

17. Bror Holmberg: Lignin-Untersuchungen, XI. Mittel.: Fichtenholz und Mercapto-säuren.

(Eingegangen am 14. November 1935.)

Bei Behandlung¹⁾ von Fichtenholz mit Thio-glykolsäure unter verschiedenen Bedingungen²⁾ wurden mit Bezug auf die Lignin-Komponenten sehr gleichmäßig zusammengesetzte Reaktionsprodukte erhalten. Um zu sehen, ob auch andere Mercapto-säuren in ähnlicher Weise mit dem Lignin reagieren würden, habe ich unter möglichst gleichen Verhältnissen Fichtenholz sowohl mit Thio-glykolsäure als auch mit Thio-milchsäure, α -Mercapto-isobuttersäure, Thio-äpfelsäure und Thio-citramalsäure³⁾ behandelt. Die hierbei aus je 10 g Holzmehl erhaltenen Ausbeuten an Lignin-Produkten und ihre analytische Zusammensetzung sind in der Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1.

Lignin-Produkt mit	g		% C	% H	% S	% OCH ₃
Thio-glykolsäure, 1	0.2	gef.	53.16	5.20	13.27	10.62
		ber.	53.13	5.10	13.26	10.36
Thio-glykolsäure, 2	3.0	gef.	55.06	5.21	10.15	11.39
		ber.	55.28	5.34	10.15	11.43
Thio-milchsäure, 1	0.4		—	—	—	—
Thio-milchsäure, 2	2.6	gef.	57.30	5.70	8.70	11.41
		ber.	57.18	5.77	8.69	11.37
α -Mercapto-isobuttersäure, 1.....	1.9	gef.	57.68	6.21	9.72	10.25
		ber.	57.56	6.08	9.73	10.31
α -Mercapto-isobuttersäure, 2.....	1.3	gef.	57.75	5.93	7.98	11.04
		ber.	58.39	6.09	8.00	11.13
Thio-äpfelsäure, 1	0.15		—	—	—	—
Thio-äpfelsäure, 2	2.3	gef.	54.84	5.38	7.19	10.86
		ber.	54.59	5.23	7.20	10.50
Thio-citramalsäure, 1	0.4		—	—	—	—
Thio-citramalsäure, 2	1.2	gef.	56.29	5.50	6.43	10.35
		ber.	56.09	5.56	6.41	10.57.

Wenn man von den Zahlen der Tabelle 1 aus zu den Zusammensetzungen des den einen Bestandteil der verschiedenen Produkte bildenden Lignins gelangen will, so wirft sich die Frage auf, ob man hierbei einfach die Mercapto-säure in Abzug bringen soll, oder ob sie durch ein halbes oder ein ganzes Mol. Wasser zu ersetzen ist⁴⁾. Die beste gegenseitige Übereinstimmung erzielt man auf die zuletzt angegebene Weise; die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

¹⁾ Lignin-Untersuchungen, X. Mittel.: Äthyl-lignin und Thio-glykolsäure (schwedisch: Ligninundersökningar, X: Etyl-lignin och tioglykolsyra), Svensk Kemiak Tidskrift 47, 257 [1935].

²⁾ Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr. 108 [1930], und Nr. 181 [1934].

³⁾ Nur optisch inaktive Säuren wurden verwendet.

⁴⁾ vergl. Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr. 181, 81 [1934], und Journ. prakt. Chem. [2] 141, 93 [1934].

Tabelle 2.

Lignin aus der Verbindung mit	% C	% H	% O	% OCH ₃
Thio-glykolsäure, 1	62.34	6.30	31.36	15.31
Thio-glykolsäure, 2	62.01	5.97	32.02	14.88
Thio-milchsäure, 2	62.46	6.06	31.48	14.99
α-Mercapto-isobuttersäure, 1	62.46	6.34	31.20	14.84
α-Mercapto-isobuttersäure, 2	61.41	5.93	32.66	14.80
Thio-äpfelsäure, 2	62.62	6.36	31.02	15.43
Thio-citramalsäure, 2	62.60	6.07	31.33	14.64
im Mittel:	62.27	6.15	31.58	14.98

Aus den Mittelwerten der Tabelle 2 ergibt sich die Formel $C_9H_{8.90}O_{2.85}(OCH_3)_{0.92}^5$ als Ausdruck für die stöchiometrische Zusammensetzung des Mercapto-säure-Lignins der Fichte. Bei der Berechnung dieser Tabelle wurde indessen vorausgesetzt, daß die Mercapto-säure-Reste (wenigstens brutto-mäßig) je eine Hydroxylgruppe ersetzt haben. Da aber das Lignin beim Erhitzen in einem sauren Medium auch Wasser ohne Ersatz verlieren kann, sind auch andere Reaktions-Mechanismen denkbar; außerdem ist es auch deswegen unsicher, inwieweit die angeführte Formel durch die Elemente des Wassers zu ergänzen ist, damit sie wirklich dem nativen Lignin entspricht. Sieht man vorläufig von diesen Komplikationen ab und errechnet auf Grund der obigen Formel und der Schwefel-Gehalte der Lignin-mercapto-säure-Produkte auch für diese stöchiometrische Formeln, so erhält man:

Für das Lignin-Produkt mit	Formel
Thio-glykolsäure, 1	$C_9H_{7.76}O_{1.71}(OCH_3)_{0.92}[S.C(H_2.COOH)]_{1.14}$
Thio-glykolsäure, 2	$C_9H_{8.11}O_{2.04}(OCH_3)_{0.92}[S.C(H_2.COOH)]_{0.78}$
Thio-milchsäure, 2	$C_9H_{8.25}O_{2.17}(OCH_3)_{0.92}[S.CH(CH_3).COOH]_{0.68}$
α-Mercapto-isobuttersäure, 1.	$C_9H_{8.06}O_{2.01}(OCH_3)_{0.92}[S.C(CH_3)_2.COOH]_{0.84}$
α-Mercapto-isobuttersäure, 2.	$C_9H_{8.26}O_{2.21}(OCH_3)_{0.92}[S.C(CH_3)_2.COOH]_{0.64}$
Thio-äpfelsäure, 2	$C_9H_{8.29}O_{2.24}(OCH_3)_{0.92}[S.CH(COOH).CH_2.COOH]_{0.61}$
Thio-citramalsäure, 2	$C_9H_{8.36}O_{2.31}(OCH_3)_{0.92}[S.C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH]_{0.54}$

Die aus diesen Formeln errechneten Prozent-Gehalte an Kohlenstoff usw. sind als „ber.“ in der Tabelle 1 angegeben.

Aus den Formeln für die Lignin-mercaptosäure-Produkte, wie auch aus den Ausbeuten an diesen Produkten geht hervor, daß mit dem Lignin des Fichtenholzes die Thio-glykolsäure am leichtesten und die Thio-citramalsäure am trügsten reagiert. Dies kommt einigermaßen auch in den Zahlen der Tabelle 3 zum Ausdruck, in welcher die Mengen der zum Schluß ungelöst verbliebenen Cellulose-Reste nebst ihren Gehalten an Schwefel und Asche⁶⁾ sowie ihre Reaktionen mit Wiesners Reagens (Phloroglucin in 5-n. Salzsäure, +++ bedeutet gleich intensive Färbung wie bei dem extrahierten Holze direkt) angegeben sind:

⁵⁾ bzw. $C_9H_{8.84}O_{3.09} \cdot OCH_3$.

⁶⁾ Rückstände bei den Klason-Verbrennungen.

Tabelle 3.

Cellulose-Rest vom Versuch mit	g	% S	% Asche	Wiesner
Thio-glykolsäure	5.0	0.57	1.37	++
Thio-milchsäure	5.3	0.85	1.58	++
α -Mercapto-isobuttersäure	4.7	0.69	0.69	++
Thio-äpfelsäure	5.1	0.67	2.76	++
Thio-citramalsäure	6.6	1.84	3.74	+++.

Wiederholte Behandlungen dieser Reste mit Natronlauge ergaben nur bei dem Versuch mit Thio-citramalsäure ein paar Zehntel g noch herausgelöster Substanz; aus den besonders bei der am trägsten einwirkenden Thio-citramalsäure beträchtlichen Mengen der in den Resten zurückgebliebenen Salze dürfte man schließen können, daß man bei der Einwirkung von Mercapto-säuren auf Holz, ähnlich wie bei dem Sulfit-zellstoff-Kochprozeß⁷⁾ zwei Hauptstadien zu unterscheiden hat, nämlich ein erstes, in welchem das Lignin sich mit der Mercapto-säure oder dem Bisulfit umsetzt, und ein folgendes, in welchem die in irgend einer Weise primär gebildeten, schwefelhaltigen Säuren alkali- bzw. wasser-löslich werden. Weitere Besprechungen der hier mitgeteilten Ergebnisse verschiebe ich, bis fortgesetzte Versuche mit Fichtenholz und Thio-glykolsäure für die Veröffentlichung reif sind.

Die Untersuchung ist mit Unterstützung durch die Königl. Akademie der Wissenschaften, Stockholm, ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Das bei den Versuchen benutzte Holzmaterial bestand aus dem gleichen, mit Aceton extrahierten Fichtenholz-Mehl, dessen ich mich schon früher mehrmals bedient habe⁸⁾. Die Mercapto-säuren wurden nach bekannten Verfahren hergestellt, da aber die Thio-citramalsäure noch nicht beschrieben ist, gehe ich auf deren Darstellung⁹⁾ etwas näher ein: Durch Umsatz von citrabrom-brenzweinsäurem Natrium mit Kalium-xanthogenat in wäßriger Lösung wurde zuerst Citraxanthogen-brenzweinsäure gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 124—125° schmolz.

0.2235 g Sbst.: 0.4139 g BaSO₄. — 0.3585 g Sbst.: 29.20 ccm 0.0973-n. NaOH.
C₈H₁₂O₆S₂ (252.2). Ber. S 25.42, Äquiv.-Gew. 126.1. Gef. S 25.44, Äquiv.-Gew. 126.1.

Von dieser Säure wurden 42.5 g mit 65 ccm konz., kaust. Ammoniak versetzt, wobei unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung eine klare Lösung entstand. Diese Lösung begann bald ein Öl abzuscheiden, welches nach Impfen mit festem Xanthogenamid vollständig erstarrte und am folgenden Tage abgenutscht wurde. Das Filtrat wurde einmal mit Äther extrahiert, dann mit überschüssiger 50-proz. Schwefelsäure versetzt und mit 3×200 ccm Äther wieder extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers nach den letzten Extraktionen blieb eine sirupöse Flüssigkeit zurück, welche beim Evakuieren

⁷⁾ vergl. C. G. Schwalbe, Svensk Papperstidning 24, 130 [1921]; E. Hägglund, Pappers och T ävarutidskrift för Finland, Nr. 23—24 [1924], Svensk Kemisk Tidskrift 37, 116 [1925], 38, 177 [1926], 44, 163 [1932]; C. Kullgren, Svensk Kemisk Tidskrift 42, 179 [1930], 43, 161 [1931], 44, 15 [1932], Svensk Papperstidning 36, 499, 532 [1933].

⁸⁾ Zuerst nach Svensk Kemisk Tidskrift 37, 189 [1925].

⁹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Ingenieur Allan Jönsson.

in 26 g einer kompakten, weißen Krystallmasse übergang. Dieses Rohprodukt schmolz unscharf bei 105—110° und ergab das Säure-Äquiv.-Gew. 84, Mercaptan-Äquiv.-Gew. 188. Beim freiwilligen Eindunsten der Säure in ihrem doppelten Gewicht Wasser wurden glasklare, zentimeterlange, flache Prismen vom Schmp. 116—118° erhalten.

0.1634 g Subst.: 0.2201 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.2023 g Subst.: 0.2892 g BaSO₄, C₈H₈O₄S (164.12). Ber. C 36.56, H 4.91, S 19.53. Gef. C 36.74, H 5.04, S 19.63.

0.2658 g Säure in 10 ccm Wasser ergaben mit Phenol-phthalein einen blassen Umschlag für 30.00 ccm 0.1080-n. Natronlauge, Säure-Äquiv.-Gew. ber. 82.06, gef. 82.0; nach Zusatz von 20 ccm 0.4-n. Kaliumbromid-, sowie von 10 ccm 0.4-n. Quecksilberchlorid-Lösung wurde ein neuer, guter Umschlag von 14.94 ccm derselben Lauge hervorgerufen¹⁰⁾, woraus: Mercaptan-Äquiv.-Gew. ber. 164.12, gef. 164.7. Titrierungen der Sulfhydryl-gruppe mit Jod-Lösung gelangen nicht, denn sowohl in anfangs neutralen, als auch in salzsauren Lösungen waren die Stärke-Umschläge stark gleitend und entsprachen keinen annehmbaren Jodmengen.

Von dem in luft-trockner Form 7.8% Feuchtigkeit enthaltenden Holzmehl wurden je 10.8 g, entspr. 10.0 g Trockensubstanz, mit 5 g Thio-glykolsäure oder den entsprechenden Mengen der anderen Mercapto-säuren in 50 ccm 2-n. Salzsäure 4 Stdn. im Wasserbade behandelt und dabei ab und zu umgerührt, worauf das ungelöste Material abgesaugt, mit 100 ccm heißem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Es wurde dann 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm gewöhnl. Alkohol digeriert, wieder abgesaugt, mit der gleichen Menge Alkohol gewaschen und getrocknet. Das Alkohol-Filtrat wurde bei schwach erhöhter Temperatur eingedunstet, wobei als Rückstand das erste Lignin-Produkt erhalten wurde, welches in einigen Fällen durch Lösen in Soda-Lösung, Ausfällen mit Salzsäure und Isolieren wie bei dem unten näher beschriebenen zweiten Produkt gereinigt und dann analysiert wurde. Die auch vom Alkohol ungelöste Masse wurde auf die gleiche Weise 24 Stdn. mit 100 ccm 0.5-n. Natronlauge behandelt, hierauf abgesaugt und mit 100 ccm Wasser gewaschen. Das Laugen-Filtrat, welches stets braungefärbt war, wurde mit 15 ccm 5-n. Salzsäure angesäuert, wodurch eine käsige, am folgenden Tage in ein voluminöses Pulver verwandelte Fällung entstand. Die ganze Mischung wurde 15 Min. im Wasserbade erwärmt, wobei die Fällung in eine halb feste, teigige Masse übergang. Diese wurde beim Erkalten spröde und harzig und bestand, nachdem sie unter Wasser pulverisiert, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Tonscherben getrocknet worden war, aus lose zusammengebackenen Kuchen. Diese wurden von neuem pulverisiert, wodurch ein crème- oder sand-farbenes Pulver erhalten wurde. Dieses zweite Lignin-Produkt wurde hierauf weiter an der Luft getrocknet, gewogen und danach dessen Gewicht bezüglich noch vorhandener, durch Trocknen einer Probe im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid bestimmter Feuchtigkeit (gewöhnlich ungefähr 5%) korrigiert.

Die durch Natronlauge nicht gelöste Masse wurde weiterhin durch Aufschlänmen in ungefähr 300 ccm Wasser gewaschen, die Wasser-Phase durch Zusatz einer Spur Chlorcalcium geklärt, das Wasser dekantiert und der ungelöste Stoff im gleichen Volumen Alkohol verteilt, worauf er am nächsten Tage abgesaugt, mit gewöhnlichem und mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, sowie an der Luft getrocknet wurde. Die Gewichte der so erhaltenen

¹⁰⁾ vergl. B. Holmberg, Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl., Nr. 76 [1927].

Cellulose-Reste wurden dann bezüglich ihrer Gewichtsverluste beim Trocknen bei 105° korrigiert.

Die Analysen¹¹⁾ der in der angegebenen Weise getrockneten Proben ergaben:

Lignin-thio-glykolsäure-Produkt 1: 0.1105 g Sbst.: 0.2154 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1665 g Sbst.: keine Asche und 0.1608 g BaSO₄. — 0.2629 g Sbst.: 9.00 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin-thio-glykolsäure-Produkt 2: 0.1523 g Sbst.: 0.3071 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.2239 g Sbst.: 0.0003 g (= 0.13 %) Asche und 0.1653 g BaSO₄. — 0.2496 g Sbst.: 9.15 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin-thio-milchsäure-Produkt 2: 0.1935 g Sbst.: 0.4061 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 0.0002 g (= 0.10 %) Asche und 0.1315 g BaSO₄. — 0.1935 g Sbst.: 7.11 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin- α -mercapto-isobuttersäure-Produkt 1: 0.1523 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2929 g Sbst.: 0.0003 g (= 0.10 %) Asche und 0.2070 g BaSO₄. — 0.1941 g Sbst.: 6.41 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin- α -mercapto-isobuttersäure-Produkt 2: 0.1924 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.1019 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.0003 g (= 0.16 %) Asche und 0.1117 g BaSO₄. — 0.2018 g Sbst.: 7.17 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin-thio-äpfelsäure-Produkt 2: 0.1672 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.3396 g Sbst.: 0.0007 g (= 0.21 %) Asche und 0.1775 g BaSO₄. — 0.2857 g Sbst.: 9.98 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Lignin-thio-citramalsäure-Produkt 2: 0.1817 g Sbst.: 0.3748 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.2549 g Sbst.: 0.0001 g (= 0.04 %) Asche und 0.1192 g BaSO₄. — 0.2070 g Sbst.: 6.90 ccm ¹/₁₀-n. AgNO₃.

Thio-glykolsäure-Celluloserest: 0.5898 g Sbst.: 0.0081 g Asche und 0.0245 g BaSO₄.

Thio-milchsäure-Celluloserest: 0.6974 g Sbst.: 0.0110 g Asche und 0.0430 g BaSO₄.

α -Mercapto-isobuttersäure-Celluloserest: 0.8751 g Sbst.: 0.0060 g Asche und 0.0438 g BaSO₄.

Thio-äpfelsäure-Celluloserest: 0.6881 g Sbst.: 0.0190 g Asche und 0.0335 g BaSO₄.

Thio-citramalsäure-Celluloserest: 0.8605 g Sbst.: 0.0322 g Asche und 0.1153 g BaSO₄.

Die in der Tabelle 1 angeführten Zahlen für Kohlenstoff usw. beziehen sich auf asche-freie Proben.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, November 1935.

¹¹⁾ Diese Analysen verdanke ich Hrn. Ingenieur R. Winblad.