.	1,825	

Die Rechnung stimmt also; wenn etwa der Methylgehalt des ungefärbten Lignins etwas niedriger sein sollte, würde sie noch besser stimmen.

Wir halten es demnach für sehr wohl möglich, dass die Zellulose des Neuseelandflachses eine methoxylierte Zellulose und mit der von *Cross, Bevan* und *Beadle* in Jute aufgefundenen β Zellulose identisch ist. Den Beweis dafür können wir allerdings nicht bringen, da uns das Ausgangsmaterial fehlt.

Unsere Annahme hat zur Voraussetzung, dass die Zellulose durch das Reagens, welches *König* und *Rupp* anwenden, durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, nicht angegriffen werde. Wir haben an Jutezellulose einen Versuch in dieser Richtung unternommen. 1 g Jute wurde mit 1 %iger Natronlauge ausgekocht, um Pektin und Harze zu entfernen, mit siedendem Alkohol und mit Aether gründlich ausgewaschen und mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd nach *König* während 4 Tagen oxydiert. In dem tadel-

los weissen Material fand man 0,85 % Methylalkohol = 0,82 % Methoxyl, während *Cross, Bevan* und *Beadle* 1,2 % für ihr Zellulosegemisch aus Jute ($\alpha + \beta$ Zellulose) angeben. Bei nochmaliger 24stündiger Oxydation ging der Gehalt allerdings deutlich herunter, ohne aber ganz zu verschwinden. Versuche mit Neuseelandflachs wären natürlich in dieser Frage erst entscheidend. Man müsste die daraus gewonnene Zellulose auf ihren Methoxylgehalt prüfen.

Vergegenwärtigen wir uns nun einmal die Elementarzusammensetzung und den Methoxylgehalt der Lignine verschiedener Autoren.

König und *Rump* geben keine Formel für Lignin an. Gestützt auf ihre Elementaranalysen nehme ich für das gefärbte Ortho-Lignin aus Tannen- und Buchenholz die Formel $C_{22}H_{15}(CH_3)_2O_7$ an. Es ergibt sich danach:

Ber. für $C_{22}H_{15}(CH_3)_2O_7$	Gef. für gefärbtes Ortho-Lignin aus Tannenholz	Gef. für gefärbtes Ortho-Lignin aus Buchenholz
C 68,40	C 68,65	C 68,84
H 5,00	H 5,07	H 4,93
$CH_3(OH)$ 15,20	$CH_3(OH)$ 13,00	$CH_3(OH)$ 15,82

Lange erhielt für seine Ligninsäuren aus Buchen-, Eichen- und Tannenholz nahezu gleiche Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte und zwar für die alkoholunlösliche Ligninsäure bei Tannenholz im Mittel C = 60,44, H = 5,17 %, für die alkohollösliche Säure C = 61,30, H = 4,94 %.

Eine Formel stellt *Lange* nicht auf; er gibt auch keine Zahlen für den Methoxylgehalt. Ich habe die Ligninsäuren nach *Lange*'s Vorschrift hergestellt und, ohne sie zu trennen, den Methoxylgehalt nach *Zeisel* darin bestimmt. Von einer Trennung der Säuren glaubte ich Abstand nehmen zu können, da *Lange* selbst die Vermutung ausspricht, es könnte im Holz nur eine Ligninsäure vorhanden sein und die Verschiedenheit der beiden Säuren könnte von einer Oxydation herrühren. Die alkoholunlösliche Säure liess sich auch durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure allmählich in die lösliche Säure überführen.

Ich erhielt nach *Zeisel* aus 0,2457 g Ligninsäure 0,2443 g AgJ. Dies entspricht 13,55 % CH_3OH.

Nach den Elementaranalysen *Lange*'s und meiner Methoxylbestimmung möchte ich folgende wahrscheinliche Formeln aufstellen:

Alkoholunlösliche Ligninsäure, $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_{10}$

Ber.:	Gef.:
C 60,88	C 60,44
H 5,28	H 5,17
$CH_3(OH)$ 13,53	$CH_3(OH)$ 13,55

Alkohollösliche Ligninsäure, $C_{22}H_{17}(CH_3)_2O_{10}$

Ber.:	Gef.:
C 61,15	C 61,30
H 4,88	H 4,94
$CH_3(OH)$ 13,59	$CH_3(OH)$ 13,55

Durch folgende Hypothese lässt sich ein Zusammenhang in die Formeln von *König, Lange, Lindsey* und *Tollens* bringen:

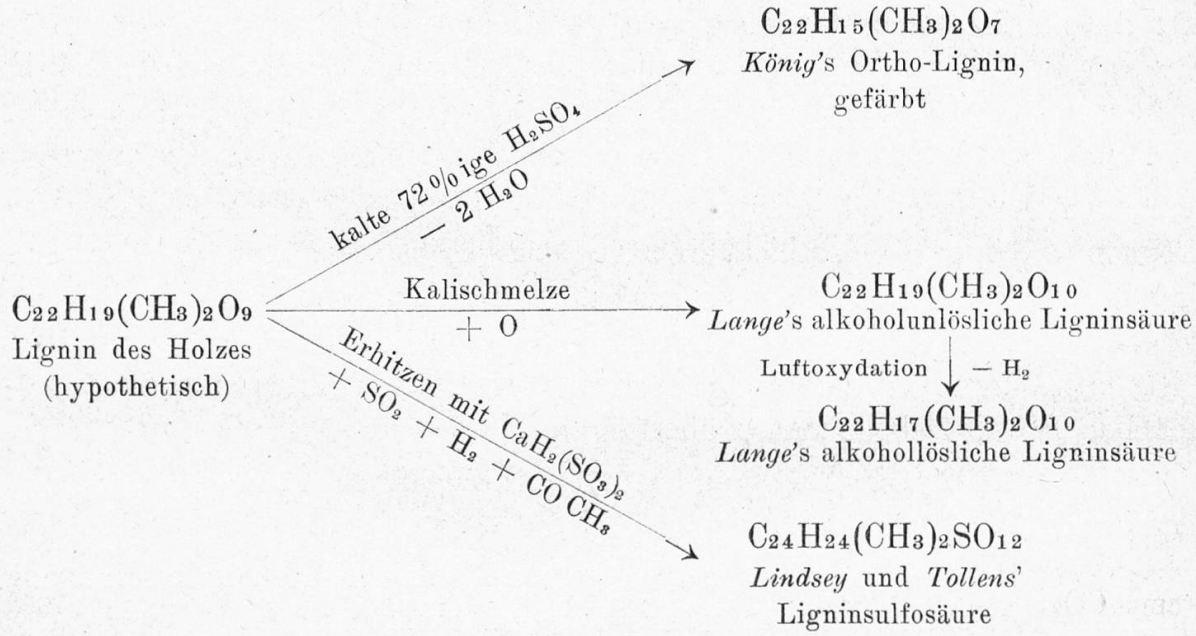
Das wahre Lignin des Holzes entspreche der Formel $C_{24}H_{25}O_9$ oder, da es 2 Methoxylgruppen enthält, der Formel $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_9$, wobei wir vorläufig dahingestellt sein lassen, ob es in freier Form oder an Zellulose gebunden vorkomme.

Aus diesem Lignin entstehe bei der Behandlung mit 72 %iger Schwefelsäure unter Abspaltung von 2 H_2O *König*'s gefärbtes Ortholignin, $C_{22}H_{15}$-$(CH_3)_2O_7$.

Bei der Kalischmelze entstehe aus dem Lignin durch Oxydation, Anlagerung von O, *Lange*'s alkoholunlösliche Ligninsäure, $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_{10}$ und daraus durch weitere Oxydation, Abspaltung von H_2, die alkohollösliche Säure $C_{22}H_{17}(CH_3)_2O_{10}$.

Beim Erhitzen von Lignin mit Calciumbisulfit resultiere durch Anlagerung von SO_2 (vielleicht Bildung einer Sulfogruppe unter Verwendung einer Hydroxylgruppe), H_2 und $COCH_3$, also Acetylierung, die Ligninsulfosäure von *Lindsey* und *Tollens*, $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$. Die zur Acetylierung notwendige Essigsäure könnte durch irgend eine sekundäre Reaktion entstehen.

Wir können die Reaktionen durch folgendes Schema veranschaulichen:



In allen diesen Fällen handelt es sich um Holzlignin. Das Jutelignin von *Cross, Bevan* und *Beadle* $C_{19}H_{22}O_9$ bezw. $C_{17}H_{16}(CH_3)_2O_9$ scheint nicht in diese Reihe zu gehören, da es weniger Kohlenstoff enthält; es mag wesentlich anders zusammengesetzt sein. Wir glauben, dass *König*'s Ortholignin, gefärbt, bei den verschiedenen Hölzern gleich, bei andern Ausgangsmaterialien aber verschieden zusammengesetzt sein kann.

Natürlich halten wir unsere Ligninformel durchaus nicht für bewiesen. Es scheint uns aber, dass sie mit keiner bekannten Tatsache im Widerspruch steht.

Einige eigene Versuche haben wir mit *König*'s Ortholignin, gefärbt, vorgenommen. Der braune Körper ist vollständig unlöslich in Natronlauge, in Salzsäure und in Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird er in *Lange*'s Ligninsäure übergeführt. Erhitzt man ihn mit starker Salpetersäure, so geht er unter Kohlensäureentwicklung grossenteils in Lösung. Erhitzt man ihn mit schwacher Salpetersäure kurze Zeit, z. B. mit 5 %iger Säure 5 Minuten lang, so geht nur wenig in Lösung; ein ziemlicher Teil ist dann in kaltem Wasser unlöslich, in heissem löslich, die Hauptmenge ist in Wasser unlöslich, wohl aber bis auf geringe Spuren (wohl Cutin) mit dunkelbrauner Farbe in Natronlauge löslich. Mineralsäuren fällen die Verbindung in Form von hellbraunen Flocken aus. Auch die wässrige Lösung kann durch Säuren gefällt werden, ist aber dann sehr schwer filtrierbar. Die in Natronlauge lösliche Verbindung ist eine Säure. Man kann sie, wenn auch nicht sehr scharf, mit Natronlauge titrieren. 1 g der Säure entsprechen ca. 3,47 cm^3 n-NaOH. Der Methoxylgehalt geht beim Erhitzen mit 5 %iger Salpetersäure stark zurück. Im Ausgangsmaterial wurden 16,1 % Methylalkohol gefunden, im wasserlöslichen Reaktionsprodukt 4,52, im in Natronlauge löslichen 4,65 %.

Es scheint, dass durch die Behandlung mit Salpetersäure hintereinander eine Reihe von Oxydationsprodukten entstehen, deren Beziehungen zum Ausgangsprodukt nicht leicht festzustellen sind, da fortdauernd Kohlensäure abgespalten wird. Man versuchte die Kohlensäureabspaltung zu kontrollieren, indem man 0,5 g Lignin mit 10 cm^3 Wasser in einem Fraktionierkölbchen, welches mit einem Gasmessrohr verbunden war, in einem siedenden Wasserbade erhitzte und, nachdem es die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, durch einen Scheidetrichter mit 2,5 cm^3 25 %iger Salpetersäure versetzte. Sofort trat eine sehr stürmische Kohlensäureentwicklung ein, die allmählich schwächer wurde, aber auch nach 100 Minuten noch nicht beendigt war.

In der folgenden Tabelle sind die von 15 zu 15 Minuten gebildeten Gasmengen angegeben:

Tab. 1.

Minuten	15	30	45	60	75	90	100	
cm^3 CO_2	62,5	30,0	27,5	19,5	9,5	8,0	7,5	Summe = 164,5

Nach dem Erhitzen fand man noch 14,6 % des in heissem Wasser löslichen und 38 % des in Natronlauge löslichen Körpers; der Rest war salpetersäurelöslich geworden.

Es gelang mir vorläufig nicht, durch Salpetersäureoxydation des Lignins zu irgend welchen wohldefinierten Körpern zu gelangen, abgesehen von einer Spur Oxylsäure, welche in der Salpetersäurelösung nachgewiesen wurde.

Um die verschiedenen Formen, in welchen der Methylalkohol in den Pflanzenfasern gebunden ist, etwas näher kennen zu lernen, wurden zunächst

Versuche mit Tannenholz angestellt. Aus Sägemehl lässt sich mit verdünnter Natronlauge eine kleine Menge Methylalkohol abspalten, nur wenige Prozente des gesamten, welche wir einem gewissen Pektingehalt des Holzes zugeschrieben haben.[1]) Wird das Holz nun weiter mit stärkerer Natronlauge erhitzt, so wird kein Methylalkohol mehr in Freiheit gesetzt, selbst nicht mit 50%iger Lauge. Es ist demnach ausgeschlossen, dass neben der geringen Menge Pektin noch weitere Methylester im Holz vorkommen. Die Hauptmenge muss als Methyläther vorhanden sein und lässt sich, wie wir gefunden haben, durch 70%ige Schwefelsäure abspalten.

Es wurde versucht, das Holzpektin womöglich zu isolieren, um es mit dem Fruchtpektin zu vergleichen. Es sei daran erinnert, dass Pektin in löslicher und in unlöslicher Form, letzteres Protopektin genannt, vorkommt. Das Protopektin wird durch längeres Erhitzen mit Wasser, noch besser mit verdünnter organischer oder unorganischer Säure, auch sehr gut durch Kochen mit Alkohol, in lösliches Pektin übergeführt.[2])

25 g fein geraspeltes und gesiebtes Tannenholz wurden 4 mal mit 200 cm^3 Alkohol (90%ig) während 15 Minuten gekocht und darauf mit 600 cm^3 Aether nachgewaschen. Das alkoholische Extrakt betrug 1,47 g; es war zum kleinsten Teil in Wasser löslich, schmeckte bitterlich, reduzierte nicht Fehling'sche Lösung und bestand hauptsächlich aus Harz. Das ätherische Extrakt betrug 0,02% und bestand ebenfalls aus Harz.

20 g des extrahierten Holzes wurden nun 4 mal mit je 400 cm^3 Wasser 15 Minuten lang ausgekocht und die Auszüge eingedampft. Die beiden ersten Auszüge betrugen zusammen 0,75%, der 3. 0,10% und der 4. 0,09% des Holzes. Da der 3. und 4. Auszug ungefähr gleich gross waren, lässt sich vermuten, dass wir es hier mit Körpern zu tun haben, die erst während des Kochens durch Hydrolyse löslich geworden sind. Der Verdampfungsrückstand der beiden ersten Auszüge war in Wasser nur unvollständig löslich. Man zentrifugierte und erhielt einen in Natronlauge löslichen Niederschlag, aus welchem die Lauge keinen Methylalkohol in Freiheit setzte, 70%ige Schwefelsäure aber 0,44 mg = 0,0022% des Holzes. Die überstehende Lösung gab, mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, einen käsigen Niederschlag, nicht einen gelatinösen, wie Pektin. Weder Natronlauge, noch 70%ige Schwefelsäure entwicktelte daraus Methylalkohol. Das Filtrat der Alkoholfällung war nach dem Eindampfen in Wasser fast unlöslich, in Natronlauge leicht löslich. Natronlauge setzte daraus keinen, 70%ige Schwefelsäure 1,73 mg = 0,0087% Methylalkohol in Freiheit.

Der 3. und 4. Auszug lösten sich ebenfalls nicht klar in Wasser. Mit Alkohol entstanden Fällungen, welche äusserlich pektinähnlich aussahen, aber mit Lauge keinen Methylalkohol entwickelten. Mit 70%iger Schwefelsäure erhielt man eine minimale Reaktion, die höchstens 0,1 mg entsprach.

---

[1]) Siehe diese Mitteilungen, 1916, **7**, 56.

[2]) Siehe: Zur Kenntnis des Pektins, diese Mitteilungen 1914, **5**, 225.

Die Filtrate der Alkoholfällung gaben mit Fehling'scher Lösung eine schwache Reaktion, die nach dem Kochen mit Säure etwas stärker wurde. Phloroglucin und Salzsäure gab bereits in der Kälte eine Rotfärbung. Methylalkohol konnte aus diesem Filtrat weder mit Lauge, noch mit Säure erhalten werden.

Es gelang also nicht, durch Auskochen von mit Alkohol vorbehandeltem Holz mit Wasser auch nur eine Spur Pektin zu erhalten. Man versuchte nun, ob vielleicht die Behandlung mit einer organischen Säure zu einem bessern Resultat führe.

20 g Tannenholz wurden mit 500 cm^3 1%iger Weinsäurelösung eine ½ Stunde bei 1 Athm. Ueberdruck (120°) gedämpft. Unter diesen Bedingungen geht das Fruchtprotopektin leicht in lösliches Pektin über. Man filtrierte ab, destillierte das Filtrat und fand im Destillat 6,6 mg Methylalkohol. Der Destillationsrückstand wurde auf das sorgfältigste unter Verwendung von Lakmus als Indikator neutralisiert, konzentriert und schliesslich fraktioniert mit Alkohol gefällt. Die Fällungen bestanden vorwiegend aus weinsaurem Natrium. In keiner Fraktion konnte durch Natronlauge abspaltbarer Methylalkohol nachgewiesen werden. Das Holzpektin ist somit nicht identisch mit dem Fruchtpektin. Ob überhaupt chemisch nähere Beziehungen zwischen diesen beiden Körpern bestehen ausser der leichten Abspaltbarkeit ihres Methylalkohols, lässt sich zur Zeit nicht sagen.

Der gesamte Methylalkohol lässt sich, wie bereits angedeutet, durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure abspalten. Da *König* die Anwesenheit verschiedener Lignine festgestellt hat und ausserdem noch methoxylierte Zellulosen da sein können, war die Hoffnung berechtigt, durch geeignete Säurekontraktionen vielleicht die eine oder andere dieser Verbindungen zu zerlegen, während die andern unverändert bleiben würden. Man führte deshalb folgende Versuchsreihe aus.

2 g des mit Alkohol und Aether vorbehandelten Holzes wurden zunächst unter den früher angegebenen Bedingungen [1]) mit Natronlauge in Reaktion gebracht, um den Pektin-Methylalkohol abzuspalten, genau neutralisiert und der Methylalkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde filtriert und das Filtrat durch 5 Minuten langes Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure, Verdünnen und Abdestillieren auf gebundenen Methylalkohol geprüft. Das pektinfreie Holz wurde nun je zweimal hinter einander mit steigenden Konzentrationen an Schwefelsäure je 15 Minuten lang erhitzt und jeweilen einerseits der dabei gebildete freie Methylalkohol bestimmt, andrerseits in dem in Lösung gegangenen Anteil nach Konzentration auf ein kleines Volumen mit 70%iger Schwefelsäure auf fest gebundenen Methylalkohol geprüft. Nach jeder Operation wurde auf der Nutsche abgesaugt, ausgewaschen, der Rückstand abgeschabt, in ein gewogenes Kölbchen gebracht, gewogen, um je nach dem Gewicht die zuzusetzende Schwefelsäuremenge

[1]) Siehe diese Mitteilungen, 1916, **7**, 59.

zu berechnen. Dabei liess sich natürlich nicht verhüten, dass jedesmal ein gewisser Anteil des Holzes an dem Filter kleben blieb, besonders bei den höheren Konzentrationen. Deshalb mussten die Werte bei den höheren Konzentrationen in steigendem Masse ganz beträchtlich zu niedrig ausfallen. Man fand folgende Zahlen:

Tab. 2.

Natronlaugebehandlung				mg CH_3OH in 100 g Tannenholz				
				freier CH_3OH		gebundener CH_3OH		
Destillat . . .				48,0		—		
Filtrat				0		10,0		
Schwefelsäurebehandlung								
Vol. H_2SO_4	Vol. H_2O	% H_4SO_4	Siedetemp. der H_2SO_4 bei 724 mm	1. Erhitzen	2. Erhitzen	1. Erhitzen	2. Erhitzen	Summe
1	+ 9	18,0	100°	4,8	0	53,4	14,0	72,2
2	+ 8	28,8	104°	15,2	0	22,2	5,2	42,6
3	+ 7	39,2	107°	4,8	7,4	0	0	12,2
4	+ 6	48,4	127°	21,2	6,4	—	—	26,6
5	+ 5	56,9	141°	43,4	21,6	—	—	65,0
6	+ 4	64,3	162°	560,6	201,0	—	—	761,6
7	+ 3	70,7	186°	388,0	0	—	—	389,8

Mit der 18%igen Schwefelsäure wird nur wenig Methylalkohol direkt in Freiheit gesetzt, 4,8 mg, während 8,4 mg in gebundener Form, also als Lignin oder Ligninderivat, in Lösung gehen und erst durch die Behandlung mit starker Säure ihren Methylalkohol abgeben. Bei der 28,8%igen Schwefelsäure überwiegt auch noch der gebundene Methylalkohol. Bei der 39,2%igen Säure hingegen ist nur noch freier Methylalkohol zu finden. Das Lignin, welches bei dieser Konzentration in Lösung geht, gibt dabei auch seinen Methylalkohol ab. Die Versuche mit den höheren Säurekonzentrationen haben zwar noch minimale Spuren scheinbar freien Methylalkohols in den Filtraten der Destillationsrückstände ergeben; wir addieren sie aber zum freien Methylalkohol, da sie offenbar bei den Destillationen im Rückstand verblieben sind, was verständlich wird, wenn wir uns die früher [1]) untersuchten Destillationsbedingungen vergegenwärtigen.

Man erhält den Eindruck, dass mehrere, mindestens zwei, methoxylierte Körper vorhanden sein müssen, wovon der eine, wir wollen ihn Lignin I nennen, bereits durch 18%ige Schwefelsäure in erheblichem Masse, durch

[1]) Diese Mitteilungen, 1915, **6**, 19—22.

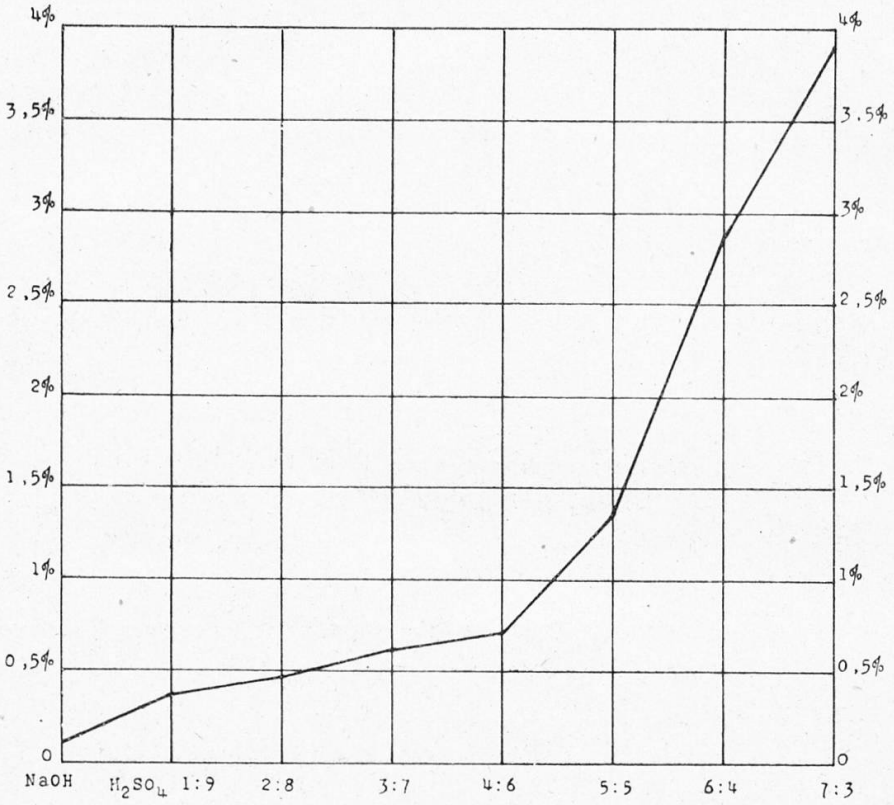
39,2 %ige nahezu ganz gelöst wird, der andere, Lignin II, bei diesen Säurekonzentrationen noch kaum angegriffen und erst durch ca. 60 %ige Säure stark zersetzt wird; aber erst durch 70 %ige Säure wird die Zersetzung vollendet. Der erstere Körper tritt gegenüber dem letzteren quantitativ stark zurück.

Es wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem andern, auf das feinste geraspelten und durch Seidengaze gebeutelten Tannenholz ausgeführt. Auch hier ging eine Alkoholextraktion voraus, um die Angreifbarkeit des Holzes durch die Reagentien möglichst zu erleichtern. Man bestimmte diesmal den freien in den in gebundener Form in Lösung gegangenen Methylalkohol zusammen. Es wurde mit der 18 %igen Säure 6 mal hinter einander je 15 Minuten, mit den andern Konzentrationen 3 mal erhitzt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 und in der nachfolgenden Kurve wiedergegeben.

Tab. 3.

						% Methylalkohol
Natronlaugebehandlung (Pektin)						0,112
	Vol.		Vol.			
Schwefelsäure	1	+	9	1. Erhitzen	0,134	0,247
»				2. »	0,035	
»				3. »	0,020	
»				4. »	0,027	
»				5. »	0,018	
»				6. »	0,013	
»	2	+	8	1. »	0,044	0,101
»				2. »	0,043	
»				3. »	0,014	
»	3	+	7	1. »	0,096	0,140
»				2. »	0,022	
»				3. »	0,022	
»	4	+	6	1. »	0,053	0,096
»				2. »	0,007	
»				3. »	0,036	
»	5	+	5	1. »	0,250	0,650
»				2. »	0,087	
»				3. »	0,313	
»	6	+	4	1. »	0,649	1,526
»				2. »	0,682	
»				3. »	0,195	
»	7	+	3	1. »	0,840	1,015
»				2. »	0,142	
»				3. »	0,033	

Methylalkoholspaltung in Tannenholz durch Natronlauge und Schwefelsäure.



Von den Auskochungen mit Schwefelsäure 1 + 9 ergibt die erste weitaus am meisten, die übrigen progressive abfallende Mengen Methylalkohol; aber auch mit der 6. Auskochung hat die Entwicklung noch nicht aufgehört; es mag sein, dass hier bereits die Zersetzung eines zweiten Lignins begonnen hat. Bis zu der Säurekonzentration 4 + 6 ist die Menge des abgespalteten Methylalkohols noch gering, um mit der Konzentration 5 + 5 (ca. 57 %) stark anzusteigen. Bei 6 + 4 entwickeln sich bereits sehr grosse Mengen des Alkohols und doch genügen drei viertelstündige Auskochungen noch nicht einmal, um den Prozess zu beendigen. Die dritte Auskochung gibt sogar einen bedeutend geringern Wert als die beide ersten. Die Säure 7 + 3 beendigt nun den ganzen Prozess und zwar hauptsächlich schon mit der ersten Auskochung.

Auch durch diese Versuchsreihe wird bestätigt, dass mindestens zwei methoxylierte Körper im Tannenholz vorhanden sind. Eine scharfe Trennung gelingt aber auf diese Weise nicht.

Für die endgültige Bestimmung des Lignin-Methylalkohols entschloss ich mich, 72 %ige Schwefelsäure anzuwenden, also die Säure, welche *König* in kaltem Zustande benützt, um aus der Rohfaser die Zellulose herauszulösen, und 10 Minuten damit zu kochen. Die Säure ist also etwas konzentrierter, als die bei den beiden Versuchsreihen angewendete und wirkt daher schneller. Man könnte ja zwar nach den letzten Resultaten befürchten, 10 Minuten genügten nicht, um die Reaktion zu beendigen. Die Verhältnisse liegen aber bei der Bestimmung wesentlich günstiger. Nach dem Erhitzen

mit Schwefelsäure lassen wir erkalten, setzen eine bestimmte Menge Wasser zu und destillieren das Volumen des zugesetzten ab. Dabei findet eine zweite Erhitzung statt. Es zeigte sich, dass das so behandelte Tannenholz seinen gesamten Methylalkohol mit dem Holzrückstand abgegeben hatte. Bei Wiederholung der ganzen Operation wurde im Enddestillat keine Reaktion mehr erhalten.

Die Schwefelsäure etwa noch stärker als 72 %ig zu wählen, schien bedenklich, da dabei eine Bildung von Methylschwefelsäure oder von Dimethylsulfat zu befürchten sein könnte. Es musste überhaupt noch geprüft werden, ob durch Destillation von Methylalkohol mit 72 %iger Schwefelsäure der Alkohol im Destillat quantitativ wieder gefunden wird. Die ersten Versuche in dieser Richtung verliefen ungünstig. Die Reaktion im Destillat war regelmässig erwas schwächer, als die eines Vergleichstyps. Man sagte sich nun, dass die Schwefelsäure vielleicht oxydierende Stoffe enthalten könnte, welche einen Teil des Methylalkohols zerstörten. Es wurden deshalb Versuche unter Zusatz eines Kriställchens Natriumsulfit vorgenommen. Von da an erhielt man quantitative Resultate. Da sich beim Erhitzen von vegetabilischen Produkten mit 72 %iger Schwefelsäure stets schweflige Säure entwickelt, ist aber eine Oxydation durch Verunreinigungen der Schwefelsäure nicht zu befürchten.

Weitere Versuche mit Tannenholz, welche wir hier nicht genauer wiedergeben wollen, ergaben, dass durch Auskochen des Holzes mit mässig starker, beispielsweise 40 %iger Schwefelsäure methoxylierte Säuren entstehen, welche durch Erhitzen mit Natronlauge in Lösung gehen und als Mineralsäuren aus dieser Lösung als braune Flocken gefällt werden. Sie geben ihren Methylalkohol erst beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure, nicht aber mit Natronlauge, ab. Eine Reindarstellung dieser Säuren dürfte nicht leicht sein. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dass es sich hier um *Lange's* Ligninsäure handelt.

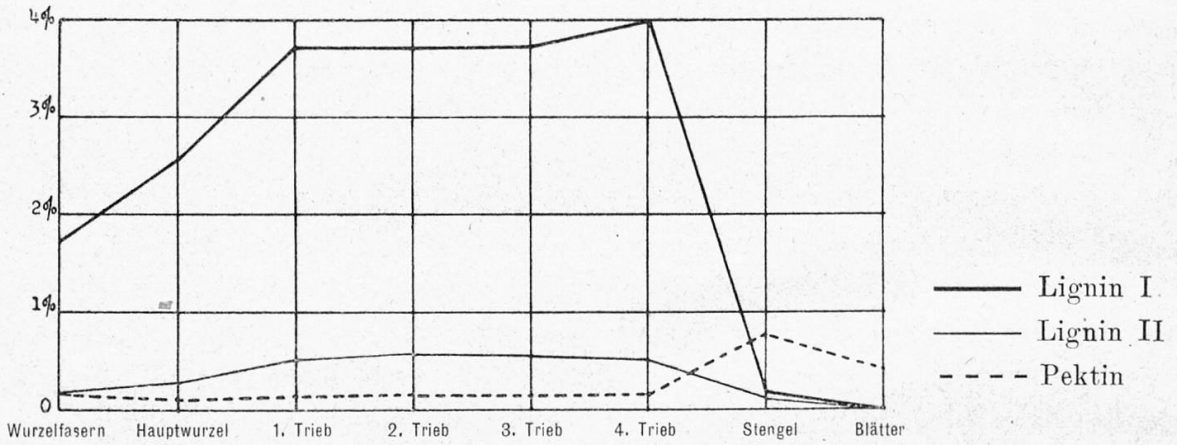
Es wurde nun die Verteilung der methoxylierten Körper in einer Holzpflanze untersucht, und zwar bestimmte man den Methylalkohol, der herrührt von Pektin (durch Natronlauge abspaltbar), von Lignin I (durch 40 %ige Schwefelsäure) und von Lignin II (durch 72 %ige Schwefelsäure abspaltbar). Man wählte dazu eine an einer schattigen Halde gewachsene, im 5. Jahre stehende Esche von 131 cm Länge, die 36 cm lange Wurzel inbegriffen, und 87,6 g Gewicht. Sie wurde Ende April, also kurz nachdem der junge Trieb sich entwickelt hatte, dem Boden entnommen. Man untersuchte getrennt die Wurzelfasern, die Hauptwurzel, die verschiedenen Jahrestriebe, Stengel und Blattstiele und Blätter. Die Hauptwurzel und die Jahrestriebe mit Ausnahme des Jungtriebes wurden geschält und Holz und Rinde getrennt untersucht.

Die Werte sind in der Tabelle 4 und in den graphischen Darstellungen wiedergegeben. Einerseits haben wir dieselben auf % der Trockensubstanz berechnet, andrerseits auf % des Gesamtmethylalkohols.

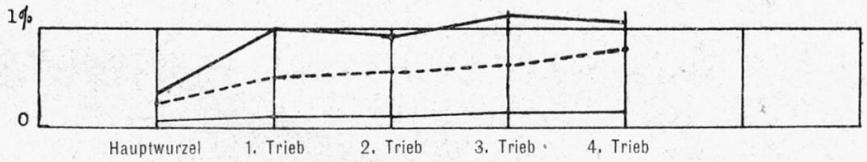
Tab. 4.

Pflanzenteile	Holz							Rinde						
	% CH_3OH a. d. Trockensubstanz berechnet				Auf % des Gesamt-CH_3OH berechnet			% CH_3OH a. d. Trockensubstanz berechnet				Auf % des Gesamt-CH_3OH berechnet		
	Pektin	Lignin I	Lignin II	Gesamt-CH_3OH	Pektin	Lignin I	Lignin II	Pektin	Lignin I	Lignin II	Gesamt-CH_3OH	Pektin	Lignin I	Lignin II
Wurzelfasern . .	0,17	0,16	1,73	2,06	8,2	7,8	84,0	—	—	—	—	—	—	—
Hauptwurzel . .	0,12	0,27	2,56	2,95	4,1	9,1	86,8	0,25	0,06	0,34	0,65	38,5	9,2	52,3
1. Trieb, 5. Jahr .	0,14	0,51	3,69	4,34	3,2	11,7	85,1	0,52	0,11	1,02	1,65	31,5	6,7	61,8
2. Trieb, 4. Jahr .	0,16	0,58	3,67	4,41	3,6	13,2	83,2	0,59	0,11	0,94	1,64	36,0	6,7	57,3
3. Trieb, 3. Jahr .	0,16	0,56	3,78	4,50	3,6	12,4	84,0	0,65	0,17	1,16	1,98	32,8	8,6	58,6
4. Trieb, 2. Jahr .	0,17	0,51	4,00	4,68	3,6	10,9	85,5	0,80	0,18	1,07	2,05	39,0	8,8	52,2
5. Trieb, frisch {Stengel u. Blattstiele}	0,76	0,12	0,18	1,06	71,7	11,3	17,0	—	—	—	—	—	—	—
» » Blätter .	0,41	0	0	0,41	100	0	0	—	—	—	—	—	—	—

Holz.



Rinde.



Die Wurzelfasern und auch das Holz der Hauptwurzel sind ärmer an allen drei methoxylierten Körpern als das oberirdische Holz. Letzteres erfährt an allen drei Bestandteilen eine geringe Zunahme nach den oberen, also jüngeren Teilen hin bis zum vorjährigen Holz. Dies ist auffällig, da man eher beim älteren Holz einen höhern Methoxylgehalt erwartet hätte. Unser Resultat erklärt sich dadurch, dass bei der erst kürzlich ausgetriebenen Pflanze in den obern Teilen des Stammes die abgelagerten Reservestoffe verbraucht, in den unteren aber noch erhalten sind. Die obern Teile enthalten demnach neben der Rohfaser weniger Fremdkörper mehr, als die unteren. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtung gestützt. An mit Jod gefärbten Querschnitten konnte man im Wurzelholz eine beträchtliche

Menge Reservestärke nachweisen; nach oben hin nahm sie immer mehr ab und im letztjährigen Trieb war sie ganz verschwunden. Demnach scheint die eigentliche Holzsubstanz der verschiedenen Jahrgänge ziemlich genau denselben Methoxylgehalt zu besitzen.

Die Rinde zeigt ein ganz anderes Verhälntis der methoxylierten Körper. Die Gesamtmenge ist bedeutend geringer als beim Holz. Während beim Holz der Methylalkoholgehalt des Pektins nur 3—4% des gesamten ausmacht, der des Lignins I 9—13% und der des Lignins II 84—87%, so erreicht der Pektin-Methylalkoholgehalt der Rinde die Höhe von 30—40% des gesamten. Absolut steigt er von der Wurzel bis zur Spitze ziemlich stark an; im Verhältnis zum Lignin schwankt er nicht stark. Das Verhältnis zwischen Lignin I und II ist in der Rinde ein ähnliches, wie im Holz. Die Rinde der Hauptwurzel ist an allen drei methoxylierten Körpern bedeutend ärmer, als die Rinde des Stammes. Bei den Wurzelfasern liess sich natürlich Rinde und Holzteil nicht besonders verarbeiten. Ebensowenig war dies beim Jungtrieb möglich. Die Stengel und Blätter des Jungtriebes zeigen ein starkes Ansteigen des Pektins; es erreicht die Höhe des Rindenpektins. Lignin I und II sind aber darin nur in sehr geringer Menge vorhanden; auch macht hier das Lignin II nur das anderthalbfache von Lignin I aus, während es in den übrigen Fällen stets ein vielfaches davon betrug. Die Blätter endlich enthalten überhaupt kein Lignin mehr, wohl aber ziemlich viel Pektin.

Eine kleine Menge der methoxylierten Körper der Rinde muss aus dem Kork stammen, welcher die Rinde umgibt. In Flaschenkork fanden wir 2,67% Methylalkohol; davon waren 0,19 durch Natronlauge abspaltbar, rührten also wohl von Pektin her. Um eine weitere Trennung der methoxylierten Korkbestandteile zu versuchen, wurde folgendermassen vorgegangen.

Fein geraspelter Kork wurde ½ Stunde mit Wasser bei 2 Athmosphären Ueberdruck gedämpft und gepresst. Im schwach braunen Presssaft fand man nur 0,05% Methylalkohol, auf das Ausgangsmaterial berechnet. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert. Aus dem Auszug konnten Kristalle von Cerin isoliert werden, die sich als frei von Methyl erwiesen. Nun wurde der Extraktionsrückstand 40 Minuten lang mit 5%iger Natronlauge zum schwachen Sieden erhitzt, filtriert und der Rückstand mit Wasser gründlich ausgeknetet und nachgewaschen. Aus der Lösung liess sich mit Mineralsäure ein braunes, in der Kälte flockiges, in der Wärme dickflüssiges, wachsähnliches Säuregemisch fällen, welches 2,6% durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbaren Methylalkohol enthielt. Dieses Säuregemisch war in Ammoniak nur teilweise löslich. Der unlösliche Anteil, ein etwas gallertartiger Körper, enthielt 1,4% Methylalkohol. Der lösliche Anteil wurde mit Bariumchlorid versetzt und so eine Bariumsalzfraktion mit 15,66% Barium und 3,28% Methylalkohol gefällt. Das Filtrat der Bariumsalze gab mit Salzsäure eine kolloidale Trübung; durch Zusatz von Ammonchlorid liessen sich hellbraune Flocken mit 1,73% Methylalkohol fällen. Das Filtrat dieser Fällung

wurde ausgeäthert und so eine geringe Menge eines flüssigen Harzes mit 2,07 % Methylalkohol gewonnen. Es scheint demnach, dass im Kork eine ganze Reihe verschiedener methoxylierter Säuren zugegen sind.

Der in Natronlauge unlösliche Korkrückstand betrug 14,4 % des Ausgangsmaterials. Unter dem Mikroskop zeigte dieser Rückstand noch vollkommen die Korkstruktur. Phlorogluzin und Salzsäure erzeugte eine deutliche Rotfärbung. Der Rückstand enthielt 4,76 % Methylalkohol. Demnach ist im Kork auch eine gewisse Menge Lignin vorhanden, und zwar berechnet sich der Lignin-Methylalkohol zu ca. 25 % des Gesamtmethylalkohols.

Ein weiteres Produkt, welches wir in den Kreis unserer Untersuchungen zogen, ist Heu. Durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. *Schenk* und Herrn Prof. *Burri* erhielt ich verschiedene Proben Heu, welche eine mehr oder weniger starke Braunheugährung durchgemacht hatten. Es konnten so die Veränderungen studiert werden, welche an totem Pflanzenmaterial in Bezug auf die methoxylierten Stoffe eintreten können. Ich danke Herrn Dr. *Schenk* und Herrn Prof. *Burri* auch an dieser Stelle verbindlichst für ihre Zuvorkommenheit.

Die untersuchten Proben stammen von einem im Herbst 1916 auf der landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt Liebefeld ausgeführten Heugährungsversuch. Am 17. Oktober, nachdem der Versuch abgebrochen und der Heustock zum Teil abgedeckt und ausgebreitet worden war, wurden folgende Proben entnommen:

1. Normales Heu (von der Oberfläche des Heustockes).
2. Schimmliges Heu, etwas dunkler als das normale (aus einer tiefer liegenden Schicht.
3. Tief braunes Heu, entspricht der Hauptmasse des Heustocks.
4. Dunkelstes Heu, wurde besonders hervorgesucht.

Man bestimmte in allen Proben den Wassergehalt, Asche und Methylalkohol in verschiedenen Bindungsarten. Das Braunheu Nr. 3 untersuchte man noch nach anderer Richtung.

Zur Vergleichung der Analysenzahlen schien mir die Berechnung auf die Trockensubstanz nicht zu genügen, da ja bei der Heugährung ein Substanzverlust eintritt und somit 100 g Trockensubstanz des unveränderten Heus einer geringern Menge Braunheu entspricht. Die Berechnung auf gleiche Aschengehalte schliesst diesen Fehler aus. Man rechnete daher die Analysenzahlen auf die Substanzmenge um, welche dem Aschengehalt des normalen Heus entspricht.

Ausser Gesamt-Methylalkohol und Pektin-Methylalkohol bestimmte man noch denjenigen von *König*'s Ortho-Lignin, gefärbt, also des Lignins, welches in kalter, 72 %iger Schwefelsäure unlöslich ist. Man ging aber noch etwas weiter. Schon *König* und *Rupp* geben an, dass ihr Ortho-Lignin, gefärbt, gelegentlich teilweise löslich ist in Alkalien. Wir bestimmten auch diesen Anteil besonders und nennen ihn Ortho-Ligninsäure, gefärbt. Er hat äusserlich eine gewisse Aehnlichkeit mit *Lange*'s Ligninsäure; ob eine Beziehung

dazu besteht, wissen wir nicht. Es ist wahrscheinlich nicht der Fall. Aus der Differenz zwischen Gesamtlignin und Ortho-Lignin, gefärbt, lässt sich noch der Methylalkohol des von *König* als Lignin, ungefärbt, bezeichneten, in 72%iger Schwefelsäure löslichen Anteils der methoxylierten Körper berechnen. Da unsere Versuche aber nicht an der Rohfaser, sondern am Heu selbst vorgenommen worden sind, sind die von *König* übernommenen Bezeichnungen mit einer gewissen Einschränkung aufzufassen.

Unsere Werte sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

% *Methylalkohol in verschiedenen Bindungsarten.*

Tab. 5.	Nr. 1 Normales Heu %	Nr. 2 Schimmlig. Heu %	Nr. 3 Tiefbraun. Heu %	Nr. 4 Dunkelstes Heu %
Gesamt CH_3OH	0,927	0,856	0,760	0,759
CH_3OH des Pektins	0,481	0,216	0,041	0,033
Differenz = CH_3OH der Gesamtlignine	0,446	0,640	0,719	0,726
CH_3OH des Ortho-Lignins, gefärbt .	0,147	0,226	0,270	0,290
CH_3OH der Ortho-Ligninsäure, gefärbt	0,147	0,137	0,150	0,148
CH_3OH des Lignins, ungefärbt . . .	0,152	0,277	0,299	0,288

Der Pektin-Methylalkohol verschwindet bei der Heugährung nahezu vollständig. Wir haben dies auch nicht anders erwartet nach Analogie mit frühern Versuchen, bei welchen sich zeigte, dass das Pektin des Obstes bei der Fäulnis vollständig in Pektinsäure und Methylalkohol zerfällt. Da die Heugährung durch Mikroorganismen eingeleitet wird, war auch hier ein Zerfall des Pektins zu gewärtigen.

Der Gesamtmethylalkohol nimmt eigentümlicher Weise nur verhältnismässig schwach ab, lange nicht so viel, wie dem Verlust an Pektin-Methylalkohol entspricht. Andrerseits sehen wir, dass die Gesamtlignine ziemlich beträchtlich zunehmen und zwar kommt diese Zunahme in erster Linie dem Ortholignin, gefärbt, in zweiter Linie dem Lignin, ungefärbt, zu. Der Gehalt an Ligninsäuren ändert sich nicht.

Wir haben also das interessante Ergebnis, dass bei der Heugährung Lignin gebildet wird, bezw., dass eine Methoxylierung gewisser Körper stattfindet. Hand in Hand mit einer starken Abnahme des durch Natronlauge abspaltbaren, geht eine ziemlich beträchtliche Zunahme des durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbaren Methylalkohols.

Suchen wir nun das Schicksal des Pektin-Methylalkohols etwas genauer zu erforschen und zwar an Hand von Versuchen mit dem Braunheu Nr. 3. Diese Probe war in warmem Zustande aus der Mitte einer grossen am Boden liegenden Heupartie entnommen und gleich in eine Flasche abgefällt worden. Beim Auseinandernehmen des heissen Heustocks soll sich ein scharfer, durchdringender Geruch bemerkbar gemacht haben. Auch unsere Probe zeigte den Geruch noch ein wenig. Man vermutete die Anwesenheit von Oxydationsprodukten des Methylalkohols, Formaldehyd oder Ameisensäure, neben eventuell noch vorhandenem freien Methylalkohol.

Ein Teil unseres Braunheus wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat geteilt, die eine Hälfte mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt, um den eventuell vorhandenen Formaldehyd zu zerstören, und nochmals destilliert. In diesem Destillat liess sich nach *Denigès* keine Spur Methylalkohol nachweisen. Die andere Hälfte wurde ohne Zerstörung des Aldehydes geprüft. Es entstand eine äusserst schwache Farbenreaktion, welche 0,7 mg Formaldehyd in 100 g Heu entsprach.[1]) Unveränderter Methylalkohol war also nicht, Formaldehyd nur in minimalen Spuren zugegen.

Ein positives Resultat lieferte jedoch die Prüfung auf Ameisensäure. Ihr muss der scharfe Geruch des heissen Braunheus zugeschrieben werden. Man destillierte das Heu mit Wasserdampf und titrierte das Destillat. Dann konzentrierte man es und bestimmte in einem Teil durch mehrstündiges Erhitzen mit Sublimat die Ameisensäure. In dem Rest wurde die Ameisensäure mit Chromsäure oxydiert, die übrigen flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert, in die Bariumsalze übergeführt und ihr Bariumgehalt bestimmt. Man fand 52,18 % Barium, während sich für Essigsäure 53,84 % berechnet. Die flüchtigen Säuren bestehen somit neben Ameisensäure zum grössten Teile aus Essigsäure. Es ergaben sich, auf die Trockensubstanz berechnet, 0,292 % Ameisensäure und 1,05 % Essigsäure. Auf den Aschengehalt des Normalheues bezogen, macht das 0,320 % Ameisensäure.

Der Pektin-Methylalkoholgehalt ist bei der Braunheubildung von 0,481 auf 0,041 % heruntergegangen; er hat also um 0,440 % abgenommen. Dies würde 0,633 % Ameisensäure entsprechen. Die Gesamtabnahme des Methylalkohols beträgt 0,927—0,720 = 0,167 % entsprechend 0,240 % Ameisensäure. Da die gefundene Ameisensäuremenge geringer ist als die aus dem Pektin-Methylalkoholverlust berechnete, könnte man vermuten, dass ein Teil des aus dem Pektin frei werdenden Methylalkohols nicht oxydiert, sondern zu weiteren Methoxylierungen, zur Ligninbildung verwendet werde. Beweisen lässt sich eine solche Vermutung zur Zeit nicht, da wir nicht wissen, ob unsere Heuprobe noch die gesamte, aus ihr entstandene Ameisensäure enthält oder ob vielleicht ein Teil entwichen ist.

Die hier aufgeworfene Frage ist jedenfalls von grossem theoretischem Interesse, weil ihre Bejahung vielleicht dazu führen könnte, auch für die Entstehung des Lignins in der lebenden Pflanze dem Pektin eine vermittelnde Rolle zuzuschreiben. Jedenfalls scheinen unsere an der Esche gemachten Erfahrungen (siehe oben) nicht gegen eine solche Möglichkeit zu sprechen, da aus dem pektinreichen, nahezu ligninfreien, frischen Stengel pektinarmes, ligninreiches Holz entsteht. Jedenfalls sind diese Verhältnisse aber noch weit davon entfernt, abgeklärt zu sein. Wir können gegenwärtig nur feststellen, dass bei der Heugährung der aus Pektin abgespaltene Methylalkohol verschwindet und an seine Stelle Ameisensäure tritt und dass andrerseits der Lignin-Methylalkohol zunimmt.

---

[1]) Siehe diese Mitteilungen, 1915, **6**, 8.

Dieselben Bindungsarten des Methylalkohols, welche wir im Heu bestimmt haben, wurden nun auch in einigen andern, unter sich recht verschiedenen Produkten bestimmt, in Tannenholz, Jute, Weizenkleie, Flaschenkork und Kartoffelschalen, wobei wieder nicht die Rohfaser, sondern das Pflanzenmaterial selbst verarbeitet wurde. Neben dem Methylalkohol geben wir auch den Gehalt an Pektin (berechnet durch Multiplikation des Pektin-Methylalkohols mit 10), an Ortho-Lignin, gefärbt und an Ortho-Ligninsäure, gefärbt, an. Die Kartoffelschalen wurden zur Entfernung der Stärke mit angesäuertem Wasser einige Zeit gekocht und mit viel Wasser gründlich ausgewaschen und dabei von Hand mechanisch gereinigt. Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tab. 6.	Tannenholz	Jute	Weizen-kleie	Flaschen-kork	Kartoffel-schalen
	%	%	%	%	%
Gesamt-Methylalkohol	4,65	3,09	0,54	2,67	2,40
CH_3OH des Pektins	0,11	0,06	0,03	0,19	0,27
» » Gesamt-Lignins . . .	4,54	3,03	0,51	2,48	2,13
» » Ortho-Lignins, gefärbt .	4,43	1,53	0,006	1,81	1,23
» der Ortho-Ligninsäure, gefärbt	0	0	0,003	0,63	0,38
» des Lignins, ungefärbt . . .	0,11	1,50	0,50	0,04	0,52
Gehalt an Pektin	1,1	0,6	0,3	1,9	2,7
» » Ortho-Lignin, gefärbt . .	31,27	9,06	4,80	31,28	18,64
Dessen Methylalkoholgehalt . . .	16,10	16,89	1,21	5,77	6,61
Gehalt an Ortho-Ligninsäure, gefärbt	0	0	1,20	26,77	18,70
Deren Gehalt an Methylalkohol . .	—	—	2,11	2,36	2,01

Der Pektingehalt ist überall gering. Bei Tannenholz macht das Ortho-Lignin, gefärbt, den Hauptbestandteil des Gesamt-Lignins aus, während bei Jute auch das Lignin, ungefärbt, stark vertreten ist. Nun ist aber in diesem Lignin, ungefärbt, das gesamte Methoxyl der β Zellulose der Jute vorhanden, wodurch ein viel zu hoher Lignin-Methylalkoholgehalt vorgetäuscht wird. Beide Produkte, Holz und Jute, sind frei von Ligninsäure. Bei Weizenkleie tritt das Ortho-Lignin, gefärbt, ganz zurück. Nahezu die Gesamtheit der methoxylierten Körper ist hier in kalter, 72%iger Schwefelsäure löslich. Bei Kork hatten wir in den weiter oben beschriebenen Versuchen 14,4% unlöslichen Rückstand gefunden. Die kalte 72%ige Schwefelsäure hinterlässt einen ½mal grössern Rückstand. Auch nachdem derselbe mit heisser Natronlauge behandelt worden ist, macht er noch 31,28% des Ausgangsmaterials aus. Dieses Ortho-Lignin, gefärbt, enthält noch einen grossen Teil der Ester des Korks. Starke Schwefelsäure greift den Kork also nur ungenügend an. Bei Kartoffelschale liegen die Verhältnisse natürlich ganz analog; die Zahlen sind auch ziemlich ähnlich.

Aus der Gesamtheit unserer bisherigen Versuche ergibt sich, dass in den pflanzlichen Materialien eine grosse Anzahl von methoxylierten Körpern vorhanden sein müssen. Je nach dem Ausgangsmaterial und je nach dem

Verfahren, welches wir anwenden, können wir aus den einen oder andern dieser Verbindungen den Methylalkohol abspalten. Ein geringer Teil lässt sich in der Regel mit Natronlauge in Freiheit setzen; in gewissen Fällen gehen Methoxylderivate durch Natronlauge in Lösung, ohne ihren Methylalkohol zu verlieren, in andern Fällen erfolgt dies erst nach vorhergehender Behandlung mit kalter 72%iger Schwefelsäure, wieder in andern Fällen nach dem Kochen mit 40%iger Schwefelsäure. Mit steigenden Säurekonzentrationen lassen sich hinter einander verschiedene Methoxylderivate herauslösen; bei den schwächern Konzentrationen bleibt ihr Methoxylgehalt erhalten, bei den stärkern wird er abgespalten.

Wir haben uns bei der Untersuchung von Gewürzen und ihren Verfälschungsmitteln darauf beschränkt, den gesamten, mit 72%iger Schwefelsäure abspaltbaren und den durch Natronlauge abspaltbaren Methylalkohol (= Pektin-Methylalkohol) zu bestimmen. Aus der Differenz ergibt sich dann der Lignin-Methylalkohol.

Die Pektin-Methylalkoholbestimmungen sind bereits vor ungefähr einem Jahre veröffentlicht worden. Wir müssen sie hier wieder angeben, weil wir sie eben zur Berechnung des Lignin-Methylalkohols benötigen.

Die Tabellen 7 und 8 geben die in einer grössern Anzahl von Gewürzen und ihren gebräuchlichen Verfälschungsmitteln erhaltenen Zahlen wieder. Die Gewürze sind die bereits in frühern Arbeiten verwendeten, mir zum grossen Teil von Herrn *Arragon,* Kantonschemiker in Lausanne, gütigst zur Verfügung gestellten Proben.

Es geht aus unserer Bestimmungsmethode hervor, dass wir unter Lignin-Methylalkohol den Methylalkohol aller nicht flüchtigen, in Alkohol und Aether unlöslichen Methoxylderivate, abzüglich des Pektins, verstehen. Es können also gelegentlich Kork, methoxylierte Zellulose, methoxylierte Säuren u. a. m. dabei sein.

Die unterirdischen Organe sind arm an Pektin und Lignin. Wir haben dies ja schon weiter oben am Beispiel der untersuchten Esche festgestellt. Unter den Zimtrinden sehen wir einen deutlichen Unterschied zwischen Ceylon-Zimt und chinesischem Zimt. Ceylon-Zimt gibt höhere Lignin- und niedrigere Pektinwerte, als chinesischer Zimt. Ceylon-Chips unterscheidet sich nicht deutlich von Ceylon-Zimt. Der japanische Holzzimt hat einen sehr hohen Lignin- und einen sehr niedrigen Pektingehalt. Bei den Blättern und Kräutern halten sich Pektin und Lignin ungefähr die Wage, ausser bei Lorbeer, wo das Lignin stark überwiegt. Die Blüten und Blütenteile zeichnen sich durch hohen Pektin- und niedrigen Ligningehalt aus. Der Fruchtstand Sternanis zeigt einen hohen Lignin- und ziemlich niedrigen Pektingehalt. Illicium religiosum scheint an beiden Bestandteilen ärmer zu sein; dies müsste aber noch an weitern Proben erhärtet werden, wenn man darauf etwa eine Unterscheidung gründen wollte. Bei den Früchten überwiegt meist der Ligningehalt; doch ist auch er im allgemeinen recht niedrig, ausser etwa bei Piment und Koriander. Schwarzer Pfeffer zeigt durchweg

Tab. 7. Gewürze, Gehalt an Gesamtmethylalkohol, Pektin- und Lignin-Methylalkohol.

Nr.		Herkunft	% Gesamt-CH_3OH	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH
	A. Unterirdische Organe.				
1	Ingwer, Zingiber officinale Roscoe . . .	Bengalen	0,32	0	0,32
2	» . . .	Cochin	0,08	0,01	0,07
3	» . . .	Japan	0,11	0,01	0,10
4	» . . .	—	0,10	0,01	0,09
5	Zittwer, Curcuma Zedoaria Roscoe . . .	—	0,10	0,01	0,09
6	Galgant, Galanga officinarum Hauce . .	—	0,73	0,02	0,71
7	» . .	—	0,72	0,02	0,70
8	» . .	—	0,30	0	0,30
9	Süssholz, Glycyrhiza glabra L.	—	0,83	0,18	0,65
	B. Rinden.				
10	Ceylon-Zimt, Cinnamomum Ceylanicum, 0000	Ceylon	2,15	0,34	1,81
11	» » 000	»	1,72	0,21	1,51
12	» » 0	»	2,55	0,28	2,27
13	» » II	»	2,29	0,23	2,06
14	» »	»	1,61	0,24	1,37
15	» »	»	1,73	0,26	1,47
16	» »	»	2,19	0,30	1,89
17	» »	»	2,36	0,27	2,09
18	» »	»	2,38	0,28	2,10
19	» » dünne, schlecht geschälte Rinde . .	»	1,74	0,23	1,51
20	» » sehr dicke, ziemlich schleimige Rinde	»	1,56	0,44	1,12
21	Ceylon Chips, Ceylonzimtabfälle	»	1,96	0,22	1,74
22	» » »	»	2,11	0,24	1,87
23	Chinesischer Zimt, Cinnamomum Cassia Bl.	China	0,98	0,32	0,66
24	» »	»	1,22	0,33	0,89
25	» »	»	1,24	0,31	0,93
26	» »	»	1,36	0,32	1,04
27	» »	»	1,49	0,32	1,17
28	» » Cassiabruch	»	1,68	0,34	1,34
29	Holzzimt, Cassia lignea	Japan	2,75	0,11	2,64
30	Sehr schleimiger Zimt, frei von Zimtaldehyd	—	2,06	0,18	1,88
	C. Blätter und Kräuter.				
31	Dill, Anethum graveolens (Pulver) . . .	—	1,12	0,59	0,53
32	Estragon, Arthemisia dracunculus sativus	—	1,25	0,62	0,63
33	Majoran, Majorana hortensis Much. . . .	—	1,14	0,41	0,73
34	Rosmarin	—	0,62	0,42	0,20
35	Lorbeerblätter, Laurus nobilis L.	—	1,17	0,16	1,01
36	»	—	1,24	0,08	1,16

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Nr.		Herkunft	% Gesamt-CH_3OH	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH
	D. Blüten und Blütenteile.				
37	Gewürznelken, Caryophyllus aromaticus L.	Sansibar	0,68	0,41	0,27
38	»	»	0,78	0,54	0,24
39	»	»	0,93	0,55	0,38
40	»	Amboina	0,62	0,48	0,14
41	»	—	0,68	0,36	0,32
42	Zimtblüten, Cinnamomum Cassia Bl. . .	China	0,71	0,43	0,28
43	Safran, Crocus sativus	Spanien	0,60	0,50	0,10
	E. Früchte.				
44	Sternanis, Illicium anisatum L.	China	2,37	0,39	1,98
45	»	»	2,60	0,46	2,14
46	» Illicium religiosum Siebold . .	Japan	1,41	0,27	1,14
47	Vanille, Vanilla planifolia And. Kleine Frucht .	—	0,61	0,14	0,47
48	» Mittlere Grösse	—	0,59	0,10	0,49
49	» Bourbon [1])	Réunion	0,63	0,08	0,55
50	» »	»	0,67	0,12	0,55
51	» »	»	0,72	0,13	0,59
52	» »	»	0,73	0,13	0,60
53	» »	»	0,76	0,14	0,62
54	Kardamomen, Ellettaria major	Ceylon	0,17	0,05	0,12
55	»	Malabar	0,10	0,06	0,04
56	»	—	0,15	0,05	0,10
57	Schwarzer Pfeffer, Piper nigrum L. . .	Batavia	0,77	0,07	0,70
58	» » . .	Java	0,79	0,06	0,73
59	» » . .	Tellichéry	0,85	0,15	0,70
60	» » . .	»	0,94	0,17	0,77
61	» » . .	Singapore	0,91	0,05	0,86
62	» » . .	Lampong	0,76	0,06	0,70
63	» » . .	Aleppi	0,95	0,24	0,71
64	» » . .	Malabarküste	0,57	0,10	0,47
65	» » . .	—	0,52	0,01	0,51
66	Weisser Pfeffer, Piper album	Indien	0,24	0,05	0,19
67	» »	Singapore	0,28	0,03	0,25
68	» »	»	0,36	0,17	0,19
69	» »	Muntok	0,19	0,06	0,13
70	» »	»	0,24	0,05	0,19
71	» »	»	0,28	0,19	0,09
72	» »	Penang	0,24	0,13	0,11
73	» »	—	0,21	0,04	0,17

[1]) Die Bourbon-Vanillen sind verwechselt worden; die Pektin- und Lignin-Methylalkoholgehalte wurden deshalb willkürlich zusammengestellt.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Nr.		Herkunft	% Gesamt-CH_3OH	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH
74	Langer Pfeffer, Piper longum L. . . .	—	0,15	0,01	0,14
75	» » . . .	—	0,37	0,15	0,22
76	Piment, Nelkenpfeffer, Pimenta officinales Berg.	Mexiko	2,15	0,29	1,86
77	» »	Jamaika	2,17	0,31	1,86
78	Paprika, span. Pfeffer, Capsicum annuum L. (Pulver)	—	0,73	0,32	0,41
79	» mild, wohl Rosenpaprika . . .	—	1,03	0,51	0,52
80	Cayennepfeffer, Capsicum frutescens L. .	—	1,20	0,23	0,97
81	Wacholderbeeren, Juniperus communis L. .	Schweiz	1,03	0,25	0,78
82	Kümmel, Carum Carvi L.	Holland	0,45	0,14	0,31
83	» »	—	0,21	0,13	0,08
84	»	—	0,26	0,08	0,18
85	Anis, Pimpinella Anisum L.	Spanien	0,36	0,15	0,21
86	»	—	0,41	0,11	0,30
87	»	—	0,48	0,14	0,34
88	Fenchel, Foeniculum officinale All. . . .	—	0,81	0,13	0,68
89	Koriander, Coriandrum sativum L. . . .	—	1,77	0,17	1,60
90	» . . .	—	1,98	0,15	1,83
91	» . . .	—	2,01	0,11	1,90
	F. Samen.				
92	Weisser Senf, Sinapis Brassica alba . .	—	0,11	0,07	0,04
93	» » . .	—	0,16	0,08	0,08
94	Schwarzer Senf, Sinapis nigra L. . . .	—	0,16	0,07	0,09
95	» » . . .	—	0,17	0,08	0,09
96	Muskatnuss, Myristica fragans Houtt . .	Banda	0,16	0,05	0,11
97	» . .	»	0,16	0,06	0,10
98	» . .	»	0,18	0,06	0,12
99	» . .	»	0,19	0,07	0,12
100	» . .	Java	0,22	0,06	0,16
101	» . .	—	0,21	0,05	0,16
102	» . .	—	0,22	0,07	0,15
103	» lange, Papua-Muskatnuss . .	—	0,14	0,05	0,09
	Samenmantel.				
104	Macis, Myristica fragans Houtt.	Banda	0,56	0,34	0,22
105	»	»	0,62	0,37	0,25
106	»	—	0,57	0,26	0,31

Tab. 8. Gewürzverfälschungsmittel, Gehalt an Gesamtmethylalkohol, Pektin- und Lignin-Methylalkohol.

Nr.		% Gesamt-CH_3OH	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH
	1. Stärkesorten.			
1	Kartoffelstärke . . .	0	0	0
2	Weizenstärke . . .	0	0	0
3	Reisstärke	0	0	0
	2. Getreide.			
4	Weizenmehl (Vollmehltyp) .	0	0	0
5	Roggenmehl	0,16	0	0,16
6	Gerstenmehl	0,03	0	0,03
7	Hafer, geschält . . .	0,06	0,03	0,03
8	Hafermehl	0,06	0	0,06
9	Maismehl	0,09	0,07	0,02
10	Reis, indischer . . .	0	0	0
	3. Leguminosen.			
11	Erbsmehl	0,05	0,03	0,02
12	Wicken	0,08	0,07	0,01
13	Bohnenmehl	0,19	0,28	—
	4. Blüten und Blätter.			
14	Saflor	0,78	0,51	0,27
15	Gras	0,46	0,16	0,30
16	Zwiebelschalen . . .	1,33	1,11	0,22
	5. Oelpresskuchen und andere Futtermittel.			
17	Leinmehl	0,45	0,14	0,31
18	Erdnussmehl . . .	0,34	0,02	0,32
19	Rapskuchen	0,38	0,12	0,26
20	Sesamkuchen	0,25	0,15	0,10
21	Mandelkuchen . . .	0,26	0,24	0,02
22	Cochin Coprah . . .	0,13	0,18	—
23	Palmkernkuchenmehl .	0,12	0,01	0,11
24	Weizenfuttermehl . .	0,25	0,04	0,21
25	Weizenausmahleten .	0,52	0,04	0,48
26	Haferfuttermehl . .	0,19	0,02	0,17
27	Reisfuttermehl . . .	0,49	0,05	0,44
28	Eichelmehl	0,18	0,27	—
29	Obsttrestermehl . . .	1,25	0,69	0,56
30	Birnenmehl (Gedörrte Birnen)	0,97	0,28	0,69
	6. Kleien und Spelzen.			
31	Weizenkleie	0,40	0,04	0,36
32	Maisschalen	0,99	0,09	0,90
33	Reisschalen	2,03	0,02	2,01
34	Hirsespelzen	2,44	0,02	2,42
	7. Schalen und Kerne.			
35	Wallnussschalen . .	5,58	0,24	5,34
36	Haselnussschalen . .	3,51	0,16	3,35
37	Mandelschalen . . .	3,88	0,30	3,58
38	Eichelschalen . . .	2,48	0,50	1,98
39	Kakaoschalen [1]) . . .	0,79	0,41	0,38
40	Dattelkerne	0,14	0,03	0,11
41	Olivenkernmehl . . .	5,99	0,10	5,89
	8. Stiele.			
42	Aepfelstiele (Suurgrauech) .	3,25	0,89	2,36
43	Nelkenstiele	1,50	0,46	1,04
44	Pimentstiele	1,44	0,43	1,01
	9. Hölzer.			
45	Tannenholz	4,54	0,03	4,51
46	Buchenholz	4,90	0,05	4,85
47	Eichenholz	5,32	0,04	5,28
48	Birnenholz	5,78	1,81	3,97
49	Santelholz	3,77	0,07	3,70
	10. Wurzeln.			
50	Graswurzeln	1,52	0	1,52
51	Süssholz	0,83	0,18	0,65
	11. Tierische Stoffe.			
52	Gelatine	0	0	0
53	Fleisch (Rind) . . .	0	0	0
	12. Giftige Verwechslungsprodukte.			
54	Schierling	0,43	0,12	0,31
55	Illicium religiosum .	1,41	0,27	1,14

[1]) Siehe weitere Proben Kakaoschalen in Tabelle 9.

bedeutend mehr Lignin als weisser, während im Pektingehalt kein deutlicher Unterschied zu sehen ist. Sehr arm an beiden Komponenten sind die Samen. Der Samenmantel, Macis, ist ziemlich pektinreich und enthält eine nahezu gleich grosse Menge Lignin.

Unter den Gewürzverfälschungsmitteln sind die Stärke- und Getreidesorten und die Leguminosen frei oder arm an Methoxyl. Die Blüten und Blätter verhalten sich verschieden; sehr pektinreich sind hier die Zwiebelschalen. Die Oelpresskuchen sind wieder methoxylarm; bei einigen Futtermitteln (Weizenausmahleten, Reisfuttermehl) tritt ein gewisser Ligningehalt hervor. Reich an Pektin ist Obsttrestermehl. Unter den Kleien und Spelzen treffen wir ligninarme und sehr ligninreiche Sorten, wie Reis- und Hirsespelzen; der Pektingehalt ist überall gering. Schalen und Kerne weisen gelegentlich ausserordentlich hohe Ligningehalte auf, welche sogar die der Hölzer übertreffen (Walnussschalen, Olivenkerne), oder ihnen nahestehen (Haselnuss- und Mandelschalen). In andern Fällen sind die Gehalte wieder sehr gering (Kakaoschalen, Dattelkerne). Die Stiele zeigen einen ziemlich hohen Lignin-, aber auch einen verhältnismässig hohen Pektingehalt. Bei den Hölzern ist der hohe Ligningehalt selbstverständlich. Birnenholz ist daneben auch verhältnismässig pektinreich. Es mag ein Zusammenhang zwischen dem Pektin des Fruchtbaumholzes und der Früchte bestehen. Wurzeln sind wieder ziemlich arm an Methoxyl; ganz frei davon sind die untersuchten tierischen Produkte, Gelatine und Rindfleisch.

Unsere Zahlen sind geeignet, bei der Gewürzanalyse da und dort gute Dienste zu leisten, besonders, wo es sich um Verfälschung mit stark verholzten Stoffen oder mit Mehlen und Stärkemehlen handelt.

In drei Fällen, bei Bohnenmehl, Coprah und Eichelmehl, haben wir etwas höhere Werte für Pektin- als für den Gesamt-Methylalkohol gefunden. Es liegt hier ein Fehler vor und zwar vermutlich in der Bestimmung des Gesamt-Methylalkohols. Bei sehr geringen Gehalten ist diese Bestimmung etwas weniger genau, als diejenige des Pektin-Methylalkohols, offenbar, weil bei dem 10 Minuten langen Sieden mit der starken Schwefelsäure einige Tropfen überdestillieren und dabei gelegentlich eine Verdunstung eintreten kann trotz der Vorsichtsmassregel, welche wir dagegen anwenden.

Die Lignin-Methylalkoholgehalte sind aus der Differenz gewonnen worden. Wir sind so vorgegangen, weil wir, wie bereits gesagt, die Pektingehalte schon vor Jahresfrist bestimmt hatten. Wo die Ligningehalte sehr gering sind, ist es jedoch vorzuziehen, in der gleichen Probe zuerst den Pektin-Methylalkohol zu bestimmen, darauf die Probe zu filtrieren, auszuwaschen, zu trocknen und nun der Behandlung mit 72 %iger Schwefelsäure zu unterziehen. Wir sind so vorgegangen bei den in Tabelle 9 aufgeführten Bestimmungen in Kakao und Kakaoschalen. Da das Auswaschen mit Wasser nach der Natronlaugebehandlung recht schwierig war, wurde das Material auf der Nutsche zuerst mit heissem Alkohol und mit Aether, dann erst mit Wasser ausgewaschen.

Die verwendeten Materialien sind uns vor Jahren von der Firma *Suchard* in zuvorkommenster Weise zur Verfügung gestellt worden. Wir haben die Kakaobohnen selbst sorgfältig geschält und das Innere in zerstossenem, die Schalen in gemahlenem Zustande verwendet. Die Zahlen beziehen sich nicht etwa auf fettfreie Substanz, sondern auf das unveränderte Material. Da die Ligningehalte der Bohnen sehr gering sind, geben wir die Werte auf drei Dezimalen an.

Tab. 9.	Kakaobohnen		Kakaoschalen	
	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH	% Pektin-CH_3OH	% Lignin-CH_3OH
1. Caraque terré . .	0,103	0,005	0,531	0,099
2. Arriba supérieur .	0,110	0,005	0,575	0,108
3. Carupano . . .	0,112	0,008	0,600	0,091
4. Porto Cabello . .	0,108	0,010	0,615	0,086
5. St. Thomé . . .	0,105	0,005	0,636	0,092
6. Para	0,102	0,006	0,721	0,112
7. Accra	0,110	0,006	0,742	0,139

In Kakaokeimen (Sorte unbekannt) wurde gefunden:

Pektin-Methylalkohol . . . . . 0,105 %
Lignin-Methylalkohol . . . . . 0,014 %

Man könnte daran denken, an Hand dieser Zahlen den Schalengehalt von Kakao und Schokolade zu bestimmen, und zwar würden sich die Werte für Lignin-Methylalkohol besser eignen, als diejenigen für Pektin-Methylalkohol. Die Methode dürfte vielleicht bessere Resultate geben, als die meisten bisher vorgeschlagenen; befriedigen kann sie aber doch nicht ganz, da leider die Bohnen nicht völlig frei von Lignin-Methylalkohol sind. Bei der Umrechnung auf fettfreie Trockensubstanz würden die Werte für die Bohnen etwa um das doppelte ansteigen, diejenigen für die Schalen aber nur um ein weniges; das Verhältnis wäre also weniger günstig, als es nach unserer Tabelle den Anschein hat.

Zum Schluss sei unsere Bestimmungsmethode des Genaueren beschrieben. Für die Bestimmung des Pektin-Methylalkohols verweise ich auf meine frühere Arbeit.[1])

Zur Gesamtmethylalkoholbestimmung werden je nach dem zu erwartenden Methoxylgehalt 0,2—0,5 g fein gemahlene Substanz verwendet. Gewürze und fettreiche Nahrungsmittel werden auf einem Faltenfilter 4 mal mit starkem Alkohol und 2 mal mit Aether ausgezogen und im Trockenschrank getrocknet. Das extrahierte Material wird in einem 3—400 cm^3 fassenden Kolben mit 15 cm^3 72 %iger Schwefelsäure übergossen, der Kolben mit einem senkrechten Kühler verbunden, dessen Mündung in ein als Vorlage dienendes, gewogenes, graduiertes Reagensglas taucht und der Zwischenraum zwischen Mündungsrohr

[1]) Diese Mitteilungen 1916, 7, 59.

und Reagensglas mit nicht entfetteter Watte verstopft, um Verluste durch Verdunstung zu vermeiden. Kühler und Reagensglas werden mit Wasser befeuchtet; letzteres trägt Marken bei 6, 10, 16,2 und 25 cm^3. Man erhitzt nun den Kolben und hält die Flüssigkeit 10 Minuten lang in ganz schwachem Sieden; dabei sollen nicht mehr als 1—2 cm^3 überdestillieren. Von Zeit zu Zeit schwenkt man den Kolben etwas um, damit allfällig durch das meist eintretende Schäumen am Rand heraufgestiegene Teilchen wieder heruntergeschwemmt werden. Zum Schluss lässt man abkühlen, gibt in einem Guss 25 cm^3 Wasser hinzu, setzt den Pfropfen mit dem Verbindungsrohr sogleich wieder auf und destilliert 25 cm^3 ab. Das Destillat wird in einen frischen Kolben gebracht, mit ca. 1 cm^3 Wasser nachgespült, mit Natronlauge (1 + 2) unter Zusatz eines Stückleins Lackmuspapier alkalisch gemacht und wieder durch den inzwischen ausgespülten Kühler destilliert, bis ca. 16,2 cm^3 übergegangen sind. Bei sehr geringen Methoxylgehalten folgen noch 1—2 Anreicherungsdestillationen, wobei man bei der ersten 10, bei der zweiten 6 cm^3 übergehen lässt. Das Enddestillat wird gewogen und kolorimetrisch geprüft, wie bei der Bestimmung des Pektin-Methylalkohols angegeben worden ist.

Durch Subtraktion des Pektin-Methylalkohols vom Gesamt-Methylalkohol erhält man den Methylalkohol des Lignins. Will man beide Bindungsarten des Methylalkohols in derselben Probe bestimmen, was bei sehr geringen Ligningehalten zu empfehlen ist, so wird der nach Bestimmung des Pektins erhaltene Destillationsrückstand abgesaugt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet uud der Schwefelsäuredestillation unterworfen.

Zusammenfassung.

1. Anhand der Analysenresultate anderer Autoren wird für das hypothetische Lignin des Holzes die Formel $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_9$ vorgeschlagen.

2. Das Methoxyl des Lignins wird durch Erhitzen mit 72 %iger Schwefelsäure als Methylalkohol abgespalten und kann ähnlich, wie der durch Natronlauge abspaltbare Methylalkohol des Pektins im Destillat mittels der Farbenreaktion von *Dénigès* quantitativ bestimmt werden.

3. Das Pektin des Holzes ist nicht identisch mit dem Fruchtpektin. Es ist im Gegensatz zu jenem unlöslich in Wasser und lässt sich auch durch Erhitzen unter Druck mit organischen Säuren nicht in Lösung bringen.

4. Kork enthält mehrere methoxylierte Säuren.

5. Bei der Braunheugärung wird aus dem Pektin Methylalkohol abgespalten und zum Teil zu Ameisensäure oxydiert. Daneben findet eine Vermehrung des Ligninmethylalkohols statt.

6. Es werden in einer grössern Anzahl von Gewürzen und Gewürzverfälschungsmitteln, wie auch in Kakaobohnen und Kakaoschalen der Gesamt-Methylalkohol, der Pektin-Methylalkohol und der Lignin-Methylalkohol bestimmt.

7. Beschreibung der Methode der Bestimmung des Lignin-Methylalkohols.