

275. E. Wedekind und Olav Müller: Zur Kenntnis des Buchen-Lignins.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 27. Mai 1936.)

Die durch Hilperts¹⁾ Arbeiten aufgeworfene Frage nach der Existenz des Lignins, im besonderen des Buchen-Lignins, ist von solcher Bedeutung — auch für Botaniker, Landwirte, Forstleute usw. —, daß sie von allen Seiten kritisch beleuchtet werden muß, was auch z. Tl. in einigen neueren Arbeiten verschiedener Autoren²⁾ geschehen ist. Unter Verzicht einer Deutung der Hilpertschen Beobachtungen hielten wir es für angebracht, Buchen-Lignin auf eine Weise zu isolieren, die Humifizierungsvorgänge im Sinne Hilperts ausschließt.

Schon vor 6 Jahren hat Anton v. Wacek gelegentlich in diesen Berichten³⁾ veröffentlichter Untersuchungen über „Alkyl-Buchenholz-Lignine und ihre Spaltung“ ein Buchen-Lignin beschrieben, das nach der von K. Freudenberg⁴⁾ am Fichtenholz zuerst erprobten Methode dargestellt wurde, und das er ohne Bedenken als das für seine weiteren Untersuchungen erforderliche Buchen-Lignin ansprach. v. Wacek begnügte sich allerdings damit, sein Material lediglich durch Methoxylbestimmungen zu charakterisieren. — Wir haben nun im Hinblick auf die Bedeutung des Problems erneut Buchen-Lignin nach dem Freudenbergischen Verfahren dargestellt und die Behandlung, der das Holz zwischen dem Schütteln mit Kupferoxyd-Ammoniak ausgesetzt wird, in Parallel-Versuchen mit 1-proz. Schwefelsäure, 7-proz. wäßriger Oxalsäure⁵⁾ und schließlich mit 3-proz. Natronlauge vorgenommen. Die erhaltenen 3 Produkte unterscheiden sich äußerlich nicht von nach anderen Methoden gewonnenen Buchen-Ligninen und entsprechen der von Wacek gegebenen Beschreibung. Die Ausbeute beträgt 10—12%, bezogen auf lufttrocknes Holz. Das ist insofern beachtenswert, als der Lignin-Gehalt des Buchenholzes in der Literatur durchweg mit 22—24% angegeben wird. Die bei dieser Darstellungsmethode unvermeidlichen Verluste sind aber keinesfalls so groß, als daß sie ein Defizit von 50% erklären könnten. In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung fand K. Storch⁶⁾, daß die Hälfte des mit 64-proz. Schwefelsäure isolierten Buchen-Lignins in dieser Säure, in wäßrigem Alkali und in wäßrigem Aceton löslich ist. Diese Feststellung kann vielleicht zur Erklärung der niedrigen Ausbeute herangezogen werden, und zwar dahingehend, daß das in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Cuproxam-lignin mit dem unlöslichen Teil des Schwefelsäure-Lignins im Zusammenhang steht. Analytische Unterschiede schließen indessen eine Identität der beiden Stoffe aus: Die Elementaranalysen ergaben Durchschnittswerte von 60.2% C und 5.9% H. Der Methoxyl-Gehalt wurde zu 21.8% bestimmt; d. h., der Methoxyl-Gehalt des Cuproxam-lignins liegt 3% über, der Kohlenstoff-Gehalt 2% unter den bisherigen Literaturangaben.

¹⁾ R. S. Hilpert u. H. Hellwage, B. 68, 380 [1935].

²⁾ s. z. B. K. Freudenberg, Angew. Chem. 49, 140 [1936.]; K. Kürschner, Zellstoff-Faser (Beilage zu Wchbl. Papierfabr.), 32, 132 ff. E. Wedekind, Zellstoff-Faser (Beilage zu Wchbl. Papierfabr.), 33, 14 ff. K. Storch, B. 68, 2367 ff. [1935].

³⁾ A. v. Wacek, B. 63, 2984 [1930].

⁴⁾ K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. 61, 1860 [1928]; K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, B. 62, 1814 [1929].

⁵⁾ K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518, 64 [1935].

⁶⁾ l. c.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß auch Freudenberg und Mitarbeiter bei ihren Untersuchungen über das Fichten-Lignin⁷⁾ die gleiche Diskrepanz feststellen mußten. Allerdings gelang es ihnen später, durch Trocknen im Hochvakuum bei 130° noch 1—2% Wasser zu entfernen.

Die Elementaranalyse eines unserer Präparate ergab selbst nach 20-stdg. Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 130° im Hochvakuum innerhalb der Fehlergrenzen einen unveränderten Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt. Auch nach Behandlung mit 64-proz. Schwefelsäure unter den Bedingungen der Lignindarstellung trat eine analytische Veränderung nicht ein. Es können also weder ungenügende Trocknung noch mitgeschleppte Kohlehydrate die Ursache des erniedrigten Kohlenstoff-Gehaltes sein. — Zum Nachweis und zur Bestimmung der freien OH-Gruppen acetylierten wir das Cuproxam-lignin. Acetylbestimmungen nach Freudenberg wie auch Verseifung mit Natronlauge und Titration des unverbrauchten Alkalis ergaben einen Acetyl-Gehalt von 20—21%, entsprechend 7.9—8.3% Hydroxyl. In diesem Zusammenhang sei auf die Ergebnisse der Hochmethylierung von v. Wacek⁸⁾ hingewiesen, der zu einem Höchstwert von 36.57% Methoxyl gelangte. Dies entspricht einem OH-Gehalt von 8.1%.

Während das Cuproxam-lignin zum Typus der unlöslichen Lignine zu rechnen ist, zeigt das Kondensationsprodukt mit Phenol die von anderen Phenol-ligninen bekannte Löslichkeit in verdünnter, wäßriger Natronlauge und in einigen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Dioxan u. a. m. Es konnte demzufolge durch Umfällen aus verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt werden. Der Kohlenstoff-Gehalt wurde zu 66.2%, der Wasserstoff-Gehalt zu 5.7% und der Methoxyl-Gehalt zu 17.5% ermittelt. Dieses sekundäre Phenol-lignin enthält noch freie OH-Gruppen, die sich durch Methylierung mittels Dimethylsulfats bestimmen ließen. Der Methoxyl-Gehalt ergab sich zu 31.1% für die methylierte Substanz, welche sich in Gegensatz zum Ausgangsprodukt im Alkali nicht mehr löste.

Diese Befunde lassen an der Existenz des Buchen-Lignins keinerlei Zweifel, es sei denn, daß man auch bei der in Anwendung gebrachten, denkbar schonenden Isolierung Humifizierungsvorgänge annehmen wollte. Dazu aber besteht keine Veranlassung⁹⁾.

Die Einführung einer neuen unbekanntenen Größe in Gestalt hypothetischer Kohlehydrate nach Hilpert¹⁰⁾ bedeutet für das Ligninproblem keine Förderung, bestenfalls eine Verschiebung und müßte logischerweise auch zu einer

7) K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. C. Niemann, *Cellulosechem.* **12**, 272 [1931].

8) l. c.

9) Die beim Kochen von Fructose mit Oxalsäure entstandenen, mengenmäßig geringen Abscheidungen erwiesen sich als in Alkali glatt löslich und enthielten — wie auch bereits Hilpert selbst festgestellt hat — keine Methoxylgruppen. Übrigens kommt weder Fructose noch Xylose für eine Humifizierung in Betracht, da sie im Buchenholz nur in minimaler Menge vorhanden sind.

10) R. S. Hilpert, *Angew. Chem.* **48**, 473 [1935]. Hierzu äußert sich Freudenberg in einem vor dem Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure gehaltenen Vortrage (*Angew. Chem.* **49**, 140 [1936]) folgendermaßen: „Aus dem von Hilpert angenommenen „Cellulose-anhydrid“, das auch vom Standpunkt der Zuckerchemie verständlich ist, kann kein Lignin, d. h. eine Phenolsubstanz entstehen; es wird auch als ausgeschlossen angesehen, daß durch geeignete Aufschlußverfahren aus dem Teil, den man Lignin nennt, ein Teil als Cellulose gerettet werden kann.“

Verneinung der Existenz des Fichten-Lignins führen. Wenn auch durch unsere Versuche der bisher in der Literatur nur angedeutete Unterschied in der analytischen Zusammensetzung von Buchen- und Fichten-Lignin sichergestellt ist, sind wir doch der Ansicht, daß diese beiden Stoffe in engster Beziehung zueinander stehen. Die Klärung der Verschiedenheit soll im Zusammenhang mit Versuchen über Lignine anderer Holzarten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Beschreibung der Versuche.

I) Darstellung des Cuproxam-lignins in Anlehnung an die von K. Freudenberg¹¹⁾ entwickelte Methode.

Verwendet wurde für alle 3 dargestellten Präparate fein gesiebtes Buchenholzmehl (*fagus silvatica*), das in der üblichen Weise vorbehandelt war.

a) 4 g dieses lufttrocknen Holzmehls wurden mit der jeweils entsprechenden Menge von Cuproxam-Lösung 15—20 Stdn. geschüttelt. Nach Abzentrifugieren und Nachwaschen mit Cuproxam-Lösung und konz. Ammoniak wurde mit verd. Essigsäure angesäuert, abgesaugt und bis zur Säurefreiheit gewaschen. — Anschließend wurde mit 1-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. gekocht, abgesaugt, gewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen. Rückstand: 1.05 g. Nach der ersten Wiederholung dieser Operation war die Menge des Rückstandes auf 0.60 g, nach der zweiten auf 0.55 g zurückgegangen.

4.566 mg Sbst.: 10.010 mg CO₂, 2.430 mg H₂O, 0.035 mg Rückstd. — 45.8 mg Sbst.: verbr. 19.73 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. 60.25 % C, 6.00 % H; 22.06 % OCH₃, 22.19% (korr., ber. auf aschfr. Sbst.).

b) 4 g Holzmehl wurden in gleicher Weise behandelt mit dem Unterschied, daß der Kochprozeß mit 1-proz. Schwefelsäure durch einen 1-stdg. mit 3-proz. Natronlauge ersetzt wurde. Der Rückstand betrug 2.01 g. Nach der 1. Wiederholung: 1.20 g, nach der 2. Wiederholung: 0.95 g, nach der 3. Wiederholung: 0.75 g.

4.738 mg Sbst.: 9.805 mg CO₂, 2.540 mg H₂O, 0.033 mg Rückstd.

Gef. 56.83 % C, 6.04 % H.

Die Substanz wurde nun 4 Stdn. mit 7-proz. Oxalsäure gekocht, dann 2-mal 15 Stdn. mit Cuproxam-Lösung geschüttelt und, wie vorher beschrieben, aufgearbeitet.

4.900 mg Sbst.: 10.710 mg CO₂, 2.580 mg H₂O, kein Rückstd. — 39.9 mg Sbst.: verbr. 17.40 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. 59.61 % C, 5.89 % H; 22.36 % OCH₃.

c) 50 g Holzmehl wurden in gleicher Weise behandelt, wobei in diesem Fall der Kochprozeß mit 7-proz. Oxalsäure vorgenommen wurde. Der Rückstand betrug nach 4-maliger Behandlung 6.5 g.

4.319 mg Sbst.: 9.525 mg CO₂, 2.220 mg H₂O, 0.042 mg Rückstd. — Gef. 60.74 % C, 5.81 % H.

Das Präparat wurde bei 130° im Hochvakuum getrocknet. Nach Stunden war Gewichtskonstanz erreicht.

4.652 mg Sbst.: 10.285 mg CO₂, 2.360 mg H₂O, 0.048 mg Rückstd. — 37.7 mg Sbst. verbr. 15.68 ccm n/10-Thiosulfat. 37.6 mg Sbst. verbr. 15.65 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. 60.30 % C, 5.68 % H; 21.32, 21.37 % OCH₃, 21.60 % (korr.).

¹¹⁾ s. Anmerk. 5.

Das so gewonnene Lignin ist ein hellbraunes, amorphes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in wäbr. Natronlauge unlöslich ist; es reduziert Fehlingsche Lösung nicht. — Dioxan + 1% konz. Salzsäure löst bei längerem Kochen einen geringen Teil, der sich in Äther oder Wasser wieder ausfällen läßt.

d) Von dem unter a) beschriebenen Produkt wurden 100 mg mit 10 ccm 64-proz. Schwefelsäure übergossen und unter gelegentlichem Umrühren 18 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Absaugen wurde zunächst mit 64-proz. Schwefelsäure, dann mit allmählich abnehmender Säurekonzentration, zum Schluß mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Der in Lösung gegangene Anteil war mengenmäßig sehr gering.

4.816 mg Sbst.: 10.685 mg CO₂, 2.300 mg H₂O, 0.017 mg Rückstd. — 34.1 mg Sbst. verbr. 14 30 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

Gef. 60.71% C, 5.36% H; 21.48% OCH₃.

II) Darstellung und Analysen des Acetylderivates.

1 g des nach c) gewonnenen Lignins wurde mit Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Stehenlassen über Nacht mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, bei Zimmertemperatur 5 Stdn. geschüttelt und das so erhaltene Produkt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Äußerlich war an dem Lignin eine Veränderung nicht festzustellen; in den üblichen Lösungsmitteln war es — genau wie das Ausgangsmaterial — unlöslich.

Die gefundenen 1.0233 g wurden mit 0.3656 g Natriumhydroxyd in wäbr. Lösung 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das unverbrauchte Alkali mit *n*₂-Salzsäure auf Entfärbung (Phenolphthalein) zurücktitriert.

Verbr.: 7.40 ccm; gef. 23% Acetyl, ber. 9.0% OH.

Um sich über die Menge des vom Lignin absorptiv festgehaltenen Natriumhydroxyds eine Vorstellung zu machen, wurde das so verseifte Acetylprodukt nach Waschen und Trocknen erneut mit 0.3311 g Natriumhydroxyd in wäbr. Lösung 1 Stde. gekocht. Bei der Titration mit *n*₂-Salzsäure ergab sich ein Defizit von 6% des Natriumhydroxyds, die mit der Säure nicht zu fassen waren. Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses berechnet sich 21% Acetyl, entsprechend 8.4% OH.

In einem zweiten Versuch wurde die Acetylierung dahingehend modifiziert, daß nach dem Schütteln das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. bei 50—70° stehen gelassen wurde. Nach Erkalten und Absaugen wurde zunächst mit Eisessig, dann mit verd. Essigsäure und schließlich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, mit Wasser kurz aufgekocht, abgesaugt und getrocknet.

Acetylbestimmung nach Freudenberg:

0.3142 g Sbst. vorgel. 19.82 ccm *n*₁₀-NaOH, verbr. 15.70 ccm *n*₁₀-HCl.

Gef. 21.5% Acetyl, 21.7% (korr.); 8.55% OH (korr.).

Unter den gleichen Bedingungen wurde dasselbe Produkt nochmals acetyliert.

Acetylbestimmung nach Freudenberg:

0.3019 g Sbst. vorgel. 19.82 ccm *n*₁₀-NaOH, verbr. 14.24 ccm *n*₁₀-HCl.

Gef. 20.3% Acetyl, 20.5% (korr.); 8.10% OH (korr.).

III) Kondensation mit Phenol.

1 g Lignin wurde in 10 g geschmolzenes Phenol eingetragen und nach Zugabe von 0.1 ccm konz. Salzsäure 35 Min. auf 90—95° erwärmt. Nach kurzem Abkühlen wurde zur Verminderung der Viscosität mit wenig Äther versetzt, die Lösung in die 10-fache Menge Äther einlaufen gelassen und der Kolben mit etwas Dioxan nachgespült. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet; sie ergab 1.2 g eines hellbraunen, violettstichigen Pulvers. Das Produkt wurde in Dioxan gelöst und von geringen Mengen Ungelöstem abfiltriert. Beim Eingießen der Dioxan-Lösung in dest. Wasser trat nach Zugabe von etwas Elektrolyt eine äußerst feine und schwer filtrierbare Fällung ein. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wurde erneut in Dioxan gelöst, mit Äther gefällt und abgesaugt. Die Ausbeute betrug 0.7 g; die Substanz war von hellbrauner Farbe und löst sich in wäbr. verd. Natronlauge und verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

4.959 mg Sbst.: 12.040 mg CO₂, 2.560 mg H₂O, 0.008 mg Rückstd.; 4.922 mg Sbst.: 11.925 mg CO₂, 2.500 mg H₂O, kein Rückstd. — 32.6 mg Sbst. verbr. 11.04 ccm n/10-Thiosulfat; 31.0 mg Sbst. verbr. 10.61 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. 66.32, 66.07% C, 5.79, 5.68% H, 17.37, 17.52% OCH₃.

0.2 g des so erhaltenen Phenol-lignins wurden in 25 ccm einer 45-proz. wäbr. Natronlauge suspendiert. Unter Turbinieren und Außenkühlung mit Wasser wurden im Verlauf von 4 Stdn. 10 ccm Dimethylsulfat zugetropft. Das in verd. Lauge glatt lösliche Phenol-lignin färbte sich hierbei nur dunkel, ohne in Lösung zu gehen. Es wurde nach 5 Stdn. abfiltriert unter Verwerfung der an den Rand hochgespülten Teilchen. Der Rückstand wurde nach kurzem Aufkochen mit verd. Essigsäure körnig und nahm eine hellbraune Farbe an. Zur weiteren Reinigung wurde mit Benzol, Äther und schließlich mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und getrocknet. Helles, braungelbes Pulver; Ausbeute: 0.1 g.

31.2 mg Sbst. verbr. 18.65 ccm n/10-Thiosulfat. Gef. 30.64% OCH₃.

Dieses Produkt wurde unter gleichen Bedingungen weitermethyliert und aufgearbeitet.

33.5 mg Sbst.: verbr. 20.31 ccm n/10-Thiosulfat. Gef. 31.12% OCH₃.

Kondensationsversuche mit substituierten Phenolen führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Die Elementaranalysen wurden von Hrn. Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, ausgeführt.