

238. Walter Fuchs: Über Fichtenholz ohne Lignin-Reaktionen.

(Eingegangen am 7. Mai 1927.)

Vor kurzem konnte ich zeigen¹⁾, daß Fichtenholz, welches mit Benzomonopersäure behandelt wird, eigentümliche Veränderungen erfährt. Derartiges Holz zeigt die sogenannten Lignin-Reaktionen nicht mehr und liefert bei Hydrolyse mit Mineralsäure mehr Glykose und weniger Lignin als gewöhnliches Fichtenholz. Aus den Höchstausbeuten an Glykose und auch aus den anderen Befunden der Untersuchung wurde der Schluß gezogen, daß im genuinen Lignin der Fichte ein Hexal-Komplex im Betrage von etwa 25% des Lignins anwesend sein müsse. Diese Ansicht wurde durch den mittlerweile erbrachten Nachweis, daß technisches Fichtenlignin bei der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf nahezu 10% Oxymethyl-furfurol liefert²⁾, offenbar noch weiter gestützt.

Die vorige Untersuchung erweckte den Eindruck, daß es besser und weniger gut oxydierte Holzproben gebe, und daß hierbei das Sonnenlicht eine Rolle spiele. Auch waren die Versuche jeweils nur mit kleinen Mengen angestellt worden. Ferner war die tatsächlich vorhandene Glykose-Menge infolge der Schwierigkeiten der analytischen Untersuchung vermutlich in keinem Falle zum vollen Betrage festzustellen gewesen.

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse wurde ein Versuch mit einer größeren Menge (100 g) Fichtenholz angestellt. Ferner wurde bei der analytischen Untersuchung eine kürzlich in diesen Berichten erschienene Arbeit von Kiesel und Semiganowsky³⁾ benutzt, da nach der Angabe der Autoren deren Vorschriften es gestatten sollen, Cellulose in Naturprodukten quantitativ zu bestimmen. Es scheint nun aber leider, daß die diesbezügliche Meinung der beiden Forscher zumindest nicht in allen Fällen zutrifft. Dies geht wohl schon aus der von ihnen selbst mitgeteilten Bestimmung der Cellulose des Kiefernholzes hervor, die mit 37.4% im Durchschnitt um nicht weniger als 16.9% hinter dem Werte von Schwalbe und Becker⁴⁾ (54.3%) zurückbleibt. Eine ähnlich große Differenz fand auch ich selbst, als ich die Cellulose des Fichtenholzes nach der Methode von Kiesel und Semiganowsky bestimmte und diese Werte mit den Resultaten anderer Forscher verglich.

Immerhin ermöglichen die Ergebnisse der Untersuchung weitere wichtige Aussagen: Es gelang spielend leicht, durch Oxydation im gewöhnlichen Tageslichte und ohne irgendwie nennenswerte Gewichtsabnahmen, Fichtenholz ohne Lignin-Reaktionen in größerer Menge zu gewinnen. Weiter zeigte sich bei den Bestimmungen nach Kiesel und Semiganowsky, daß das oxydierte Holz weit mehr Glykose lieferte, als das gewöhnliche Fichtenholz. Endlich ergab sich wiederum ein Rückgang in der Menge des Lignins gegenüber gewöhnlichem Holze.

Bei der Bestimmung nach Kiesel und Semiganowsky ist zur Entfernung der leicht hydrolysierbaren Polysaccharide eine Vorbehandlung mit Salzsäure von 2% in der Wärme vorgeschrieben. Über die Wirkung dieser Vorschrift wurden einige interessante Feststellungen gemacht. Es zeigte sich nämlich, daß hierdurch die Menge des Lignins sowohl im

¹⁾ B. 60, 776 [1927].²⁾ B. 60, 957 [1927].³⁾ B. 60, 333 [1927].⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 229 [1919].

gewöhnlichen wie auch im oxydierten Holze merklich beeinträchtigt worden war. Da Hägglund⁵⁾ gefunden hat, daß schnell und sorgfältig bereitete Lignin-Präparate des Salzsäure-Aufschlusses durch lang andauernde und zahlreiche Behandlungen mit verdünnten Säuren zu einem erheblichen Teile und unter Entstehung von Zucker in Lösung gebracht werden können, wäre Ähnliches wohl noch mehr vom genuinen Lignin zu erwarten.

Die Resultate mit dem oxydierten und hernach mit 2-proz. Salzsäure vorbehandelten Holze, sowie die entsprechenden Parallelversuche mit Fichtenholz zeigen nun aber weiter, daß das oxydierte Holz nicht nur mehr gärfähigen Zucker liefert als das gewöhnliche Holz, sondern auch, daß diese Steigerung zum größten Teile auf eine künstliche Steigerung des Gehaltes an Cellulose hinausläuft, insofern man die Aussagen der Methode von Kiesel und Semiganowsky berücksichtigt.

Auch über das Lignin des oxydierten Holzes wurden einige wichtige Ermittlungen gemacht: Dieses Präparat unterscheidet sich in der Elementarzusammensetzung nur wenig von gewöhnlichem Salzsäure-Lignin; es enthält merklich weniger Kohlenstoff und besonders Methoxyl als dieses. Ferner liefert es bei der Kalischmelze rund 1,5-mal soviel Protocatechusäure wie gewöhnliches Lignin, dagegen nur wenig Oxymethyl-furfurol bei der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf.

So leicht und mühelos demnach auch bei größeren Mengen das qualitative Bild der Erscheinungen zu reproduzieren ist, so schwierig ist es offenbar, auch in quantitativer Beziehung den erreichbaren Gipfel der Einwirkung der Benzopersäure zu gewinnen. In dieser Beziehung sind Versuche beabsichtigt, die durch Anwendung anderer Oxydationsmittel, sowie durch Anwendung physikalischer Hilfsmittel der Oxydation die Schaffung günstigerer Verhältnisse ermöglichen sollen.

Jedenfalls läßt sich aber zusammenfassend sagen, daß die mitgeteilten Tatsachen alle dafür sprechen, daß im genuinen Lignin der Fichte ein Hexal-Komplex im schätzungsweisen Betrage von etwa 25% des Lignins (etwa 6–7% des Holzes) enthalten ist. Ferner steht die gesteigerte Ausbeute an Protocatechusäure aus dem „oxydierten“ Lignin in gutem Einklang mit der kürzlich von mir geäußerten Vermutung⁶⁾, daß Spaltprodukte aus dem Hexal-Komplexe bei gewöhnlichem Lignin die Ausbeute an Brenzcatechin-Derivaten sehr herabsetzen.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Fichtenholzes⁷⁾.

100 g mit Benzol-Alkohol 1:1 extrahiertes und mit Schwefelsäure von 0,5% vorbehandeltes Fichtenholz wurden mit 1 l Benzomonopersäure-Lösung, die etwa 0,7 g aktiven Sauerstoff enthielt, übergossen, durchgerührt und sodann etwa 60 Stdn. zwischen den Fensterscheiben des Laboratoriums stehen gelassen. Hiernach wurde abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust beträgt unter 1%. Das Holz gibt noch an vereinzelt Teilchen sehr abgeschwächte Lignin-Reaktionen. Das Filtrat wird mit Bariumcarbonat neutralisiert und vorsichtig eingeeengt; es enthält etwa 0,1 g reduzierende Substanzen von Zucker-Charakter.

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **147**, 74 [1924]. ⁶⁾ B. **60**, 957 [1927], und zwar S. 959.

⁷⁾ vergl. W. Fuchs, B. **60**, 776 [1927].

Analyse von gewöhnlichem und oxydiertem Fichtenholz nach Kiesel und Semiganowsky⁸⁾ in Parallelproben:

Nach der genannten Methode wird das pflanzliche Material 3—5 Stdn. auf dem Wasserbade mit etwa 100 Tln. Salzsäure von 2% vorbehandelt, sodann mit der 7—10-fachen Menge 80-proz. Schwefelsäure hydrolysiert⁹⁾ und die Hydrolyse in stark verdünnter Lösung in kochendem Wasserbade unter Rückfluß vollendet. Durch Multiplikation der in beliebiger Weise bestimmten Glykose mit dem Faktor 0.9 ergibt sich die Cellulose. Im Folgenden wurden aber sowohl vorbehandelte wie nicht vorbehandelte Holzproben analysiert.

Je 2.000 g Substanz wurden analysiert, indem zunächst das Lignin abfiltriert und gewogen wurde. Sodann wurden 100 ccm des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrates nach Zusatz von kohlen saurem Barium vorsichtig eingengt, filtriert, auf 10 ccm Volumen gebracht und in dieser Lösung („10-ccm-Lösung“) Polarisation, ξ ärfähiger Zucker im Apparat von Lohnstein, sowie die Reduktion von 1 ccm nach Bertrand¹⁰⁾ ermittelt. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate.

	Holz	Vor- behandelt. Holz	Oxydiert. Holz	Vor- behandelt. oxydiert. Holz
% der Einwage:				
Lignin	28.02	25.38	24.38	23.12
Verlust durch die Vorbehandl. mit HCl		18.6		17.6
10-ccm-Lösung, experimentelle Werte:				
Polarisation (Saccharimeter-Grade) .	2.4	2.2	2.8	2.5
Vergärung (% im Lohnstein-App.)	1.64	1.62	2.20	1.98
Reduktion (mg Cu in 1 ccm)	40.0	34.9	48.3	41.7
% der Einwage:				
% Glykose aus der Vergärung	41.0	40.5	55.0	49.5
% Glykose aus der Reduktion	50.0	43.8	60.8	50.3
% Cellulose aus der Vergärung		36.5		44.6
% Cellulose aus der Reduktion		39.4		45.3

Parallelproben ergaben gut übereinstimmende Werte. Wie begreiflich, ist ferner die Übereinstimmung zwischen Gärungswert und Reduktionswert nur bei den vorbehandelten Proben gut. Die niedrigen Drehwerte der durch schwefelsaure Hydrolyse erhaltenen Glykose-Lösungen wurden bereits hervorgehoben.

Zur Kenntnis des Lignins des oxydierten Holzes.

Fichtenholz und oxydiertes Fichtenholz wurden nach der Vorschrift von Willstätter und Kalb¹¹⁾ mit hochkonzentrierter Salzsäure abgeschlossen. Fichtenholz färbt sich hierbei erst hell-, dann schwarzgrün, oxydiertes Holz nur braun. Die isolierten Lignin-Präparate unterscheiden sich im Aussehen nicht sehr voneinander.

⁸⁾ B. 60, 333 [1927].

⁹⁾ Kiesel und Semiganowsky verwenden also im Prinzip die gleiche Methode, die ich in meiner vorigen Abhandlung benutzte; auch sie finden in der nach Zusatz von Bariumcarbonat eingedampften Glykose-Lösung einen auffallend tiefen Drehwert (42.54°).

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1285 [1908]. ¹¹⁾ B. 55, 2460 [1922].

Gewöhnl. Lignin: 4.535 mg Sbst.: 10.145 mg CO₂, 2.445 mg H₂O. — 4.200 mg Sbst.: 4.570 mg AgJ. — Oxydiert. Lignin: 4.610 mg Sbst.: 9.990 mg CO₂, 2.430 mg H₂O. — 3.830 mg Sbst.: 3.895 mg AgJ¹²⁾.

Gewöhnl. Lignin: 61.01 % C, 6.05 % H, 14.5 % OCH₃.

Oxydiert. „ : 59.23 % C, 5.90 % H, 13.4 % OCH₃.

Zur Bestimmung der Protocatechusäure¹³⁾ schmilzt man 2 g Kali mit wenig Wasser in einem im Zinnbad befindlichen Nickeltiegel und trägt in die Schmelze, bei etwa 250° beginnend, 0.2 g Lignin ein. Zur Beendigung der Schmelze hält man die Temperatur 45 Min. auf 270—290°. Man nimmt mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, digeriert kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert und engt ein. Hiernach neutralisiert man möglichst genau mit etwas Ammoniak und füllt auf 50 ccm auf.

Zur Bestimmung dient die Eisenchlorid-Reaktion der Protocatechusäure bei Gegenwart von etwas Ammoniak, als Vergleichslösung eine Lösung reiner Protocatechusäure von 0.1% Gehalt. Man entnimmt der Stammlösung 1—5 ccm, füllt in einem kalibrierten Reagenrohre, wie man sie zur Colorimetrie verwendet, auf 10 ccm mit Wasser auf und bringt die Vergleichslösung durch Zusatz von etwas Caramel auf denselben gelblichen Farbton wie die Stammlösung. Sodann fügt man zu den abgemessenen Volumina beider Lösungen einige Tropfen Eisenchlorid-Lösung von 4% und 3—4 Tropfen Ammoniak. Die Farbtöne beider Lösungen sind dann schön violett mit rötlichem Stich. Sollte jedoch der Ton der Vergleichslösung etwas violetter sein als der der Lösung der Lignin-Schmelze, so fügt man der Vergleichsprobe noch einige Körnchen Chlorkalium zu. In den kalibrierten Reagenröhren von 25 ccm Inhalt kann man bei stärkerer Verdünnung den Farbton beider Lösungen sehr schön vergleichen.

Das Salzsäure-Lignin nach Willstätter und Kalb lieferte bei 2 Bestimmungen 16 und 16.5% Protocatechusäure, das Lignin des eigenen Oxydationsganges 25.0 und 25.2%.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

239. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über die Synthese hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd. (Nach Versuchen von Walther Ter-Nedden.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 7. Mai 1927.)

Bei Versuchen, die bezweckten, die katalytische Behandlung von Wassergas in dem Bereich zwischen einer Atmosphäre und Hochdruck zu untersuchen, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß aus Kohlenoxyd hochmolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe entstehen. In unseren Veröffentlichungen¹⁾ über die Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen wurde schon erwähnt, daß sich in den benutzten Kontaktsubstanzen feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe fanden. Als wir nun einen der

¹²⁾ Analysen von Dr. H. Weil-München. — Hochoxydierte Lignine enthalten mehr C, weniger OCH₃.

¹³⁾ Nach nicht publizierten Untersuchungen von Ing. E. Nunwar, Brünn, dem ich für seine Mitwirkung bestens danke.

¹⁾ Brennstoff-Chemie 7, 97, 299 [1926]; B. 59, 830, 832, 923 [1926].