

401. Otto Horn: Zur Acetylierung des Buchenholzes.

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

(Eingegangen am 7. November 1928.)

Vor einiger Zeit hat W. Fuchs¹⁾ in diesen „Berichten“ eine Arbeit über die Acetylierung des Fichtenholzes veröffentlicht. Es konnte hierbei Fichtenholz mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator bei einer Temperatur von nicht über 60° unschwer in ein Acetyl-fichtenholz mit etwa 41% Acetyl übergeführt werden.

Im Anschluß hieran war es von Interesse, auch einmal das Verhalten eines Laubholzes, z. B. des Rotbuchen-Holzes, bei der Acetylierung nach dieser Methode zu untersuchen. Trägt man, unter Einhaltung der von Fuchs¹⁾ angegebenen Vorschrift, Rotbuchenholz-Sägemehl langsam in ein Acetylierungs-Gemisch aus Essigsäure-anhydrid und 0.25% Schwefelsäure als Katalysator ein, so macht es keine Schwierigkeiten, in einer Ausbeute von fast 150% (d. h. auf 100 g trocknes Buchenholz rund 150 g trocknes Acetyl-buchenholz) ein acetyliertes Rotbuchenholz zu erhalten, das die unveränderte Holzstruktur besitzt und, seine hellere Farbe ausgenommen, äußerlich vollkommen dem Buchenholz gleicht. Mit den üblichen Reagenzien zum Nachweis von Lignin gibt das Acetyl-buchenholz keine Farbenreaktionen mehr. Wie beim Fichtenholz, so war es auch hier nicht möglich, nennenswerte Substanzmengen aus dem Präparat durch einfaches Herauslösen mit organischen Lösungsmitteln zu entfernen.

Während unser Rotbuchenholz einen durchschnittlichen Acetylgehalt von 5.1% aufwies, konnte schon bei einmaligem Acetylieren ein Acetyl-buchenholz mit 42.2% Acetyl erhalten werden.

Die Lignin-Bestimmung im Buchenholz ergab einen Lignin-Gehalt von 25.6%, während im Acetyl-buchenholz 15.9% Lignin gefunden wurden. Man findet also rund 90% des Lignins im acetylierten Buchenholz wieder. Die sog. Hemi-cellulosen (Pentosane, Hexosane usw.) sind bei der Acetylierung aus dem Holz wohl größtenteils entfernt worden.

Bemerkenswert ist, daß der Methoxylgehalt des Holzes bei der Acetylierung nicht verändert wird; denn das Buchenholz enthielt 6% und das Acetyl-buchenholz 4% Methoxyl, statt der zu erwartenden 4.1%. Es ist hieraus ersichtlich, daß auch im Buchenholz das gesamte Methoxyl einzig und allein dem Lignin-Anteil und keinem anderen Baustein des Holzes zukommt.

Das verwendete Rotbuchenholz hatte einen Cellulose-Gehalt von 67.4%, bestimmt nach der Methode von Cross und Bevan²⁾. Als im Acetyl-buchenholz auch nach dieser Methode die Cellulose bestimmt werden sollte, wurde nach 4-maligem abwechselndem Behandeln mit Chlor und Natriumsulfid und 1-maligem kurzem Bleichen mit Kaliumpermanganat in einer Ausbeute von 76% ein schneeweißes Präparat erhalten, das noch die fast unveränderte Holzstruktur besaß. Genau das gleiche Präparat konnte auch nach dem Chlordioxyd-Aufschlußverfahren von E. Schmidt³⁾ erhalten werden. Die auf Grund dieser hohen Ausbeute von 76% gehegte Vermutung, daß nur das Lignin-acetat entfernt worden und das Cellulose-acetat zurück-

1) B. 61, 948 [1928].

2) vergl. C. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 619.

3) B. 56, 23 [1923].

geblieben sei, wurde durch die Analyse des letzteren Präparates sichergestellt, die auf eine fast reine Triacetyl-cellulose mit 42.75% Acetyl, statt der theoretischen Menge von 44.5% Acetyl, stimmte. Diese Triacetyl-cellulose war in den üblichen Cellulose-Lösungsmitteln in erheblicher Menge nur in Chloroform und Eisessig, und zwar zu etwa 60%, löslich.

Vergleicht man nun die bei der Acetylierung von Buchenholz erhaltenen Ergebnisse mit denen, die bei der Acetylierung von Fichtenholz erhalten wurden, wie es in der nachfolgenden Tabelle⁴⁾ geschehen ist, so kann gesagt werden, daß bei sachgemäßer Ausführung die Acetylierung eines Laubholzes, z. B. des Rotbuchenholzes, in keiner Beziehung von der Acetylierung des Fichtenholzes abweicht.

	Buchenholz	Acetyl-buchenholz	Fichtenholz	Acetyl-fichtenholz
Acetyl-Gehalt	5.1 %	42.2 %	2.7 %	41.2 %
Lignin-Gehalt	25.6 %	15.9 %	26.6 %	15.9 %
Methoxyl-Gehalt	6.0 %	4.0 %	4.7 %	2.9 %
Cellulose-Gehalt	67.4 %	42.2 %	60.5 %	40.4 %

Bei der Addition von Acetyl-, Lignin- und Cellulose-Gehalt ergibt sich beim acetylierten Buchenholz, wie auch beim acetylierten Fichtenholz, jeweils eine Summe von rund 100. Hieraus geht hervor, daß die acetylierten Hölzer nur aus Cellulose, Lignin und Acetyl bestehen.

Die vorliegende Untersuchung war noch besonders erwünscht im Hinblick auf eine kürzlich in diesen Berichten erschienene Veröffentlichung von H. Suida und H. Titsch⁵⁾, in der die Verfasser mitteilen, daß sie bei Anwendung der von W. Fuchs veröffentlichten Acetylierungsvorschrift beim Buchenholz nur eine ganz geringfügige Acetylierung (5.4% Acetyl⁶⁾) erzielen konnten. Die Verfasser meinen, daß es sich hier um ein wesentlich verschiedenes Verhalten des Rotbuchenholzes gegenüber dem von Fuchs gewählten Fichtenholz handle, wofür eine Erklärung noch fehle. Ein solches Verhalten wäre in der Tat sehr überraschend gewesen, ist aber, wie hier gezeigt wurde, keineswegs vorhanden.

Beschreibung der Versuche.

I. Acetylierung des Rotbuchenholzes.

Das zur Acetylierung benutzte Rotbuchenholz-Sägemehl wurde, um es von gröberen Anteilen zu befreien, durch ein 18er Sieb geschickt und dann mit Benzol-Alkohol 1:1 so lange extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos ablief. Das extrahierte Holz wurde in luft-trocknem Zustand zur Acetylierung verwandt.

In einem mit emaillierten Flügelrührer versehenen Steinzeug-Topf⁷⁾ wurde 1 kg Essigsäure-anhydrid unter Rühren und Kühlen mit 2.5 g

⁴⁾ Die hier angegebenen Zahlen sind jeweils Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

⁵⁾ B. 61, 1599 [1928].

⁶⁾ Suida und Titsch geben ihre Acetylwerte in Prozenten Essigsäure an, ein Brauch, der sich häufiger in der Literatur findet. Es dürfte wohl angebrachter erscheinen, einvernehmlich derartige Werte in Prozenten Acetyl anzugeben.

⁷⁾ Nitriertopf der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, Berlin-Charlottenburg.

konz. Schwefelsäure versetzt. Unter weiterer Kühlung wurden nun innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. 200 g luft-trocknes Buchenholz-Sägemehl, das mittels eines Zerstäubers mit 20 ccm Wasser gleichmäßig angefeuchtet worden war, in kleinen Portionen allmählich in das Acetylierungsgemisch unter andauerndem Rühren eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens wurde der Topf mit dem aufmontierten Rührwerk in ein Wasserbad gehängt, ganz allmählich unter fortwährendem Rühren auf etwa 60° erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stdn. belassen. Nach dieser Operation ist aus dem vorher dünnflüssigen Gemisch ein dicker, schwarzgrüner Brei geworden. Dieses Acetylierungsgemisch versetzt man unter weiterem Durchrühren mit 2 l Benzol, saugt scharf ab und wäscht mehrmals mit Benzol nach. Bei dem Zusatz von Benzol scheidet sich etwas gelöst gewesene Triacetyl-cellulose aus. Das noch benzolfeuchte acetylierte Buchenholz wird 2-mal über Nacht in reichlich Alkohol eingelegt, danach abgesaugt und mehrmals mit Alkohol und zum Schluß mit Äther nachgewaschen. Das Benzol-Filtrat war von brauner Farbe, während das Alkohol-Filtrat grünlich-gelb gefärbt war. Das Material wird durch Ausbreiten auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet und ist von wesentlich hellerer Farbe als das Buchenholz.

Die Ausbeute beträgt luft-trocken 270 g, was bei einem Wasser-Gehalt von 4.3% rund 260 g trockenem Acetyl-buchenholz entspricht.

2. Analyse des acetylierten Buchenholzes.

Das luft-trockne Buchenholz-Sägemehl hatte einen Wasser-Gehalt von 11.02%; das luft-trockne Acetyl-buchenholz einen solchen von 4.27% (beides bestimmt bei 105° im Trockenschrank). Die Substanzen wurden zu den Analysen bei 14 mm und 56° (Temperatur des siedenden Acetons) über Phosphor-pentoxyd in der Fischerschen Pistole getrocknet.

Die Acetyl-Bestimmung wurde nach der bewährten Methode der sauren Verseifung von Ost und Katayama⁸⁾ ausgeführt.

0.9737, 0.9980 g Sbst.: 95.73, 97.72 ccm n_{10} -Natronlauge. — Gef. 42.27, 42.10% Acetyl.

Die Lignin-Bestimmung geschah nach der Methode von Fuchs⁹⁾ und lieferte stets sehr gut übereinstimmende Werte.

0.9699, 0.8873 g Sbst.: 0.1544, 0.1418 g Lignin. — Gef. 15.92, 15.98% Lignin.

Die Methoxyl-Bestimmung wurde in der üblichen Weise nach der Zeiselschen Methode¹⁰⁾ ausgeführt.

0.3231, 0.3282 g Sbst.: 0.0953, 0.0976 g AgJ. — Gef. 3.90, 3.92% Methoxyl.

Zur Cellulose-Bestimmung wurden das Chlordioxyd-Aufschlußverfahren von E. Schmidt¹¹⁾ und die Methode von Cross und Bevan¹²⁾ benutzt. Erhalten wurde hierbei in einer Ausbeute von 76% eine schneeweiße Substanz, die 42.75% Acetyl und 53.0% Cellulose enthielt.

Zum Vergleich seien die gleichfalls nach den vorgenannten Methoden ausgeführten entsprechenden Analysen des verwendeten Rotbuchenholzes angeführt.

Acetyl-Bestimmung: 0.8973, 0.9212 g Sbst.: 10.41, 11.22 ccm n_{10} -Natronlauge. — Gef. 4.99, 5.24% Acetyl.

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **25**, 1467 [1912].

⁹⁾ B. **60**, 780 [1927].

¹⁰⁾ vergl. Hans Meyer, Analyse u. Konstitutions-Ermittlung organ. Verbindungen, 4. Auflage, Berlin 1922, S. 892.

¹¹⁾ B. **56**, 23 [1923].

¹²⁾ vergl. C. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 619.

Lignin-Bestimmung: 0.8565, 0.9847 g Sbst.: 0.2200, 0.2519 g Lignin. — Gef. 25.68, 25.58 % Lignin.

Methoxyl-Bestimmung: 0.3029, 0.3032 g Sbst.: 0.1379, 0.1385 g AgJ. — Gef. 6.02, 6.03 % Methoxyl.

Die Cellulose-Bestimmung ergab 67.4 % Cellulose.

3. Darstellung der Triacetyl-cellulose.

5 g trocknes acetyliertes Buchenholz wurden mit Wasser gut durchgeschüttelt und in einem mit Eis gekühlten Becherglas 3 Stdn. mit Chlor behandelt. Dann übergießt man mit schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Chlor-Geruchs, saugt ab, wäscht mit Wasser nach, behandelt 1 Stde. auf dem Wasserbade mit einer 2-proz. Natriumsulfit-Lösung und saugt wieder ab. Diese Chlor-Behandlung wurde noch 3-mal mit 2-, 1- und abermals 1-stdg. Einwirkungsdauer und jeweils folgender Sulfit-Behandlung wiederholt. Hieran schloß sich eine kurze Bleiche mit einer 0.5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung, wobei der gebildete Braunstein mit schwefliger Säure entfernt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wurden 3.8 g eines schnee-weißen Präparates mit unveränderter Holzstruktur erhalten.

Das Chlordioxyd-Aufschlußverfahren von E. Schmidt lieferte dasselbe Präparat.

Diese Triacetyl-cellulose ist unlöslich in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, nur in Spuren löslich in Aceton, aber besser löslich in Chloroform und Eisessig.

0.9192, 0.7004 g Sbst.: 91.29, 69.77 ccm n_{10}^{20} -Natronlauge.

Ber. für Triacetyl-cellulose 44.5, gef. 42.7, 42.8 % Acetyl.

Eine mit n_{12} -alkohol. Kalilauge durchgeführte Verseifung der Triacetyl-cellulose lieferte 53.0 % Cellulose, die ebenfalls noch Holzstruktur besaß.

402. K. v. Auwers und W. Mauss: Über das vermeintliche o -[β, β -Dimethyl-acroyl]-phenol von S. Skraup.

(Eingegangen am 5. November 1928.)

Durch andauerndes Erhitzen von β, β -Dimethyl-acrylsäurephenylester auf hohe Temperatur kamen Skraup und Beng¹⁾ zu einer bei 88° schmelzenden Substanz, die sie als die oben genannte Verbindung auffaßten. Da die Eigenschaften des Körpers in auffallender Weise von denen des bekannten o -[β, β -Dimethyl-acroyl]- p -kresols abweichen, bezweifelten wir die Richtigkeit der angenommenen Konstitution²⁾, konnten aber keine experimentelle Prüfung der Frage vornehmen, da uns die Darstellung jener Substanz nicht glückte. Zu um so größeren Dank sind wir Hrn. Skraup dafür verpflichtet, daß er den Körper erneut darstellen ließ³⁾ und uns einige Decigramme davon zu eigener Untersuchung übersandte.

Ein Vergleich mit dem p -Kresol-Derivat ergab Folgendes: Das ungesättigte Oxyketon wird von Kaliumpermanganat lebhaft angegriffen; nimmt in Schwefelkohlenstoff sofort 1 Molgew. Brom ohne eine Spur von Bromwasserstoff-Entwicklung auf; gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne

¹⁾ B. 60, 943 [1927].

²⁾ B. 61, 417 [1928].

³⁾ B. 61, 1665 [1928].