

241. Hermann Suida und Hubert Titsch: Zur Chemie des Buchenholzes: Acetylierung des Buchenholzes und Spaltung des Acetyl-buchenholzes.

[Aus d. Institut für chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Die Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose, Lignin, Holzgummi, sind auf verschiedene Weise und aus verschiedenen Hölzern gewonnen worden. Bei den meisten dieser Methoden wird so gearbeitet, daß zum mindesten eine der Hauptkomponenten des Holzes zerstört oder weitgehend verändert wird, damit man die andere möglichst unverändert gewinnt. Es ist aber keineswegs nachgewiesen, daß beispielsweise die aus den Hölzern gewonnene Cellulose sich nach ihrer Isolierung in demselben Zustande befindet, in welchem sie im Holz enthalten ist. Dasselbe gilt in verstärktem Maße für die anderen Bestandteile des Holzes.

So sind die verschiedenen, aus der Literatur bekannten Lignin-Präparate sicherlich von natürlichem Lignin ganz wesentlich verschieden. Wenn auch die Gleichartigkeit der Baumwoll- und der Holz-Cellulose hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues durch eine Reihe von Arbeiten, als erwiesen gelten kann¹⁾, so besteht doch keinerlei Nachweis darüber, ob die Holz-Cellulose in ihrer natürlichen Bindung mit den Holz-Inkrusten ein mit der natürlichen Baumwoll-Cellulose identisches Individuum darstellt. Ebenso wenig liegen über die Bindung zwischen Cellulose und Cellulose-Begleitern im Holz irgendwelche verlässliche Angaben vor. Aus dem Abbau der bereits isolierten Cellulosen läßt sich natürlich über diesen Bindungszustand nichts mehr erkennen²⁾.

Von der reinen Cellulose wissen wir, daß sie drei reaktionsfähige Hydroxylgruppen enthält. Vom Lignin ist sowohl die Art, wie die Anzahl reaktionsfähiger Gruppen zweifelhaft. Die Angaben der Literatur schwanken hier innerhalb weiter Grenzen, gegeben ist nur die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, von einer Carbonylgruppe und von Doppelbindungen. Über die Art der Bindung zwischen Cellulose und Inkrusten im Holze bestehen verschiedene und ziemlich widersprechende Annahmen³⁾. Ein einigermaßen haltbarer Nachweis für die eine oder die andere Annahme ist noch nicht geliefert worden. Es ist nicht bekannt,

¹⁾ vergl. hierzu Monnier-Williams, Journ. chem. Soc. London **119**, 803 [1921]; E. Heuser und W. Dammel, Cellulose-Chemie **5**, 52 [1924]; E. Heuser und Boedeker, Ztschr. angew. Chem. **34**, 464 [1921].

²⁾ vergl. E. Schmidt und Mitarbeiter, B. **54**, 1860, 3241 [1921], **56**, 23 [1923], **60**, 503 [1927].

³⁾ vergl. E. Schmidt und Mitarbeiter, l. c.; „Die Chemie des Lignins“ von W. Fuchs, Springer, 1926, S. 289—290.

welche aktiven Gruppen der Cellulose oder des Lignins oder des Holzgummis im natürlichen Holz an die anderen Holzbestandteile gebunden und welche von diesen aktiven Gruppen schon im Holz frei vorhanden sind. Daß sowohl solche maskierte, als auch freie Gruppen im Holz vorhanden sein müssen, dafür spricht einerseits die Tatsache der leichten Abspaltbarkeit gewisser Substituenten (Acetyl, Methoxyl), andererseits die Reaktionsfähigkeit des natürlichen Holzes gegen gewisse Reagenzien (z. B. Amine).

Wollte man über den Zustand der Hauptbestandteile des Holzes in ihrer natürlichen Bindung Klarheit schaffen, so müßten die im Holz vorhandenen ungebundenen aktiven Gruppen derart durch Substituenten geschützt und festgelegt werden, daß durch diese Operation die Bindung zwischen den Hauptbestandteilen des Holzes in keiner Weise beeinträchtigt wird, während eine nachfolgende Loslösung der Holzbestandteile voneinander so zu erfolgen hätte, daß die vorher geschützten aktiven Gruppen bei diesem Vorgang keine Veränderung erleiden.

Es fragt sich nun, ob es gelingt, diese beiden Operationen störungslos durchzuführen. Bejahendenfalls würde man aus den dann erhaltenen Spaltstücken des Holzes darauf schließen können, welche aktiven Gruppen beispielsweise der Cellulose und des Lignins im natürlichen Zustand unter gegenseitiger Abdeckung die Verbindung der Holzbestandteile bewirken und welche aktiven Gruppen an dieser Bindung nicht beteiligt sind.

Die Erkennung und der Schutz reaktionsfähiger Gruppen im Holz wurden einigemal versucht. So tranken Nickel⁴⁾ Holz mit Natriumbisulfit, Seliwanoff⁴⁾ mit Hydroxylamin und stellen ein Ausbleiben der Farbreaktion mit Anilin bzw. mit Phloroglucin-Salzsäure fest. Über die Methylierung von Holz mit Diazo-methan oder mit Dimethylsulfat berichten Ungar⁵⁾ und Urban⁶⁾. Routala und Sevon⁷⁾ reduzieren Holzmehl mit Natrium in Alkohol und gewinnen bei der Hydrolyse ein Hydro-lignin, das sie auch aus isoliertem Primärlignin direkt erhalten.

Ein erfolgreicher Versuch, die im Holz vorhandenen freien aktiven Gruppen etwa durch Veresterung oder durch Verätherung schonendster Art zu schützen und, wie oben angegeben, ohne bei der folgenden schonenden Hydrolyse diese geschützten Gruppen zu verändern, wurde bisher nicht unternommen.

Durch die kürzlich in diesen Berichten erschienene Arbeit von W. Fuchs⁸⁾, welcher teilweise der oben angegebene Gedankengang zugrunde liegt, sehen wir uns genötigt, schon die bisherigen Arbeits-Ergebnisse unserer vor längerer Zeit begonnenen Arbeiten zu veröffentlichen. In dieser und in der anschließenden Arbeit von A. v. Wacek, welche auf Anregung des einen von uns begonnen wurde, wird Rotbuchen-Holz als Ausgangsmaterial benützt, weil gerade die Anwesenheit der drei Hauptbestandteile der Hölzer: Cellulose, Lignin, Holzgummi, in günstigerem Verhältnis auch günstigere Ergebnisse bei der Trennung erwarten ließ. Während sich die folgende Arbeit mit der Methylierung von Rotbuchen-Holz und Spaltung des Methyl-buchenholzes befaßt, beschränken wir uns zunächst auf die Acetylierung und die Spaltung des Acetyl-buchenholzes.

⁴⁾ Beide Arbeiten in Ztschr. physiol. Chem. **27**, 141 [1899] von Czapek.

⁵⁾ Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser, Dissertat., Zürich 1914.

⁶⁾ Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926]. ⁷⁾ C. **1927**, II 2386. ⁸⁾ B. **61**, 348 [1928].

Über die beste Methode der Acetylierung konnte man von vornherein keine Angaben machen. Allerdings war wohl die Verwendung von Essigsäure-anhydrid das bequemste, auch war durch die Literatur seine Anwendung zur Acetylierung der im Holz vorkommenden Bestandteile bekannt. So läßt sich Willstätter-Lignin durch Essigsäure-anhydrid, am besten mit Zusatz von Pyridin, acetylieren⁹⁾, ähnlich die Pentosane¹⁰⁾, dagegen ist die Tri-acetylierung von Cellulose durch Essigsäure-anhydrid ohne Katalysator bisher nicht gelungen¹¹⁾. Es war also denkbar, daß bei Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid nur Lignin und Pentosane acetyliert werden und durch Extraktion eine Trennung dieser Bestandteile möglich wäre. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die Acetylierung ein Produkt liefert, welches, heller als Holz, demselben im Aussehen sonst gleicht und an die üblichen Lösungsmittel keine wesentlichen Mengen abgibt.

Die Verfolgung der Acetylierungs-Bedingungen zeigte den Einfluß von Katalysatoren. Die meisten schwächeren, wie Salpetersäure, Zinkchlorid, Kupferacetat, zeigen sich bis zu einer gewissen Temperaturgrenze ohne Einfluß. Ähnlich verhält sich Schwefelsäure bei geringen Konzentrationen, während größere schon eine unverkennbare Hydrolyse des Holzes herbeiführen. Es konnte gezeigt werden, daß Acetylierungsgemische, welche zur Acetylierung freier Cellulose ausreichen, Holz nicht stärker acetylieren als Essigsäure-anhydrid allein bei höherer Temperatur, daß jedoch daneben sofort aceton-lösliche Produkte entstehen¹²⁾. Auffallend ist, daß in diesen aceton löslichen Anteilen Cellulose und Inkrustensubstanz in annähernd demselben Verhältnis enthalten sind, wie im Holz selbst, daß also vielleicht auch nach einem solchen Löslich-machen von Holz noch eine gewisse Bindung der Holzbestandteile besteht.

Nach unseren Beobachtungen liefert die Acetylierung durch Essigsäure-anhydrid mit oder ohne Pyridin die einzigen einwandfreien Resultate. Unter derartigen Bedingungen tritt eine Hydrolyse des Holzes nicht ein.

Um die Hemi-cellulosen, welche bei der Acetylierung den Vorgang unklar machen konnten, möglichst zu beseitigen, wurde das entharzte Buchenholz-Mehl nach Vorschrift von Friedrich und Diwald¹³⁾ entgummiert. Wir konnten bestätigen, daß der größte Teil der Furfurol liefernden Substanzen dabei im Holz verbleibt. Die Acetylierung geschah durch Kochen von solchem Holzmehl mit Essigsäure-anhydrid. Nach etwa 14 Stdn. wurde dabei der Höchstwert erreicht. Das Holz enthielt dann etwa 32% Essigsäure; durch Anwendung von Pyridin läßt sich der Essigsäure-Gehalt bis auf 37% steigern. Schon nach dem Kochen mit Essigsäure-anhydrid ohne Zusatz von Pyridin verschwindet die Reaktion mit Anilin-Sulfat vollständig,

⁹⁾ E. Heuser und W. Ackermann, *Cellulose-Chemie* 5, 13 [1924].

¹⁰⁾ E. Heuser und P. Schlosser, *B.* 56, 392 [1923].

¹¹⁾ vergl. Cross und Bevan in Schwalbe: *Chemie der Cellulose* [1911], S. 316.

¹²⁾ Wir haben nachträglich auch die von W. Fuchs angewandte Acetylierung beim Buchenholz nachgeprüft, da uns die von Fuchs angegebene hohe Acetylzahl für nicht hydrolysiertes Holz auffiel. 200 g entgummiertes Buchenholz wurden mit 1000 g Essigsäure-anhydrid, enthaltend 2.5 g konz. Schwefelsäure, acetyliert. Es tritt nur eine ganz geringfügige Acetylierung (7.5% Essigsäure) ein. Dieses völlig abweichende Ergebnis würde auf ein wesentlich verschiedenes Verhalten des von W. Fuchs gewählten Fichten-Holzes gegenüber Rotbuchen-Holz deuten, für welches eine Erklärung noch fehlt.

¹³⁾ A. Friedrich und D. Diwald, *Monatsh. Chem.* 46, 31, 597 [1925].

dagegen reagiert Phloroglucin-Salzsäure noch unter ganz schwacher Rosa-färbung. Bei einmaliger Nach-acetylierung mit Pyridin und einem Essigsäure-Gehalt von etwa 35% tritt auch mit Phloroglucin-Salzsäure keine Reaktion ein.

Eine schwierige Aufgabe war die Trennung der Holz-Komponenten (Hydrolyse), ohne dabei die eingeführten Acetylgruppen abzuspalten. Aus der von W. Fuchs allein angewandten Hydrolyse nach Cross und Bevan läßt sich nur bezüglich der Cellulose über den Acetylgehalt etwas aussagen, da die Ligninsubstanz hierbei weitgehend abgebaut und verändert wird. Die Acetylgruppen sitzen zwar nicht so locker, wie anfangs gefürchtet wurde; sie sind durch Wasser nicht abspaltbar, und das Acetylholz gibt auch bei mehrstündigem Kochen mit 2¹/₂-proz. Schwefelsäure nur wenig Essigsäure ab (etwa 4%). Die Empfindlichkeit gegen Alkalien ist allerdings größer. Dagegen werden die Acetylgruppen bei der Hydrolyse nach Friedrich und Diwald mit Alkohol-Salzsäure abgespalten. Da eine geringere Salzsäure-Konzentration als die von Friedrich und Diwald angegebene, die Spaltung des Holzes schon sehr unvollständig macht, wurde nach einem anderen Verfahren gesucht und als geeignet die Hydrolyse durch Eisessig mit einem Zusatz von 0.25% Salzsäure gefunden¹⁴⁾, wengleich auch in diesem Falle ein Teil der Essigsäure abgespalten wird.

Schon nach 2-stdg. Kochen wurden 18.9% Acetyl-Lignin aus der Lösung mit Wasser gefällt, während der allerdings noch lignin-haltige Rückstand 55.5% des Gesamtgewichtes betrug. Auskunft über die Zusammensetzung beider Teile gibt folgender Tabelle:

Lignin-Anteil	}	CH ₃ .COOH ... 28.9 %
	}	CH ₃ O..... 14.10 %
Cellulose-Anteil	}	CH ₃ .COOH ... 25.8 %
	}	CH ₃ O..... 1.38 %
	}	Xylan 20.6 %

Rechnet man auf das acetyl-freie Lignin zurück, so erhält man einen Methoxylgehalt von 19.84%, welcher dem eines Primärlignins entspricht¹⁵⁾. Auch bei einer solchen Hydrolyse spielen sich Nebenreaktionen ab. Eine Rechnung zeigt nämlich, daß etwa 1/3 des im Acetylholz vorhandenen Methoxyls (ursprünglich 5.11%) verlorenging, wahrscheinlich mit dem Lignin im wasser-löslichen Anteil des hydrolysierten Holzes, der noch nicht isoliert und untersucht werden konnte.

Das auf diese Art gewonnene Acetyl-lignin ist allerdings nicht so weiß, wie das bei der Salzsäure-Alkohol-Hydrolyse erhältliche: es ist hellgelb. Wie aus den obigen Acetylzahlen zu ersehen ist, geht bei dieser Spaltung noch immer Acetyl, entsprechend etwa 4% Essigsäure, verloren. Ob etwa der wasserlösliche Anteil höher acetyliert ist, kann noch nicht gesagt werden. Die aus demselben acetylierten Holz nach Croß und Bevan isolierte Cellulose zeigte bei einem Xylan-Gehalt von 15.8% einen Essigsäure-Gehalt von 29.1%.

¹⁴⁾ vergl. auch Deutsch. Reichs-Pat. 309551 [1916].

¹⁵⁾ Primärlignin aus Rotbuchen-Holz wurde erstmals in unserem Institut durch H. Sadler hergestellt. Es enthielt 17.98% Methoxyl. Die Hydrolyse erfolgte mit einem Gemisch von Essigsäure-Salzsäure; auf 1 Tl. Holz wurde 1 Tl. 18-proz. Salzsäure verwendet.

Versuche mit höher acetyliertem Holz, die erweisen würden, ob sich die Steigerung des Acetyl-Gehaltes vollends zu gunsten der Cellulose auswirken wird, wurden noch nicht angestellt. Es wäre verfrüht, aus den bisherigen Ergebnissen Schlüsse auf die Bindung der Holzbestandteile ziehen zu wollen.

Als wesentlichstes Ergebnis dieser vorläufigen Mitteilung erscheint uns aber die Erkenntnis, daß die Cellulose im Holz schon mit Essigsäure-anhydrid allein ohne irgendwelche Zusätze bis zu einem gewissen Grad acetyliert wird.

Beschreibung der Versuche.

Das verwendete Rotbuchen-Holzmehl wurde erschöpfend mit Alkohol Benzol (1:1) extrahiert und dann 4-mal 48 Stdn. mit 5-proz. Natronlauge entgummiert. Das Holz verlor dabei 21% seines Gewichtes, der Xylan-Gehalt fiel von 23.8% auf 15.9%. Das entharzte Holz zeigte einen Gehalt von 6% Essigsäure, nach dem Entgummieren enthielt es keine abspaltbare Essigsäure mehr.

1.6386 g entharztes Holz gaben 0.4678 g Phloroglucid,

0.5172 g „ „ verbrauchten $\frac{250}{200} \times 5.14$ ccm 0.08095-n. KOH,

1.9075 g entgummiertes Holz gaben 0.3656 g Phloroglucid.

Acetylierung des entgummierten Holzes mit Essigsäure-anhydrid:

Das durch ein 75-er Sieb gebeutelte Mehl wurde 15 Stdn. mit der 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht.

CH₃.COOH..... 32.7%

CH₃O 5.11%

0.4984 g Holz verbrauchten $\frac{250}{200} \times 20.35$ ccm 0.1069-n. NaOH,

0.2026 g „ gaben 0.0785 g Jodsilber.

Nachacetylierung mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin:

Je 10 g des acetylierten Holzes wurden mit 100 g einer Essigsäure-anhydrid-Pyridin-Mischung (12:88) 10 Stdn. am Wasserbad erhitzt.

CH₃.COOH..... 35.0%

0.6199 g Holz verbrauchten $\frac{250}{200} \times 27.11$ ccm 0.1069-n. NaOH.

Eine zweite gleiche Nachacetylierung gab folgende Werte:

CH₃.COOH..... 36.8%

0.7494 g Holz verbrauchten $\frac{250}{200} \times 36.80$ ccm 0.1069-n. NaOH.

Eine dritte Nachacetylierung brachte keine weitere Steigerung.

Hydrolyse des acetylierten Holzes.

Am Rückflußkühler wurden unter Einleiten von Kohlensäure 10 g Acetylholz (CH₃.COOH:32.7%) mit 100 g Eisessig (+ 0.25 g Salzsäure) 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren vom Rückstand fiel bei Eingießen des Extraktes in Wasser ein gelbbrauner Niederschlag aus, Gewicht 1.89 g. Der Rückstand betrug 5.55 g. Das Trocknen der Substanzen

geschah im Vakuum-Trockenschrank bei 70–80°. Die Zusammensetzung des Acetyl-lignins war:

CH ₃ .COOH.....	28.9 %
CH ₃ O	14.10 %

0.4299 g Acetyl-lignin verbrauchten $\frac{250}{200} \times 15.5$ ccm 0.1069-n. NaOH,

0.1505 g Acetyl-lignin lieferten 0.1609 g Jodsilber.

Rückstand: CH ₃ .COOH	25.8 %
CH ₃ O.....	1.38 %
Xylan	20.6 %

0.4960 g Rückstand verbrauchten $\frac{250}{200} \times 15.96$ ccm 0.1069-n. NaOH,

0.1681 g Rückstand lieferten 0.0176 g Jodsilber,

1.7484 g Rückstand lieferten 0.2477 g Phloroglucid.

Isolierung der Cellulose nach Cross und Bevan:

2.7584 g Acetyl-holz (CH₃.COOH:32.7%) wurden 5-mal chloriert und mit Natriumsulfit behandelt. Der Rückstand war schneeweiß und wog 1.8519 g = 67.2% des Anfangsgewichtes.

CH ₃ .COOH.....	29.1 %
Xylan	15.8 %

0.6993 g Substanz verbrauchten $\frac{250}{200} \times 25.30$ ccm 0.1069-n. NaOH,

1.0273 g Substanz lieferten 0.1943 g Phloroglucid.

Für die Acetyl-Bestimmung eignete sich am besten eine kalte Verseifung mit 50-vol.-proz. Schwefelsäure nach Ost¹⁶⁾ mit folgender Abänderung: Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wurde auf 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Säure verdünnt, 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und nach Filtrieren ein Teil im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde mit n_{10}^{20} -Natrour-lauge und Phenol-phthalein titriert. Sämtliche Werte beziehen sich auf Essigsäure, der entsprechende Acetylgehalt errechnet sich durch Multiplizieren mit 0.717.

242. Anton von Wacek: Über Methylierung von Buchenholz und Spaltung des Methyl-buchenholzes.

[Aus d. Institut für chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule in Wien.]
(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Das Holz, bzw. einzelne Gruppen des Holzes, in Reaktion zu bringen, war mehrfach Gegenstand von Untersuchungen¹⁾. Bei einer Substituierung des Holzes kam es auf eine möglichst schonungsvolle Methode, bei einer Spaltung des substituierten Holzes kam es vor allem darauf an, daß die eingeführten Gruppen genügend widerstandsfähig sind, um bei dieser Operation nicht wieder eliminiert zu werden. Diese Eigenschaft ließ sich am ehesten von Äthern erwarten. Da sich außerdem Holz unter sehr milden Bedingungen schon in der Kälte erschöpfend methylieren läßt, ohne sich äußerlich wesentlich zu verändern (es wird nur heller), so wurde dieser Weg eingeschlagen.

¹⁶⁾ Ost, Ztschr. angew. Chem. 25, 1469 [1912].

¹⁾ Siehe Literatur-Übersicht in der voranstehenden Arbeit.