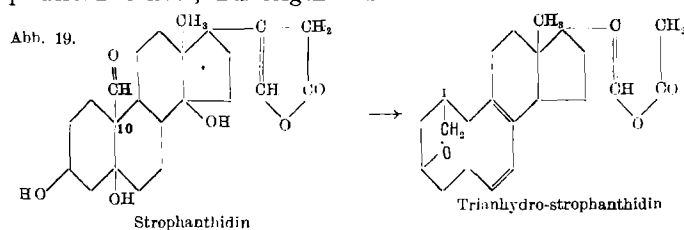


die wäßrige Phase überführen und ist östrogen unwirksam. Noch mit 1 mg, also der zehntausendfachen Dosis, die beim Östradiol wirksam ist, läßt sich keine Andeutung einer östrogenen Wirksamkeit feststellen. Die physiologische Unwirksamkeit hängt ohne Zweifel mit der verminderten Alkalilöslichkeit zusammen, und diese ist augenscheinlich eine Folgeerscheinung der 1-ständigen Methylgruppe. Wenn man bedenkt, daß das 17-Methyl-östradiol physiologisch ungefähr so wirksam ist wie das Östradiol, so unterstreicht diese Tatsache nochmals den bemerkenswerten Einfluß der 1-ständigen Methylgruppe auf die Eigenschaften des Grundmoleküls.

Zum Schluß seien noch zwei andersartige Aromatisierungsreaktionen aus der Steroidchemie angeführt. Mit Strophanthidin, einem Steroid, das am Kohlenstoffatom 10 an Stelle des Methyls eine Aldehydgruppe trägt, haben Jacobs u. Collins²²⁾ eine interessante Aromatisierung durchgeführt.

Durch Säurebehandlung geht das Strophanthidin über eine Mono- und Dianhydroverbindung in ein Trianhydro-strophanthidin über, das folgende Struktur besitzt:

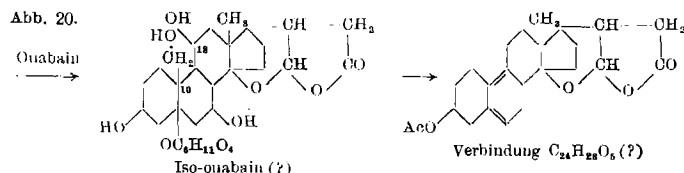


²²⁾ J. biol. Chemistry **63**, 123 [1925].

Hier ist die Aldehydgruppe wieder an das Kohlenstoffatom 1 gewandert, dagegen ist diesmal Ring B aromatisch geworden, eine Annahme, die durch das Spektrum und durch Salpetersäureabbau zu Benzotetracarbonsäure erhärtet werden konnte.

Das Ouabain, ebenfalls ein pflanzliches Herzgift, das am quartären Kohlenstoffatom 18 eine primäre Alkoholgruppe besitzt, kann nach Jacobs u. Bigelow, z. B. über die Isoverbindung, das Iso-ouabain, anscheinend ebenfalls aromatisiert werden²³⁾.

Im Verlauf einer noch nicht ganz zu übersehenden Reaktion wird durch Säurebehandlung unter Abspaltung von Zuckerrest und Wasser auch das anguläre Kohlenstoffatom mit der primären Alkoholgruppe abgespalten, u. zw. in Gestalt von Formaldehyd. Fieser hat für diese Reaktion folgende Formulierung vorgeschlagen²⁴⁾; sie bedarf allerdings noch der Sicherung.



Die vorstehenden Ausführungen mögen gezeigt haben, welche Fülle von Reaktionen und Problemen mit diesem einen Kohlenstoffatom verknüpft ist.

Eingeg. 8. August 1940. [A. 91.]

²³⁾ J. biol. Chemistry **101**, 15 [1933].

²⁴⁾ Chemistry of Natural Products related to Phenanthrene, S. 294 [1936].

Über die Gewinnung von technischer Cellulose aus der Maisstaude

Von Prof. Dr.-Ing. M. Krajčínovič, Ing. J. Zalesow und cand. ing. F. Szűcs

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie an der technischen Fakultät der Universität in Zagreb

Angehts des von Jahr zu Jahr steigenden Verbrauchs an Cellulose, mit dem der natürliche Nachwuchs an Holz nicht mehr Schritt halten kann, ist man auf der Suche nach anderen, billigen, zur Zellstofffabrikation geeigneten Rohstoffen. So bilden seit Jahrzehnten einige Grasarten ein brauchbares Material. Die ersten Versuche, zu diesem Zwecke auch die Stengel der alljährlich in großen Mengen anfallenden Maispflanze heranzuziehen, wurden in den Jahren nach dem Weltkrieg in Angriff genommen¹⁾.

So schützt das amerikanische Patent von F. C. Atkinson²⁾ ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus Maiskolbenhüllen. Das zerkleinerte Rohmaterial wird mit verd. Säure gekocht, ausgewaschen, mit verd. Lauge gekocht, zentrifugiert und mit siedendem Wasser nachgewaschen. Man wiederholt diese Bearbeitungsfolge einige Male, bis man Zellstoff guter Qualität erhält. — J. J. Gähler³⁾ scheidet zur Herstellung von Cellulose aus den Cypraceen, Gramineen und Thyphaceen die parenchymatischen Markzellen der Rohfaser durch Reiben und Drücken bei Gegenwart von Wasser ab. — Nach F. Spirandelli⁴⁾ bilden die in großen Mengen anfallenden Maisstengel ein ausgezeichnetes Rohmaterial zur Gewinnung von Cellulose. — B. Dörner⁵⁾ hat ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus Stroh, Pflanzengstengeln usw. ausgearbeitet. Das fein zerschnittene, mit Wasser ausgelaugte Material wird im Holländer gemahlen, gewaschen und abgeseiht. Hierauf wird mit einer unter 1%igen Natronlauge behandelt und gewaschen, wodurch SiO_2 und Silicate entfernt werden, und schließlich zur Entfernung der nichtcelluloseartigen Stoffe mit einer etwas stärkeren Lauge — unter 2% — gekocht. Die so erhaltene Lauge soll wegen des Gehaltes an Pentosanen und dgl. als Viehfutter oder zur Vergärung auf Alkohol tauglich sein. E. F. Hulbert⁶⁾ hat nach der Überprüfung des Dörnerschen Verfahrens in einer in Danville, Illinois, errichteten Versuchsfabrik folgendes festgestellt: Maisstengel können in hinreichender Menge gesammelt und an die Verbrauchsstelle geschafft werden, zu einem Preise, der die betriebsmäßige Verwendung an Stelle des immer knapper werdenden Holzes aussichtsvoll erscheinen läßt. Bei einer Ausbeute von 35–45% des Trockengewichtes liefern die Maisstengel ohne Anwendung von Mahlarbeit ein rein weißes Ganzzeug, das sich für alle Arten Papier eignet und billiger zu stehen kommt als jeder andere Zellstoff. E. R. Darling⁷⁾ (Cornstalk Products Co.) gewinnt Faserstoffmaterial aus Maisstengeln durch Entfernung des Marks. Die

auf 3 Zoll geschnittenen und gereinigten Stengel werden unter Zuführung von Wasser zerkleinert, wobei das Mark fortgeschwemmt wird, während das Fasermaterial zurückbleibt. Der gleiche Erfinder hat⁸⁾ bleichfähigen Papierstoff aus dem zerkleinerten Rohstoff mit 1%iger Natronlauge, die 0,1% Na_2SO_3 enthält, durch zweistündiges Kochen unter Druck und ständiges Umpumpen der Kochflüssigkeit gewonnen. Nach den Erfahrungen von W. Sembritzki⁹⁾ bei der Gewinnung von Zellstoff aus Maiskolben und -stengeln bilden die Kolbenblätter das beste Material. Gleichzeitiges Verarbeiten von Kolben und Stengeln mit den Blättern dürfte einen geringeren Stoff ergeben.

Peterson, Fang u. Hixon¹⁰⁾ trennen die Bestandteile des Maisstengels nach der Einwirkung von Alkalien, indem sie vorher den Maisstengel in das 26% betragende Markgewebe und die 63% bildende Faser zerlegen. E. I. du Pont de Nemours¹¹⁾ gewinnt Zellstoff mit einem hohen Gehalt an α -Cellulose (mindestens 95%) aus Maisstengeln, indem nach Entfernung des Marks mit NaOH-Lösung bei steigender Konzentration (6–12%) bei 130–160° im Gegenstrom gekocht wird, wobei die Lauge mindestens 3 Kocher durchströmt.

Die Direzione Superiore del Servizio Tecnico di Artiglieria, Roma¹²⁾, besitzt ein Patent zur Herstellung von Cellulose aus Maisstengeln und Blättern. Danach wird das Material mit 6%iger NaOH durch 8–10stündiges Kochen im Autoklaven bei 3–4 at aufgeschlossen. Sodann befreit man die Masse durch Wäscher vom Alkali und erhält ein Produkt mit 85% α -Cellulose. Anschließend weitere Behandlung mit ~12%iger NaOH kommt unter ständigem Rühren zur Ausführung. Nach der folgenden Waschung werden die letzten Reste Alkali durch Neutralisation mit Salz- oder Schwefelsäure entfernt. Die Ablauge kann in den Prozeß zurückgeführt werden. Das so erhaltene Produkt zeigt einen Gehalt von 95% α -Cellulose und kann zur Nitrierung oder zur Herstellung von Kunstseide Verwendung finden. A. Contardi u. B. Ciocco¹³⁾ gewinnen ein α -cellulosereiches und aschenarmes Produkt, indem sie 100 kg gewaschenes Maisstroh ~10 h mit 500–600 l 1,5%iger Natriumbisulfatlösung im Autoklaven bei 4 at kochen. Die Nachbehandlung erfolgt bei 2–3 at mit einer 3 kg NaOH enthaltenden Lösung. — S. Marsoni u. J. Rusp¹⁴⁾ stellen Cellulose aus Reis-, Mais- und Haferstroh her, indem der durch Waschen, Schneiden und Quetschen in Brei verwandelte Rohstoff in eine Lösung von $Ca(OH)_2$, Soda oder dgl. eingetragen, kräftig durchgemischt und auf 100° erhitzt wird.

¹⁾ Vgl. hierzu a. H. Ruch, „Über die Möglichkeiten der Zellstoffgewinnung aus Sonnenblumen“, erscheint demnächst in diese Ztschr.

²⁾ Amer. Pat. 1472318 [1919]; Chem. Ztrbl. **1924**, I, 455.

³⁾ Franz. Pat. 540665 [1921]; Chem. Ztrbl. **1922** IV, 1148.

⁴⁾ Notiziario Chimico Industriale **1**, 412 [1927]; Chem. Ztrbl. **1927** I, 1717.

⁵⁾ Brit. Pat. 238861 [1927]; Chem. Ztrbl. **1928** I, 2554.

⁶⁾ Paper Trade J. **97**, 51 [1928]. ⁷⁾ Amer. Pat. 1790001 [1928]; Chem. Ztrbl. **1931** I, 2702.

⁸⁾ Amer. Pat. 1828243 [1929]; Chem. Ztrbl. **1932** I, 1492.

⁹⁾ Zellstoff u. Papier **8**, 664 [1928].

¹⁰⁾ Iowa State College J. **7**, 13 [1932]; Chem. Ztrbl. **1933** I, 2355.

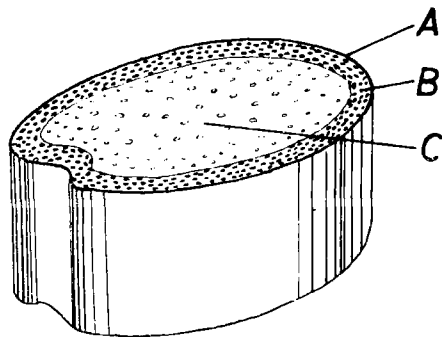
¹¹⁾ Amer. Pat. 1931933 [1933]; Chem. Ztrbl. **1934** I, 1420 (W. D. Nicoll).

¹²⁾ Ital. Pat. 314750 [1933]; Chem. Ztrbl. **1935** II, 3863.

¹³⁾ Ital. Pat. 344075 [1936]; Chem. Ztrbl. **1937** I, 3261.

¹⁴⁾ Ital. Pat. 344580; Chem. Ztrbl. **1938** I, 2056.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, in einer Reihe von Versuchen Ausbeute und Qualität von technischer Cellulose festzustellen, die aus mechanisch zerlegten Teilen der Maisstaude durch Behandlung mit Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen erhalten wird.



Querschnitt der reifen Maisstaude

Wie in der Abbildung angegeben, zeigt der Querschnitt der reifen Maisstaude folgende Schichten:

Die äußere glatte Oberschicht (A), unter dieser liegt ein harter, aus Aderbündeln bestehender Teil (B), weiter innen befindet sich das weiche Zellgewebe (C) — das „Mark“.

Es ist vorwiegend aus parenchymatischen Zellen aufgebaut. Bei der mechanischen Zerlegung der reifen Stengel wurden erhalten: 7% der Oberschicht (A), 62% aderiges, hartes Gewebe (B) und 31% weiches Mark (C).

Tabelle 1.

Analysen der aus der Maisstaude mechanisch gewonnenen Anteile.

Bestandteile	Analyse berechnet auf Trockensubstanz			
	Oberschicht (A) %	Unter der Oberschicht befindliche harte Anteile (B) %	Mark (C) %	
Asche	5,48	2,82	3,24	
SiO ₂ in der Asche	2,76	2,14	0,89	
Harz				
Wachs und Fett	1,30	1,39	2,64	
Ätherextrakt	7,48	6,09	8,59	
Alkohol-Benzol-Extrakt				
Rohprotein	3,94	3,09	4,25	
Lignin	18,62	19,83	19,56	
Pentosan	23,66	24,88	24,45	
Cellulose	41,05	43,67	40,56	
Zusammen	100,23	100,34	100,63	

Tab. 1 enthält die von uns festgestellten analytischen Daten für die chemische Zusammensetzung der drei Schichten. Danach weist die Oberschicht (A) den höchsten Aschengehalt auf. Der Gehalt an Harzen, Fetten und Rohprotein ist in A relativ höher als in dem aderigen, harten Gewebe (B). Den höchsten Cellulosegehalt zeigt Schicht B. Während die Faserlänge der aus dem Mark gewonnenen Cellulose 0,06—0,50 mm beträgt, ist sie bei dem aus der Schicht B erzeugten Produkt zu 0,41—5,26 mm bestimmt worden. Die Markschicht ergibt somit neben geringer Ausbeute an Rohcellulose auch eine geringere Qualität.

Unter wechselnden Bedingungen wurden die mechanisch getrennten Anteile des Maisstengels der Behandlung mit Natronlauge unterzogen. Die Daten sind in Tab. 2 und 3 angeführt.

Tabelle 2.

Analytische Daten für technische Cellulosen, die durch 6stündige Behandlung mit 6%iger NaOH bei 5 at Druck aus mechanisch abgesonderten Teilen der Maisstaude gewonnen worden waren.

Versuch Nr.	Mechanisch abgesonderte Teile	Die Behandlung des Materials mit 6%iger NaOH-Lösung erfolgte im Verhältnis von	Ausbeute an technischer Cellulose	Prozentgehalte berechnet auf Trockensubstanz				
				Asche	Lignin	Pentosan	Cellulose	Zusammen
I	Oberschicht A		38,8	1,83	2,80	15,00	80,40	100,03
II	Unter der Oberschicht befindl. harte Anteile B	1:5	40,4	0,60	2,85	12,90	84,05	100,40
III	Mark C	1:10	31,4	0,55	2,50	5,42	91,40	99,87
IV	Mark C		29,1	1,24	2,45	6,37	89,50	99,56

Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß die relativ beste Ausbeute an technischer Cellulose aus dem aderigen, harten Gewebe (B) erhalten wurde. Dieses Produkt zeigt auch die größte Faserlänge, ein Vorteil, der besonders hervorzuheben ist. Ein weiterer Vorzug des so gewonnenen Produktes ist sein höherer Gehalt an reiner Cellulose.

Auf Grund der günstigen, bei Verwendung der aderigen Schicht als Rohmaterial erzielten Ergebnisse wurde eine weitere Versuchsreihe mit diesem Stoff unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Analytische Daten für technische Cellulosen, die unter verschiedenen Bedingungen durch Behandlung mit NaOH aus dem unter der Oberschicht befindlichen harten Anteil der Maisstaude gewonnen worden waren.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen				Ausbeute an technischer Cellulose	Prozentgehalt berechnet auf Trockensubstanz				
	Konzentration der NaOH in %	Verhältnis von Material zu Lauge	Druck in at	Kochzeit in h		Asche	Lignin	Pentosan	Cellulose	Zusammen
I	12	1:5	5	6	20,5	0,50	1,25	2,42	96,31	100,48
II	6	1:5	5	6	40,4	0,60	2,85	12,90	84,05	100,40
III	2	1:5	5	6	54,6	0,63	16,54	18,33	64,87	100,37
IV	6	1:5	2,5	6	42	0,58	3,67	14,38	81,77	100,40
V	6	1:5	5	3	41,4	0,70	3,12	14,70	82,10	100,62
VI	6	1:10	5	6	31,4	0,55	2,50	5,42	91,40	99,87
VII	6	1:10	5	6	48,5	0,53	6,25	12,72	80,15	99,65

Bei den Versuchen I—III wurde die Konzentration der angewendeten Natronlauge von 12 auf 6 und 2% geändert und dabei festgestellt, daß mit der Verminderung der Laugenstärke die Ausbeute an technischer Cellulose wohl erhöht wird, jedoch die Qualität sinkt, wie es die in der Tabelle angegebenen Gehalte an Lignin und Pentosan erkennen lassen. Im Versuch IV wurde der angewandte Druck auf die Hälfte reduziert. Das erhaltene Produkt zeigte gegenüber dem nach Nr. II gewonnenen nur kleine Unterschiede. Versuch V erfolgte mit halber Kochzeit, jedoch unter Beibehaltung des Druckes von 5 at. Auch hier ergibt sich im Vergleich zu Nr. II kein wesentlicher Unterschied.

In den Versuchen VI und VII wurde das Verhältnis der angewandten Lauge zum Rohstoff verdoppelt, wobei in VI der Druck von 5 at beibehalten wurde, während Versuch VII ohne Anwendung von Druck zur Ausführung kam. Ein Vergleich der beiden Versuche zeigt, daß bei der Behandlung ohne Druck eine günstigere Ausbeute an technischem Zellstoff erreicht wird. Gleichzeitig ergibt die so angestellte Probe einen guten Cellulosegehalt.

Somit ist festgestellt, daß das harte, aderige, unter der Oberschicht gelegene Gewebe die besten Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Faserlänge liefert. Die Ergebnisse bei der Verarbeitung der Oberschicht sind nur wenig geringer, was in Anbetracht des höheren Gehalts an Fremdstoffen verständlich erscheint. Wenn man an die Qualität des zu erzeugenden Produktes keine besonderen hohen Ansprüche stellt, können beide Schichten gemeinsam, ohne mechanische Trennung, zur Aufschließung gebracht werden.

Unvorteilhaft ist die Verarbeitung des Marks. Bei geringer Faserlänge ergibt es eine niedrigere Ausbeute und beansprucht infolge seines 2—3fachen geringeren Schüttgewichts entsprechend groß bemessene Apparate. Es ist deshalb notwendig, vor dem chemischen Anschluß das Mark von den beiden Oberschichten zu trennen. Durch diese Maßnahme wird die Verarbeitung der Maisstaude auf Zellstoff wirtschaftlich. Das anfallende Mark und auch die Blätter können als Viehfutter oder für andere landwirtschaftliche Zwecke dienen.

Bei der Maisstaude kann man mit einer jährlich sich wiederholenden, hinreichenden Ernte rechnen; mit ihr kann besonders in den Balkanländern der Zellstoffindustrie eine nicht versiegende Rohstoffquelle erschlossen werden.

Infolge des langjährigen Wachstums des Holzes und seines Gehaltes an festen inkrustierenden Substanzen ist die Cellulose des Holzes schwieriger durch Aufschluß zu gewinnen. Im Gegensatz hierzu läßt sich die einjährige Maisstaude mechanisch und chemisch leichter bearbeiten, was eine Verringerung der Gestehungskosten bedeutet.

Mit den vorliegenden Ergebnissen hoffen wir einige Anhaltspunkte für die Bearbeitung von Maisstengeln gegeben zu haben. Je nach den bestehenden Ansprüchen an die zu erzeugende Zellstoffqualität können die Angaben technische Anwendung finden.

Eingeg. 9. Juli 1940. [A. 92.]