

146. Walter Fuchs: Zur Kenntnis des genuinen Lignins, I.: Die Acetylierung des Fichtenholzes¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 8. März 1928.)

Die Struktur der verholzten Zellwand und die Konstitution des Lignins, ihres charakteristischen Bestandteils, sind in den letzten Jahren vielfach bearbeitet worden²⁾. Die bisherigen Darstellungsweisen des Lignins führen, wie sich gezeigt hat, zu Präparaten, die von dem ursprünglich in der Zellwand vorhandenen Lignin, dem „genuinen“ Lignin, merklich verschieden sind.

Aus dieser Tatsache ergab sich die Notwendigkeit, das genuine Lignin unmittelbar in seinem natürlichen Vorkommen zu erforschen, und zwar gerade im Hinblick auf jene Eigenschaften, welche bei Isolierung des Lignins Veränderungen erfahren oder zu Veränderungen Anlaß geben. Derartige Veränderungen können mit freien Hydroxylgruppen, mit reaktionsfähigen Doppelbindungen oder mit labilen Teilkomplexen des genuinen Lignins zusammenhängen. Freie Hydroxylgruppen, Doppelbindungen und labile Teilkomplexe sind es daher, die bei der Erforschung des genuinen Lignins des Fichtenholzes unmittelbar im Holze erkannt und vor verändernden Wirkungen geschützt werden müssen.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann man die freien Hydroxylgruppen des Holzes durch Acetylierung schützen. Holz liefert mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator ein Acetat, welches im Acetylierungs-Gemisch ungelöst bleibt und sich äußerlich vom angewendeten Fichtenholz kaum unterscheidet. Die Ausbeute beträgt rund 150%; d. h. aus 100 g Fichtenholz entstehen etwa 150 g acetyliertes Holz.

Die Analyse des acetylierten Holzes ergab folgendes Bild: Der Acetylgehalt des Fichtenholzes beträgt ursprünglich 2,7%. Bei sachgemäß durchgeführter 1-maliger Acetylierung erhält man ein Holz mit 41% Acetyl, und dieser Acetylgehalt kann selbst durch mehrmaliges Nach-acetylieren nur noch ganz unbedeutend gesteigert werden.

Der Lignin-Gehalt des verwendeten Fichtenholzes betrug 26,6, der Lignin-Gehalt des acetylierten Holzes 16,0%. Daraus ergibt sich, daß etwa 90% des ursprünglichen Lignins im acetylierten Holz enthalten sind. Die ursprünglich im Holze vorhandene Cellulose — ihre Menge wurde zu 60,5% ermittelt — bleibt bei der Acetylierung fast vollständig im Holze. Diejenigen Bestandteile des Holzes aber, die bei den üblichen Bestimmungsmethoden weder als Cellulose noch als Lignin, sondern als Pentosane, Hexosane u. ä. bestimmt werden, werden bei der Acetylierung zum großen Teile aus dem Holze entfernt. Denn das acetylierte Holz besteht zu rund 97% aus Cellulose, Lignin und Essigsäure.

Es sei noch erwähnt, daß der Methoxylgehalt des Holzes durch die Acetylierung nicht leidet. Das Fichtenholz enthielt 4,70, das Acetylholz 2,95% Methoxyl. Schreibt man den gesamten Methoxylgehalt dem anwesenden Lignin zu, so enthält das genuine Fichten-Lignin des verwendeten Holzes 17,7, das Lignin des Acetylholzes 17,2% Methoxyl.

¹⁾ 8. Mitteilung des Verfassers zur Lignin-Chemie in diesen Berichten; vergl. B. 54, 484 [1921], 59, 2850 [1926], 60, 776, 782, 957, 1131, 1327 [1927].

²⁾ Literatur-Zusammenstellung bei W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.

Bedenkt man nun, daß die wohldefinierte höchste Acetylierungsstufe der Cellulose die Triacetyl-cellulose mit 44.5% Acetyl ist, und ferner, daß das am höchsten acetylierte Fichten-Lignin der Literatur 25.5% Acetyl enthält, dann kann das Acetyl-holz fast nur aus Triacetyl-cellulose, sowie aus einem Aceto-lignin mit etwa 33% Acetyl bestehen. Die Triacetyl-cellulose ist in gewissen organischen Lösungsmitteln bekanntlich löslich. Man durfte also hoffen, durch Behandeln mit diesen Lösungsmitteln entweder eine völlige Auflösung des acetylierten Holzes oder eine Isolierung des etwa unlöslichen Aceto-lignins zu erreichen. Indessen konnten dem Acetyl-holz durch Extraktion mit Lösungsmitteln der Acetyl-cellulose beträchtliche Mengen dieser Verbindung nicht entzogen werden. Gleichwohl ließ sich beweisen, daß die Cellulose im acetylierten Holz in Form von Triacetyl-cellulose vorliegt.

Als nämlich zur quantitativen Bestimmung der Cellulose das acetylierte Holz nach der bekannten Methode von Cross und Bevan durch abwechselnde Behandlung mit Chlor und Natriumsulfit aufgeschlossen wurde, hinterließ nicht Cellulose, sondern eine Acetyl-cellulose, deren Acetylgehalt bei einzelnen Versuchen zwar etwas schwankte, dem Acetylgehalt der Triacetyl-cellulose aber stets recht nahe kam. Diese aus dem acetylierten Holz gewonnene Triacetylverbindung der Cellulose ist in Chloroform nur schwer und mangelhaft, in Aceton gar nicht löslich. Eine nähere Beschäftigung mit der interessanten Substanz liegt nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Durch Verseifung des Triacetates mit kaltem alkoholischen Kali wurde in allen Fällen die reine, lignin-freie Cellulose erhalten.

Der Nachweis, daß das acetylierte Holz die Cellulose als Triacetyl-cellulose enthält, wurde noch auf einem zweiten Wege erbracht. Nach Irvine und Hirst³⁾ geht Triacetyl-cellulose durch Erhitzen unter Druck mit Methylalkohol, der 0.75% Salzsäure enthält, als Methylglucosid in Lösung. Das acetylierte Holz wird unter den gleichen Bedingungen zu 92% aufgelöst. Das Lignin bleibt hierbei zur Hälfte ungelöst, während die andere Hälfte aus der erhaltenen Lösung mit Wasser zum großen Teil wieder ausgefällt werden kann.

Die Zerlegung des Acetyl-holzes in seine beiden nahezu ausschließlichen Bestandteile, Acetyl-cellulose und Aceto-lignin, erscheint demnach durch chemische und physikalische Mittel wohl möglich. Allerdings mag ein solcher Zerlegungsversuch in diesem ersten Stadium der Arbeit, solange nur die Hydroxylgruppen des Holzes geschützt sind, noch verfrüht sein, und es erschien zweckmäßiger, in einer zweiten Operation die Doppelbindungen des genuinen Lignins zu charakterisieren und eventuell am unerwünschten Eingreifen bei der Isolierung des Lignins zu verhindern. Hierüber wird in einer weiteren Abhandlung berichtet. Auch eine Diskussion der hier mitgeteilten neuen Tatsachen wird später erfolgen.

Beschreibung der Versuche.

I. Acetylierung von Fichtenholz.

Das verwendete Holz stammte von einem aus der ganzen Länge des Stammes geschnittenen Fichtenbrett; dieses wurde im Sägewerk völlig zu nicht allzu feinem Sägemehl zersägt. Vor der Acetylierung wurde mit Benzol-Alkohol 1:1 erschöpfend extrahiert.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1589 [1922].

Nach einer Reihe von Vorversuchen, in denen der Einfluß der Temperatur, sowie verschiedener Zusätze (z. B. Pyridin) zum Acetylierungsgemisch geprüft wurde, ergab sich folgende Arbeitsvorschrift als die beste: In einem Steinzeug-Topf („Nitrier-Topf“ der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke) wurde 1 kg Essigsäure-anhydrid unter guter Kühlung mit 2,5 g konz. Schwefelsäure versetzt. Bei Erhaltung der Eiskühlung und unter ständigem Rühren mit einem emaillierten Flügelrührer wurden nun im Verlauf von etwa 1½ Stdn. 200 g Fichten-Sägemehl, die vorher mittels eines Zerstäubers mit 20 ccm Wasser gleichmäßig angefeuchtet worden waren, in das Gemisch allmählich eingetragen. Als alles eingetragen war, wurde der Topf in ein Wasserbad gehängt, unter andauerndem Rühren allmählich auf 55–60° gebracht und etwa 2 Stdn. bei dieser Temperatur erhalten. Das Acetylierungsgemisch ist schließlich ein dunkelgrüner, dicker Brei.

Zur Aufarbeitung verdünnt man mit etwa 2 l Benzol, rührt einige Zeit gut durch, saugt ab und wäscht mehrmals mit Benzol nach. Sodann legt man das acetylierte Holz am besten über Nacht in überschüssigen Methylalkohol ein; am anderen Tage saugt man scharf ab und wäscht erst mit Methylalkohol und dann mit Äther gut aus. Das Benzol-Filtrat ist braun, das Alkohol-Filtrat gelbgrün gefärbt. Die Ausbeute beträgt rund 300 g.

2. Analyse des acetylierten Holzes.

Zu den Analysen wurde bei 14 mm und 56° (Temperatur des siedenden Acetons) über P₂O₅ getrocknet.

Zur Acetyl-Bestimmung erwies sich die Methode von Wenzel⁴⁾ als unbrauchbar. Bei 8 Bestimmungen wurden die verschiedensten Werte zwischen 40 und 46% erhalten. Als gut brauchbar bewährte sich jedoch die Methode der sauren Verseifung von Ost und Katayama⁵⁾.

0.9802, 1.0300, 1.0014, 0.9976 g Sbst.: 91.96, 98.39, 95.14, 91.40 ccm n₁₀-Lauge. — Gef. 40.4, 41.0, 41.0, 41.4% Acetyl.

Um festzustellen, ob durch neuerliche Acetylierung der Acetylgehalt des acetylierten Holzes noch wesentlich gesteigert werden könne, wurden 10 g Acetylholz mit 100 g Essigsäure-anhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat behandelt. Der Acetylgehalt dieses Präparates ergab sich zu 41.85 (41.82)% Acetyl. Dieses nach-acetylierte Produkt wurde schließlich noch ein drittes Mal, und zwar mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure, acetyliert. Es trat keine Steigerung des Acetylgehalts ein.

Die Lignin-Bestimmung erfolgte nach der Methode des Verfassers⁶⁾. 4 Versuche ergaben 15.8, 16.4, 15.8, 15.7% Lignin, im Mittel 15.9%.

Die Cellulose-Bestimmung geschah nach der Methode von Cross und Bevan⁷⁾. Bei mehreren Versuchen hinterließ das acetylierte Holz in einer Ausbeute von 69–73% des Ausgangsmaterials eine fast farblose Substanz von unveränderter Faserstruktur, die kein Lignin, wohl aber bei verschiedenen Versuchen 39.0–43.5% Acetyl enthält.

Zur Verseifung der Acetyl-cellulose hat man das Präparat mit der 20-fachen Menge Alkohol zu durchfeuchten, sodann die 20-fache Menge ½-n. Kalilauge zuzufügen und 24 Stdn. stehen zu lassen. Es hinterbleibt die reine Cellulose in einer Menge von 40.4% des acetylierten Holzes. Während die Acetyl-cellulose schwach gelblich ist und die Struktur des Holzes zeigt, backen die Fäserchen der durch Verseifung erhaltenen farblosen Cellulose in bekannter Weise zusammen.

⁴⁾ vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung, 4. Aufl., Berlin 1922.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **25**, 1467 [1912].

⁶⁾ W. Fuchs, B. **60**, 780 [1927].

⁷⁾ In der bei C. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 619, angegebenen Ausführungsform.

3. Zur Zerlegung des acetylierten Holzes in seine Bestandteile. 20 g Acetyl-holz wurden in einem weiten Glasrohre 3-mal mit Chlor und zwischendurch jeweils erst mit schwefliger Säure und dann mit Natriumsulfit-Lösung behandelt, schließlich wurde mit Kaliumpermanganat gebleicht. Es hinterblieben 14 g Produkt. Dieses Produkt enthält 38.9% Acetyl und Spuren Lignin.

Durch vorsichtiges Nach-acetylieren ist der Gehalt auf 43—44% Acetyl zu steigern. Sowohl die rohe, als auch die durch Nach-acetylieren erhaltene Acetyl-cellulose löst sich nur schwer und sehr mangelhaft in den üblichen Lösungsmitteln des Triacetates, wie Chloroform, Chloroform-Alkohol, Chloroform-Alkohol-Aceton; am besten (bis zur Hälfte) löst kochend heißer Eisessig.

4 g acetyliertes Holz wurden mit 60 ccm absol. Methylalkohol und 1.1 ccm konz. Salzsäure in einer Bombe etwa 70 Stdn. auf etwa 125° erhitzt. Ungelöst bleiben 0.3 g, die zu mehr als 80% aus Lignin bestehen. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser eine hellbraune, amorphe Substanz aus, deren Menge 0.2 g beträgt und die zu mehr als 86% aus Lignin besteht.

Die Verseifung des acetylierten Holzes wurde ebenso wie die Verseifung der Acetyl-cellulose mit alkoholischem Kali unter Benutzung von Angaben von Ost und Katayama durchgeführt. Sie gelingt jedoch nicht so glatt wie die Verseifung der Acetyl-cellulose. Nach 24-stdg. Stehen war meist (nicht immer) noch nicht alles Acetyl abgespalten, während bei längerem Stehenlassen häufig nicht unerhebliche Mengen Lignin aufgelöst werden. Ein Präparat gerade richtig entacetylierten Holzes wurde hinsichtlich der Lignin-Reaktionen mit dem ursprünglichen Holze verglichen. Die Farbenreaktionen des entacetylierten Holzes waren ähnlich denen des ursprünglichen Holzes, aber bedeutend schwächer.

147. Alfred Rieche: Über Dimethylperoxyd. (Mitbearbeitet von Wilhelm Brumshagen.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. März 1928.)

Von den einfachsten Alkylperoxyden sind bisher nur das Diäthyl- und das Monoäthylperoxyd von Baeyer und Villiger¹⁾ bekannt. Die Versuche Baeyers zur Gewinnung des einfachsten Alkylperoxyds, des Dimethylperoxyds, scheiterten, wie er angibt, an der großen Flüchtigkeit des Reaktionsproduktes.

Die verschiedenen Gruppen organischer Peroxyde zeigen je nach der Art ihrer Konstitution ein prinzipiell verschiedenes Verhalten, insbesondere beim Zerfall²⁾. Alkyl- und Acylperoxyde lassen keine Tendenz zur Dissoziation erkennen. Erstere zerfallen thermisch in noch ziemlich undurchsichtiger Weise. Baeyer beobachtete, daß Diäthylperoxyd beim Annähern

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. **33**, 3387 [1900], **34**, 738 [1901].

²⁾ Über Superoxyde aus Aldehyden s. auch Baeyer und Villiger, B. **33**, 2485 [1900]. Weiteres, insbesondere Spaltungen, in verschiedenen Arbeiten von H. Wieland über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge: A. **431**, 302, **434**, 185 [1923], **436**, 229 [1924]. — Vergl. auch A. **452**, 2 [1927]; B. **44**, 2551 [1911].