

439. N. I. Nikitin und I. M. Orlowa: Über die Aufschließung von Fichtenholz durch Dioxan und die Zusammensetzung des natürlichen Lignins (I. Mitteil.).

[Aus d. Forstchem. Institut zu Leningrad.]

(Eingegangen am 9. September 1936.)

Die Aufschließung von Holz durch Dioxan wurde von Engel und Wedekind in einem im Jahre 1932 veröffentlichten Patent¹⁾ vorgeschlagen. Das Holz wurde nach dieser Methode mit Dioxan in Gegenwart geringer Mengen von Katalysatoren, z. B. Salz- oder Essigsäure, auf dem Wasserbade erwärmt, wonach dann das Lignin aus der Lösung mit Äther gefällt oder durch Abdestillieren des Dioxans ausgeschieden wurde. Diese Aufschließungsmethode lenkte unser Interesse auf sich, weil wir uns davon überzeugt hatten, daß das hellgefärbte, durch Äther gefällte Lignin sich glatt und reversibel in Schweizers Reagens und wäßrigem Ammoniak auflöst. Aus ammoniakalischer Kupferlösung gefällt, wies es eine Zusammensetzung auf, die derjenigen des durch 42-proz. Salzsäure ausgeschiedenen Lignins nahekommt²⁾.

Die Versuche, die wir behufs Aufschließung von Lignin aus Fichtensägemehl mittels Dioxans (Sdp. 100—101°) in Gegenwart von 0.12—0.75-proz. HCl als Katalysator im Wasserbade unternommen hatten, ergaben, daß sich unter solchen Verhältnissen im Laufe von 12—22 Std. 16—23.7% Rohlignin (bezogen auf das Gewicht der Holzsubstanz) aufschließen und ausfällen lassen. Das aus Dioxan durch Äther gefällte Rohlignin erwies sich, sowohl der Elementarzusammensetzung als auch dem Methoxylgehalt nach, dem Willstätterschen Lignin näher als den Kohlenhydraten. Sein Kohlenstoffgehalt betrug 57—61% (je nach der Menge des Katalysators und der Erhitzungsdauer), während der an Wasserstoff 5.6—6.4% und der an Methoxyl 12.1—13.8% ausmachten. Beim Willstätterschen Lignin wurden folgende Werte ermittelt: C 64.5, H 6.0 und Methoxyl 14.87%. Die Cellulose enthält 44.4% C und 6.2% H.

Das „Rohlignin“ löste sich zu 37.6% in heißem Wasser und wies nach dieser Behandlung eine dem Willstätterschen Lignin recht nahekommende Elementarzusammensetzung auf³⁾; sein Methoxylgehalt belief sich auf 15.2—15.8%. Nach 5-stdg. Nachbehandlung mit siedender 5-proz. Schwefelsäure betrug der Gewichtsverlust nur 4.5%; Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt änderten sich verhältnismäßig wenig, während der Methoxylgehalt auf höchstens 16.3% anstieg.

Der Gehalt an reduzierenden Zuckern (nach Bertrand) im wäßrigen Auszug nach Behandlung des „Rohlignins“ mit heißem Wasser bzw. im Hydrolysat nach Behandlung mit siedender 5-proz. Schwefelsäure betrug 6—8% (umgerechnet auf Rohlignin). In einem Versuch belief sich der Gehalt an reduzierenden Zuckern im heißen wäßrigen Auszug auf 25% (umgerechnet auf durch Äther aus Dioxan gefälltes „Rohlignin“). Diese Zahlenwerte geben annähernd den Gehalt an Kohlenhydraten im „Rohlignin“ an.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 581806; Zellstoff u. Papier 13, 557 [1933]; Wedekind, Naturwiss. 23, 70 [1935]; Storch, Cellulosechem. 17, 91 [1936].

²⁾ Auf eine teilweise Auflösung des Lignins in ammoniakalischer Kupferlösung wies Freudenberg hin. ³⁾ Es wurden z. B. 64.05% C und 5.25% H ermittelt.

Je nach den Herstellungsbedingungen und dem Grad der vorsichtigen Trocknung löste sich das „Rohlignin“ in Schweizers Reagens entweder restlos oder nur zu etwa 75—80% auf. Beim Ansäuern fielen bräunliche Flocken aus, deren Elementarzusammensetzung in trockenem Zustand folgende war: 63.1% C, 5.8% H und 14.9% Methoxyl. Die Löslichkeit des Dioxan-Lignins in Schweizers Reagens ist ganz anderer Art als die Löslichkeit der Kohlenhydrate in demselben, da dieses Lignin sich sogar in reinem wäßrigen Ammoniak löst. Aus Dioxan gefälltes Lignin ist im Einklang mit den Angaben von Wedekind in Pyridin, Eisessig, in verd. Natronlauge sowie auch in Benzaldehyd⁴⁾, nicht aber in Äthylalkohol löslich.

Da das „Rohlignin“ bei Behandlung mit heißem Wasser 37.6% löslicher Substanzen verloren hatte, während die Menge der im Rohlignin enthaltenen Methoxylgruppen von 13.38% nur auf 15.91% anstieg, so lag es nahe, anzunehmen, daß methoxylhaltige Produkte teilweise in Lösung gegangen waren. Späterhin wurde dies auch für das aus Buchenholz gewonnene Lignin festgestellt⁵⁾. Die Analyse des aus Dioxan gefällten Fichtenholz-„Rohlignins“ ergab außerdem, daß es 16% Pentosane (Furfurol-Methode) enthielt. Wenn man das Gewicht des aus Dioxan gefällten Lignins, das mit siedender 5-proz. Schwefelsäure behandelt wurde, auf das Gewicht des ursprünglichen, absolut trocknen Fichtenholzes bezieht, so betrug die Ausbeute an 63.46% C und 5.87% H enthaltendem Lignin 10%. Berücksichtigt man, daß im ursprünglichen Fichtenholz nach der Königschen Methode ein Ligningehalt von 27.8% ermittelt und daß im Rest des in Dioxan nicht gelösten Fichtenholzes das Lignin ebenfalls mit 72-proz. Schwefelsäure bestimmt wurde, so läßt sich berechnen, daß etwa 6% des Lignins aus einer Lösung in Dioxan durch Äther nicht gefällt werden können.

Wenn man die Aufschließung von Lignin aus Fichtenholz durch Dioxan unter recht milden Bedingungen (90°) und in Gegenwart geringer Mengen eines sauren Katalysators ausführt, so wird durch Äther offenbar ein Gemenge von Produkten ausgefällt. Ein Teil dieser Produkte stimmt ihrer Elementarzusammensetzung nach sowie auch in ihrem Methoxylgehalt mit der Zusammensetzung des Willstätterschen Lignins überein, der andere, in heißem Wasser leicht lösliche Teil (37%) dagegen stellt wohl andere Stoffe dar, die Kohlenhydrate und methylierte Produkte enthalten. Ein Einzelversuch, bei dem unter den gleichen Bedingungen reine Cellulose (Linters) mit Dioxan in Anwesenheit von 0.12% HCl behandelt wurde, zeigte, daß bei 90° etwa 10% der Substanz im Laufe von 22 Stdn. in Lösung gegangen waren⁶⁾; die Hemicellulosen der Holzsubstanz liefern zweifellos bei der gleichen Behandlung lösliche Abbauprodukte.

Hilpert⁷⁾ meint, daß das mit Hilfe verschiedener Methoden aus- geschiedene Lignin ein Produkt der Verharzung von besonders empfindlichen methylierten Kohlenhydraten des Holzes darstellt. Nun geht aber aus seinen letzten Versuchen hervor, daß die Gegenwart von 0.1% HCl in Dioxan keinerlei merkliche Verharzung der Zuckerarten herbeiführt, während wir

⁴⁾ Nikitin u. Orłowa, Journ. prikladn. Chim. 8, 1402 [1935] (russ.).

⁵⁾ s. nachstehende Mitteil.

⁶⁾ Die Bestimmung des Zuckergehaltes im Auszug nach Bertrand ergab, daß Zuckerarten nur in einer Menge von 1.5% vom Gewicht der Linters vorlagen.

⁷⁾ B. 67, 1551 [1934]; 68, 16, 380 [1935].

unter solchen Bedingungen aus Fichtenholz einen bedeutenden Teil des Lignins und, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, aus Buchenholz fast das gesamte Lignin isolieren konnten. Außerdem ist es, wenn man von der Hilpertschen Annahme ausgeht, völlig unbegreiflich, auf welche Weise man durch milde Bearbeitung von Fichtenholz mit Dioxan bei 90° in Anwesenheit von 0.12% HCl und durch Nachbehandlung mit heißem Wasser ein Lignin gleicher Zusammensetzung erhalten kann, wie das mit Hilfe von 42-proz. überkonz. Salzsäure gewonnene Willstättersche Lignin. Weit wahrscheinlicher ist es, anzunehmen, daß das Lignin im Fichtenholz als eine besondere Substanz vorliegt, die unter milden Bedingungen mit Dioxan in unpolymersiertem Zustand isoliert wird, der dem des natürlichen Lignins am nächsten steht.

Beschreibung der Versuche.

Das Dioxan wurde nach der Methode von Faworsky⁸⁾ aus Glykol hergestellt und durch Destillation gereinigt. Die ersten Versuche mit Willstätterschem Lignin und Dioxan in zugeschmolzenen Röhren bei 130—140° ergaben, daß dieses Lignin im Laufe von 3 Stdn. in Lösung geht, wenn konz. Salzsäure in einer Menge von 5% als Katalysator hinzugefügt wird. Ohne Katalysator ließ sich das Willstättersche Lignin nicht in Dioxan auflösen.

Die weiteren Versuche nahm man mit Fichtenholz vor, und zwar in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, der im Wasserbade erhitzt wurde. Das Holz besaß 11.5% Feuchtigkeit; das Dioxan wurde in 8-facher Menge genommen. Die als Katalysator zugefügte Menge konz. Salzsäure betrug 0.75%, 0.42% und 0.12% vom Gewicht des Dioxans. Nach Beendigung der Reaktion wurde die braungefärbte Lösung abfiltriert und das Rohlignin mit trockenem Äther gefällt. Der vom Holz nachgebliebene unlösliche Rückstand wurde mit Dioxan und Wasser gewaschen und hierauf getrocknet. Das durch Äther ausgeschiedene und gewaschene „Rohlignin“ wurde getrocknet und vor und nach anschließender 8-stdg. Extraktion mit Äther im Soxhlet analysiert.

Vor der Extraktion⁹⁾: C 58.75, H 5.83, OCH₃ 12.18.

Nach der Extraktion: „ 58.81, „ 5.50, „ 12.25.

Aus dem Analysenbefund geht hervor, daß sich die Zusammensetzung des Produktes durch die Ätherextraktion praktisch nicht mehr änderte. Das „Rohlignin“ kochte man 5 Stdn. mit Wasser oder mit 5-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler. Im Hydrolysat bestimmte man hierauf den reduzierenden Zucker nach Bertrand ebenso in der Lösung in Dioxan, die nach Abfiltrieren des durch Äther ausgefallten „Rohlignins“ erhalten wurde; das Dioxan wurde vorher im Vakuum abdestilliert. Tab. 1 zeigt die Versuchsergebnisse (Mittelwerte der Analysen).

Aus Tab. 1 geht hervor, daß das ausgefallte Rohlignin und der unlösliche Rückstand zusammen 64 bis 83.5% vom Gewicht des Holzes ausmachen. Die übrigen Stoffe konnten durch Äther aus der Dioxan-Lösung nicht ausgeschieden werden. Aus den Elementaranalysen ersieht man, daß

⁸⁾ Faworski, Journ. Ru s. phys.-chem. Ges. 38, 741 [1906].

⁹⁾ Mittelwert aus 2 Analysen.

Tabelle 1. Ergebnisse des Erhitzens von Fichten-Sägemehl mit der 8-fachen Dioxanmenge im Wasserbade.

Ver- suchs-Nr.	Kataly- sator HCl %	Erhit- zungs- dauer (Stdn.)	Ausbeute an unge- löst gebil- Holz %	Ausbeute an Roh- lignin %	Behandlung d. Lignins vor d. Analyse	Analysen d. Rohlignins			Gehalt d. Dioxan- Lösung an reduz. Zuckern (bezog. auf d. Gewicht d. Holzes)		Reduzierende Zucker im wäßr. Auszug oder in d. nach Behandlung d. Lignins mit 5-proz. H ₂ SO ₄ erhal- tenen Hydrolysat (in % v. Gewicht d. Holzes)
						C %	H %	OCH ₃ %	Vor d. %	Nach d. Inversion	
9	0.75	4 1/2	44.3	19.8	mit Äther gefällt	61.08	5.62	12.10	2.90	6.4	nicht bestimmt
10	0.42	12	43.8	20.7	mit Äther gefällt	59.90	6.48	12.12	0.50	9.6	nicht bestimmt
13	—	—	—	—	mit Äther gefällt	58.75	5.83	12.18	3.20	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	0.42	12	44.9	23.7	mit 5-proz. H ₂ SO ₄ hydrolysiert	65.35	5.48	14.80	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1.81
14	0.42	12	—	—	mit Äther gefällt	60.73	5.64	13.83	2.30	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	0.42	12	—	—	mit Wasser gekocht	64.85	5.25	15.26	nicht bestimmt	nicht bestimmt	6.0
15	—	—	—	—	mit Äther gefällt	56.98	5.55	13.38	3.14	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	0.12	22	67.5	16.0	mit Wasser gekocht	63.46	5.87	15.91	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0.81
	—	—	—	—	mit 5-proz. H ₂ SO ₄ hydrolysiert	64.85	5.20	16.37	nicht bestimmt	nicht bestimmt	1.12

die Zusammensetzung des unter gleichen Bedingungen gewonnenen Rohlignins etwas schwankte, was wohl auf die verschiedenen Einwaagen, die zur Aufschließung genommen wurden, sowie auch auf die ungleichen Zirkulationsverhältnisse des Dioxans im Kolben zurückzuführen ist.

Das aus der ammoniakalischen Kupferlösung gefällte Lignin enthielt 63.16% C und 5.77% H. Das aus Dioxan gefällte Rohlignin löste sich glatt in Schweizers Reagens und wäbr. Ammoniak auf.

Tab. 2 bringt die Analysen des in Dioxan nicht in Lösung gegangenen Rückstandes (aus Vers. 15, Tab. 1).

Tabelle 2. Analysen des in Dioxan ungelöst gebliebenen Holzurückstandes.

% Lignin (bestimmt mit 72-proz. H ₂ SO ₄)		% Pentosane (Furfurol-Methode)		% Methoxyl	
vom Gew. d. Holzurückstandes	vom Gew. d. urspr. Holzes	vom Gew. d. Holz- rückstandes	vom Gew. d. urspr. Holzes	vom Gew. d. Holz- rückstandes	vom Gew. d. urspr. Holzes
18.01	12.2	7.9	5.3	3.6	2.4

Das ursprüngliche Fichtenholz enthielt 5.1% Methoxyl, der Pentosengehalt war 10.9%. In Vers. 15, Tab. 1, ließ sich der Pentosengehalt in dem aus Dioxan gefällten Rohlignin, dessen Ausbeute 16.0% betrug, zu 16% (Furfurol-Methode) feststellen. Die Summe der im ungelöst gebliebenen Holzurückstand ermittelten Pentosane (s. Tab. 2) und der im „Rohlignin“ enthaltenen, ergab für Vers. 15: 5.3 + 2.6 = 7.9% Pentosane (vom Gew. des ursprüngl. Holzes). Die Menge des in Lösung gebliebenen Lignins (nach Ausfällung aus Dioxan durch Äther) wurde an Hand nachstehender Angaben berechnet:

Der Ligningehalt im ursprünglichen Fichtenholz wurde durch Hydrolyse mit 72-proz. Schwefelsäure ermittelt zu 27.8%.
 Der nach 5-stdg. Kochen des Rohlignins mit Wasser zurückgebliebene Rest betrug (Versuch 15, Tab. 1) 58.0%.
 Die Zusammensetzung des ausgefällten Lignins nach Behandlung mit heißem Wasser war:
 C 63.46, H 5.87, OCH₃ 15.91.