

### 130. Peter Klason: Über die Bildung von Lignin im Holz.

(Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Durch seinerzeit ausgeführte eingehende Untersuchungen kam ich zu dem Resultat<sup>1)</sup>, daß das Lignin im Fichtenholz die Formel hat:

$\alpha$ -Lignin $(C_{10}H_{12}O_4)_6$ .....	1176
$\beta$ -Lignin $C_{10}H_{12}O_4(C_9H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ .....	644
$C_{92}H_{108}O_{38}$ .....	1820,

entsprechend C 60.7%, H 5.9%,  $CH_3O$  12%.

Das  $\alpha$ -Lignin darin ist in seinem Bau ein Guajacol-aldol:

$\begin{matrix} CH_3 \\ HO > \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CHO$ . Bei geeigneter Behandlung des Holzes mit Säure verliert es die Acetylgruppen und auch das Aldol-Wasser, so daß es die Formel bekommt:

$\alpha$ -Lignin $(C_{10}H_{10}O_3)_6$ .....	1068
$\beta$ -Lignin $C_{10}H_{10}O_3(C_9H_{10}O_4)_2$ .....	542
$C_{88}H_{90}O_{29}$ .....	1610,

entsprechend C 65.6%, H 5.6%,  $CH_3O$  13.5%.

Man kann es zur Trennung von Holz-Lignin Säure-Lignin nennen.

Die  $\alpha$ -Gruppe im Säure-Lignin ist ein polymerer Coniferylaldehyd, der durch Autoxydation von Tiemanns Coniferylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Platinmohr synthetisch dargestellt werden kann<sup>2)</sup>. Man erhält die Verbindung am einfachsten als Naphthylamin-Salz der Ligno-sulfonsäure der Sulfit-Abfall-Lauge.

Da nun das Säure-Lignin durchschnittlich 28.1%<sup>3)</sup> des Holzes ausmacht, bestehen rund 32% des Holzes aus Holz-Lignin.

Zur Herstellung des Lignins schlug ich vor vielen Jahren eine Behandlung des fein zerteilten Holzes mit 70-proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vor, wobei die Kohlenhydrate gelöst werden, während das Lignin ungelöst bleibt.

Bei den erwähnten Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure zu den gewöhnlich im Holz vorkommenden Kohlenhydraten bei verschiedenen Konzentrationen fand ich, daß der Gehalt der Säure an  $H_2SO_4$  so niedrig wie möglich gehalten werden kann, ohne daß dadurch ihr Vermögen, Kohlenhydrate zu lösen, vermindert wurde. Die zweckmäßigste Zusammensetzung erwies sich im Einklang mit der Formel:  $H_2SO_4 + 3 H_2O$  zu etwa 65%  $H_2SO_4$ .

Dies hat im allgemeinen keine Beachtung gefunden, sondern die gewöhnlichste Angabe ist, daß die Schwefelsäure beim Bestimmen des Lignins 72-proz. sein soll<sup>4)</sup>.

Eine Anregung zu erneuter Untersuchung ist veranlaßt worden durch Angaben von Hilpert und Littmann<sup>5)</sup>, nach denen Xylose durch Einwirkung von 72-proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und 24-stdg.

<sup>1)</sup> B. 64, 2733 [1931]; Cellulose-Chem. 13, Nr. 7.

<sup>2)</sup> B. 62, 637 [1928].

<sup>3)</sup> Cellulose-Chem. 1931, Nr. 2.

<sup>4)</sup> Schwalbe u. Leibe, Die chemische Betriebskontrolle (in Zellstoff u. Papier, 1931).

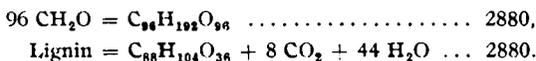
<sup>5)</sup> B. 67, 1661 [1928].

Einwirkung, 36% schwarze, unlösliche Produkte gibt. Ich versetzte nun zur Kontrolle 1 g Xylose mit 50 ccm 66-proz.  $H_2SO_4$ . Nach 24 Stdn. war die Lösung ziemlich dunkel von Farbe, aber noch klar. Stand die Lösung 2 Tage, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der getrocknet 4.7% vom Gewicht der Xylose betrug. Man ersieht hieraus, wie berechtigt die vorgeschlagene Verminderung der Konzentration der Schwefelsäure war.

Es ist ein bekannter Übelstand bei der Schwefelsäure-Methode, daß das erhaltene Lignin schwefelsäure-haltig wird (bis zu 6%). Diese Schwefelsäure kann entfernt werden durch Erhitzen mit  $n/10$ -Salzsäure. Die Schwefelsäure ist also als Äther-schwefelsäure im Lignin gebunden. Indessen bleiben doch 0.3%  $H_2SO_4$ , wahrscheinlich als organisches Sulfon, zurück. Das Erhitzen mit Salzsäure hat auch den Vorteil, daß kleine Mengen von Kohlenhydraten, die noch im Lignin zurückgeblieben sind (1—2% vom Gewicht des Lignins) herausgelöst werden.

Von der fein gesiebten, mit Äther extrahierten und bei 100° getrockneten Probe werden zur Lignin-Bestimmung 1—1.3 g abgewogen. Hierzu werden 50 ccm 65—66-proz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach der Gelatinierung muß die Probe bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. stehen, wobei man sie dann und wann umrührt. Nach Verdünnen mit Wasser wird in einem Alundum-Tiegel filtriert. Darauf wird der Tiegel in ein mit Deckel versehenes Wägegglas gesetzt. Nach Zusatz von 50 ccm  $n/10$ -HCl erhitzt man in einem Dampfbade ungefähr 12 Stdn.; dann wird der Tiegel aufs neue in die Saugvorrichtung gesetzt und das Lignin vollständig frei von Mineralsäuren gewaschen, was jetzt sehr leicht vor sich geht. Der Tiegel wird bei 75°, schließlich bei 100°, getrocknet. Nach dem Wiegen wird das Lignin weggebrannt.

Die einzige Auffassung, die sich hat geltend machen können, ist Baeyers Hypothese, daß die Kohlensäure der Luft unter der Einwirkung von Chlorophyll nach der Reaktion  $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$  in Formaldehyd übergeführt wird. Folglich muß das Lignin aus dem Formaldehyd entstehen durch einen Prozeß, den man „Gärung“ nennen kann. Durch Bestimmung der Menge des Lignins im Holz bekommt man die Reaktionsformel:



Mittels des Faktors 1.659 kann man also die Menge Formaldehyd berechnen, aus welchem das Lignin im Holz gebildet wird.

Eine mitwirkende Rolle bei der Lignin-Bildung, wie auch bei der Alkohol-Gärung, spielt wahrscheinlich die Phosphorsäure, die in dem Nahrungssaft des Baumes vorhanden ist. Da die Lignin-Bildung, ebenso wie die Alkohol-Gärung, ein exothermischer Prozeß ist, so hat man in ihr wahrscheinlich die Hauptquelle für die Wärme zu suchen, welche die Pflanzen gebrauchen. Die allgemeine Auffassung ist, daß diese Wärme durch eine Verbrennung erzeugt wird, wie bei den Tieren. Die Gärungs-Kohlensäure, die bei der Lignin-Bildung entsteht, machen sich natürlich die Pflanzen auf dieselbe Weise zunutze wie die Kohlensäure der Luft.

Während aber die Alkohol-Gärung immer an Hexosen gebunden ist, ist die Lignin-Gärung umgekehrt immer an Pentosen gebunden.

Die Zusammensetzung des mit Äther extrahierten und trocknen Fichtenholzes ist:

Lignin .....	30.1 %	entspr.	49.9 Gew. Xylose	
Xylan .....	7.7 %	entspr.	8.8 Gew. Xylose	
			58.7	= 46.4 %
Hexosen .....	61.0		67.6	= 53.6 %
Acetyl .....	1.2			100.0 %
	100.0		126.3	
			46.4/150 = 0.31.	53.6/180 = 0.30.

Das Mol-Verhältnis zwischen Pentose und Hexose ist 0.31:0.30. Es scheint daraus hervorzugehen, daß der aus Kohlensäure und Wasser primär gebildete Formaldehyd primär zu gleichen Molekülen Xylose und Hexose verdichtet wird.

### 131. Lennart Smith und Bertil Sjöberg: Die Thio-derivate des Glycerins, I. Mitteil.: Darstellung des $\alpha$ -Monothio-glycerins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Lund.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Durch Umsetzung von Glycerin-mono-, -di- und -trichlorhydrin mit Kaliumhydrosulfid erhielt G. Carius<sup>1)</sup> ölartige Substanzen, die nach seiner Meinung die Mono-, Di- und Trisulfhydroxyde des Glycerins darstellten. Indessen kann dies nicht der Fall sein. Die Umsetzung zwischen Chlorhydrinen und Alkalihydrosulfid nimmt wohl nicht den von Carius vermuteten Verlauf, denn es können Zwischenprodukte verschiedener Art entstehen, z. B. Glycide bzw. Halogen-glycide, und auch Möglichkeiten zur Bildung von Sulfiden, Disulfiden usw. liegen vor. Die Mercaptane des Glycerins müssen oxydabel sein; schließlich sind auch die Konstitutionen etwa gebildeter Mono- und Dithio-glycerine wegen der Entstehung von Zwischenprodukten zweifelhaft.

Carius hat keine Versuche gemacht, seine Verbindungen durch Destillation zu reinigen. Betreffs des Monothio-glycerins läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß Carius es nicht in den Händen gehabt hat. Er sagt nämlich, daß er das schließlich in zähflüssigen Tropfen abgeschiedene Sulfhydrat mit kaltem Wasser gewaschen habe, und sogar „sehr sorgfältig“. Das Thio-glycerin ist aber, wie unten gezeigt wird, eine in Wasser in allen Verhältnissen lösliche, sogar hygroskopische Verbindung.

Wir haben bei der Darstellung des Monothio-glycerins nach verschiedenen Methoden gearbeitet, und zwar sowohl mit Chlor- als auch mit Brom- und Jodhydrin als Ausgangsmaterial. Hier wird nur über diejenigen Darstellungsweisen berichtet, die uns die besten Resultate gegeben haben. Eine spätere, vollständigere Mitteilung wird folgen<sup>2)</sup>. Die beiden Reihen von Gleichungen (A bzw. B) beschreiben unsere Arbeitsweise. Die Konstitution ist nach A eindeutig gegeben.

<sup>1)</sup> A. 124, 222 [1862].

<sup>2)</sup> s. a. Svensk Kem. Tidskr. 1935, 206, wo eine andere Methode kurz skizziert ist.