

440. N. I. Nikitin, M. Awidon und I. M. Orłowa: Beitrag zur Frage nach den Beziehungen zwischen Lignin und den Hemicellulosen (II. Mitteil.).

[Aus d. Forstchem. Institut zu Leningrad.]
(Eingegangen am 9. September 1936.)

I.

Hilpert und Mitarbeiter¹⁾ sind der Ansicht, daß das Lignin ein Produkt der Verharzung von empfindlichen methylierten Zuckerarten ist; sie fanden, daß das Filtrat, welches man bei der Behandlung zerkleinerten Buchenholzes mit 42-proz. Salzsäure bei -12° gewonnen hatte, nach Verdünnung mit Wasser einen Niederschlag lieferte, dessen Gewicht bis zu 50% der ursprünglichen Holzsubstanz betrug. Auf Grund der Zusammensetzung des Niederschlages (47.5% C; 6.15% H und 5.16% Methoxyl), hält ihn Hilpert für ein besonderes „methyliertes Anhydrid der Glucose“, dem die Formel $2 [2 C_6H_{10}O_5 - H_2O] + CH_2$ zukommt. Da wir es jedoch für bedenklich hielten, das aus der salzsauren Lösung gefällte Produkt als ein einheitliches methyliertes Anhydrid der Hexose zu betrachten, behandelten wir reine Baumwollcellulose (Linters) mit 42-proz. Salzsäure bei -12° . Wir konnten zeigen, daß die Hydrolyse unvollkommen ist und daß sich bei Verdünnung mit Wasser nach 2 Stdn. noch Hydro-cellulose ausfällen ließ. Der Niederschlag, den Hilpert als „methyliertes Anhydrid der Glucose“ ansah, konnte daher nicht einheitlich sein. In der Annahme, daß bei den Hilpertschen Versuchen ein teilweiser Abbau der Holzsubstanz stattgefunden hatte und daß gleichzeitig die Kohlenhydrate, sowie auch das mit ihnen eng verbundene Lignin gemeinsam in Lösung gegangen waren²⁾, nahmen wir zur Klärung der Dispergierungsprozesse wiederholte, aufeinanderfolgende Extraktionen von Fichtensägemehl vor, und zwar: 1) mit 1-n. kalter Natronlauge, 2) mit Schweizers Reagens unter Schütteln und 3) mit siedendem Methanol. Es wurde hierbei beabsichtigt, die Hemicellulosen mit Hilfe der kalten Lauge zu entfernen, um so die darauffolgende Extraktion mit ammoniakalischer Kupferlösung möglichst zu erleichtern. Die Behandlung mit heißem Methanol hatte den Zweck, festzustellen, ob nicht das Lignin aus dem so vorbehandelten Holz in die methylalkoholische Lösung in etwas größeren Mengen übergeht, als dies Klason beim frisch gewonnenen Holzschliff³⁾ beobachtet hatte.

15 g Fichtensägemehl wurden in sechs aufeinanderfolgenden, 3-fachen Extraktionen mit Lauge, ammoniakalischer Kupferlösung und heißem Methanol behandelt. Die Menge des in Methanol in Lösung gegangenen Produktes war nach allen sechs Extraktionen sehr gering (0.9% vom Gewicht der absolut trocknen Holzsubstanz). Nach sechs Extraktionen mit ammoniakalischer Kupferlösung fiel beim Ansäuern des Auszuges ein Niederschlag aus, dessen Gewicht 36% der ursprünglichen Holzsubstanz betrug. Beim Ansäuern der mit Hilfe der kalten Lauge gewonnenen Auszüge fiel nur sehr wenig aus. 50% des Holzes waren ungelöst geblieben; ein Teil der in

¹⁾ B. 68, 380 [1935]; 68, 16 [1935].

²⁾ Die niedrige Temperatur der Hydrolyse verhindert anscheinend die Kondensation des Lignins und die Bildung größerer Komplexe aus seinen Molekülen.

³⁾ Cellulosechem. 13, 113 [1932]. Nach Klason vermag das Methanol im ganzen nur etwa 1% Lignin aus der frischen Holzmasse zu extrahieren.

Lösung gegangenen Substanz war beim Ansäuern der Extrakte nicht ausgefallen.

Der ungelöste Rückstand hatte folgende Zusammensetzung: 51.5% C, 5.1% H, 7.45% Methoxyl. Das ursprüngliche Fichtenholz enthielt 49.8% C und 6.15% H, 5.05% Methoxyl. Hieraus ließ sich berechnen, daß bei den wiederholten Extraktionen etwa 25% des gesamten Fichten-Lignins in Schweizers Reagens übergegangen waren oder sich teilweise in der Lauge aufgelöst hatten⁴⁾. Daß das Schweizersche Reagens in der Tat die methylierten Produkte aus dem Fichtenholz zum Teil extrahiert hatte, geht aus zwei unserer Methoxylbestimmungen im zweiten und dritten der durch ammoniakalische Kupferlösung gewonnenen Auszüge hervor; in diesen Auszügen wurden nach Ausfällen durch Essigsäure 1.11% bzw. 0.23% Methoxyl festgestellt (bezogen auf das Gewicht des gefällten Stoffes). Das Produkt, welches bei der ersten Extraktion mit ammoniakalischer Kupferlösung gewonnen wurde, enthielt anscheinend größere Methoxylmengen; es war jedoch von uns nicht untersucht worden.

Vergleicht man die Elementarzusammensetzung und den Methoxylgehalt des Fichtenholz-Rückstandes mit den entspr. Werten des ursprünglichen Holzes, so gelangt man zum Schluß, daß dieses in der Tat einen Stoff (Lignin) enthalten muß, welcher nicht weniger als 62% Kohlenstoff aufweist. Nach der Mischungsregel läßt sich annähernd berechnen⁵⁾, daß der Kohlenstoffgehalt im Rückstande, der nach den beschriebenen Extraktionen zurückgeblieben war, bei einem Ligningehalt von 27.5% im Fichtenholz nach Extraktion eines Viertels dieser Ligninmenge 51.8% betragen müßte. Der von uns gefundene Kohlenstoffgehalt des Rückstandes ist 51.5%, was dem berechneten Wert genügend nahekommt. Diese Versuche bestätigen also die Vorstellungen über die Natur des Lignins, das einen weit größeren Kohlenstoffgehalt besitzt als die Kohlenhydrate oder das von Hilpert angenommene „methylierte Anhydrid der Glucose“.

II.

Zur weiteren Erforschung der Natur des Lignins behandelten wir Rotbuchenholz mit Dioxan in Gegenwart von 0.12% HCl (nach Wedekind), und zwar unter den nämlichen Bedingungen, die wir früher bei der Aufschließung von Fichtenholz angewandt hatten⁶⁾. Das mit heißem Wasser und Äther extrahierte Buchen-Sägemehl mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 9.47% wurde mit Dioxan 28 Stdn. im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und hierauf aus der Lösung das „Rohlignin“ durch Äther ausgefällt. Das im Vakuumexsiccator oder bei 105° getrocknete Produkt (19.3 Gew.-% der trocknen Holzsubstanz) war der Farbe nach dem Willstätterschen Lignin ähnlich. Sein Kohlenstoff- und sein Wasserstoffgehalt (53.56% C und 5.78% H) lagen in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des Willstätterschen Lignins (64.8% C und 6.0% H) und derjenigen der Kohlenhydrate (44—45% C, 6.2% H). Der Methoxylgehalt war hoch (16.3%).

⁴⁾ wenn man annimmt, daß die Methoxylgruppen nur im Lignin enthalten sind und daß das Fichtenholz keine wesentlichen Mengen methylierter Hemicellulosen aufweist, s. Hägglund, Holzchemie, 1928, S. 65.

⁵⁾ S. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, 1926, S. 74.

⁶⁾ s. voranstehende Mitteil.; Verfahren Engel u. Wedekind, Dtsch. Reichspat. 581 806.

Bei 5-stdg. Kochen mit Wasser gab das „Rohlignin“ 37.4% seiner löslichen Produkte ab, wonach die Zusammensetzung des Restes 60.28% C und 6.23% H war, während der Methoxygehalt auf 20.88% anstieg. Bei Buchen-Lignin, das bei gewöhnlicher Temperatur mit 42-proz. Salzsäure nach Willstätter gewonnen wurde, fand Hilpert 60.7% C, 5.15% H und einen Methoxygehalt von 17.7% bis 20.9%. Beckmann⁷⁾ erhielt für Buchen-Lignin, ausgeschieden durch hochkonzentrierte Salzsäure, einen Methoxygehalt von 19.49%. Aus diesen Gegenüberstellungen ist ersichtlich, wie nahe die Zusammensetzung des auf so verschiedene Weise hergestellten Buchen-Lignins war. Eine zufällige Übereinstimmung der Zusammensetzung ist hier wohl kaum anzunehmen.

Die aus dem Buchenholz-Rohlignin mit heißem Wasser extrahierten Stoffe sind zum großen Teile zweifellos Kohlenhydrate, und zwar sind sie Depolymerisationsprodukte von diesen, welche aus Dioxan durch Äther gefällt wurden. Die Pentosan-Bestimmung nach der Furfurol-Methode im trocknen wäßrigen Auszug ergab 47.8% „Pentosane“ (17.9% vom Gewicht des „Rohlignins“). Die Elementarzusammensetzung des trocknen wäßrigen Auszugs (47.1% C und 6.0% H) unterschied sich verhältnismäßig wenig von der mittleren Elementarzusammensetzung der Kohlenhydrate⁸⁾. Der Methoxygehalt (10.8% OCH₃) zeigt, daß der wäßrige Auszug des Rohlignins bedeutende Mengen methylierter Produkte enthält. Die Methylpentosan-Bestimmung nach Tollens gab für diesen Teil des „Rohlignins“ keine positiven Resultate. Möglich, daß diese methylierten Stoffe eine höher dispergierte Fraktion des Lignins darstellen.

Im Rückstand des in Dioxan nicht in Lösung gegangenen Buchenholzes (58.2%) wurde nach der Königschen Methode 6.63% Lignin festgestellt. Der Methoxygehalt dieses Rückstandes betrug 2.35%, der Pentosangehalt nach der Furfurol-Methode 12.65% (bezog. auf das Gewicht des Rückstandes). In der Absicht, eine Bilanz der Methoxygruppen aufzustellen, die teils im Rohlignin enthalten sind, teils in dem in Dioxan unlöslichen Rückstand der Holzsubstanz, teils endlich in den Produkten, welche sich nicht aus Dioxan durch Äther ausscheiden lassen, untersuchten wir den in der Dioxan-Lösung zurückgebliebenen Anteil etwas eingehender. Nach der Berechnung mußte diese Fraktion 22.5% vom Gewicht des ursprünglichen, mit Wasser und Äther extrahierten Buchenholzes ausmachen. Ermittelt wurde jedoch, nach Abdunsten des Äthers und Abdestillieren des Dioxans im Vakuum, 23.4%. Auf Grund der im Versuchsteil gemachten Angaben läßt sich die Verteilung der Methoxygruppen auf die einzelnen Fraktionen wie folgt kennzeichnen:

Ermittelt im Rohlignin	3.14% OCH ₃	(bezog. auf d. Ge-
Ermittelt in d. in Dioxan nicht in Lösung gegangenen		wicht d. Holzsubst.)
Rückstand d. Holzes	1.37% OCH ₃	„
Ermittelt in d. aus Dioxan nicht ausfällbaren Pro-		
dukten	3.09% OCH ₃	„
	Insgesamt	7.60% Methoxygruppen.

⁷⁾ Biochem. Ztschr. **189**, 491 [1923].

⁸⁾ bei Cellulose ist sie 44.4% C und 6.2% H, bei Monomethyl-cellulose 47.7% C, 6.8% H und 17.6% Methoxyl.

Die unmittelbare Bestimmung des Methoxylgehaltes im ursprünglichen durch Wasser und Äther extrahierten Buchenholz ergab 6.7% als Mittelwert von 3 Bestimmungen. Es ist leicht möglich, daß eine gewisse Zunahme des Methoxylgehaltes in den durch Dioxan ausgeschiedenen Produkten sich auf eine unbedeutende teilweise Aufspaltung des Dioxans beim Erhitzen in Gegenwart von 0.1% HCl zurückführen läßt. Die entstehenden geringen Glykolmengen sind imstande, mit Lignin in Reaktion zu treten und seine Dispergierung herbeizuführen. Die Methoxylgehalts-Bestimmung mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure müßte dann zu etwas höheren Werten führen infolge der reduzierenden Wirkung von HJ auf die $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ -Gruppen des Glykol-Lignins⁹⁾.

Das durch Dioxan aus Buchenholz unter recht milden Bedingungen ausgeschiedene und mit heißem Wasser zur Entfernung der Kohlenhydrate behandelte Lignin löste sich restlos in ammoniakalischer Kupferlösung auf, wenn es nur vorsichtig getrocknet war. Beim Ansäuern fiel es aus der ammoniakalischen Kupferlösung wieder aus. Die Elementarzusammensetzung dieses Lignins, welche mit der Zusammensetzung des mittels hochkonzentrierter Salzsäure gewonnenen Produktes fast völlig übereinstimmt, die Haltbarkeit gegen Hydrolyse, sowie auch die anderen Eigenschaften deuten auf einen besonderen Charakter dieses Stoffes hin. Die milden Bedingungen, unter denen das Lignin bei Einwirkung von Dioxan in Gegenwart von 0.1-proz. HCl ausgeschieden wird, widersprechen der Annahme seiner Entstehung durch Verharzung der Kohlenhydrate. Hilpert zeigte noch vor kurzem, daß die empfindlichsten Kohlenhydrate sich unter solchen Bedingungen fast gar nicht verharzen lassen¹⁰⁾. Das Lignin liegt in der Holzsubstanz selbst als besonderer Stoff bzw. als Gemenge verwandter Stoffe vor, in dem Sinne, wie Freudenberg in seinen Arbeiten gezeigt hatte.

Das durch Dioxan bei 90° in Gegenwart von 0.12% HCl ausgeschiedene Lignin stellt das in Bezug auf das natürliche Lignin am wenigsten veränderte Produkt dar. Bei der Arbeit mit diesem Lignin gewinnt man den Eindruck, als ob es sich zum Teil, analog den Gerbstoffen, selbst in Wasser aufzulösen vermag.

Beschreibung der Versuche.

Um eine Wiederholung der Zahlenwerte zu vermeiden, sind in den Tabellen nur die wesentlichen Mittelwerte der Analysenbefunde angegeben.

Tabelle 1. Aus Dioxan mit Äther ausgefälltes Buchen-, Rohlignin¹¹⁾
 Gefälltes Rohlignin in Gew.-% der Holzsubstanz 19.3

Analyse (%): C 53.36, H 5.78, OCH_3 16.3 (bezog. auf Rohlignin), 3.14 (bezog. auf Holzsubstanz)

Löslichkeit des Rohlignins in siedend. Wasser in % 37.47

Analyse nach der Behandlung mit Wasser: C 60.28, H 6.23, OCH_3 20.88

Aus Rohlignin mit Wasser extrahiertes Produkt:

Pentosegehalt in Gew.-%	{	der Holzsubstanz	3.46
		des Rohlignins	17.92
		des mit Wasser extrahierten Produktes	47.80

Analyse: C 47.13, H 6.06, OCH_3 10.8.

⁹⁾ Freudenberg, Papier-Fabrikant **30**, 189 [1932]; Nikitin u. Rudnewa, Journ. prikladn. Chim. **8**, 1024 [1935] (russ.).

¹⁰⁾ B. **69**, 680 [1936].

Tabelle 2. In Dioxan unlöslicher (absol.-trockner) Rückstand des Buchenholzes.

Ligningehalt nach König in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 6.63 der Holzsubstanz .. 3.86
Pentosangehalt nach Tollens in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 12.65 der Holzsubstanz .. 7.36
Methoxylgehalt in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 2.35 der Holzsubstanz .. 1.37
Menge des Rückstandes in % der Holzsubstanz	58.2

Sämtliche Zahlenwerte in Tab. 3 sind auf das Gewicht des ursprünglichen, mit Wasser und Äther extrahierten Buchenholzes umgerechnet worden. Der nach Abtreiben des Dioxans und Bestimmung der Ausbeute gebliebene Rückstand wurde mit heißem Wasser extrahiert und darauf mit 3-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. gekocht (2 aufeinanderfolgende Extraktionen). Von den erhaltenen Fraktionen wurden die Ausbeute und der Methoxylgehalt ermittelt.

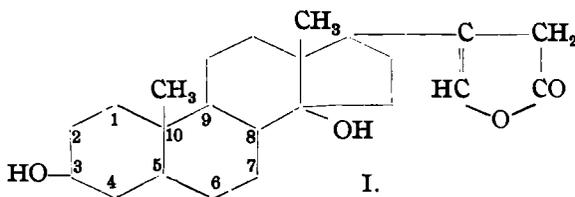
Tabelle 3. In Dioxan löslicher, mit Äther nicht fällbarer Teil.

Ausbeute an trockenem Rückstand in %: Ber. 22.5, gef. 23.4;	
a) davon in Wasser u. 3-proz. H ₂ SO ₄ nicht in Lösung gegangen	5.7
b) nach 2 aufeinanderfolgenden Extraktionen in Wasser u. in 3-proz. H ₂ SO ₄ in Lösung gegangen	17.7
Methoxylgehalt von a in %: 20.64; bezogen auf die Holzsubstanz: 1.18	
Methoxylgehalt von b in %: 10.84; bezogen auf die Holzsubstanz: 1.91.	

441. R. Tschesche und K. Bohle: Über pflanzliche Herzgifte, XII. Mitteil.: Zur Stereochemie der Herzgift-Aglykone.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1936.)

In der XI. Mitteil.¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir über die Konstitutionsermittlung des Thevetigenins berichtet und gezeigt, daß es sich vom Uzarigenin nur durch die Verknüpfung der Ringe A und B unterscheidet. Während im Uzarigenin²⁾ die Ringe A und B *trans*-Anordnung zeigen, findet sich im Thevetigenin *cis*-Verknüpfung vor. Beide Aglykone enthalten die Hydroxylgruppe an C₃ in *cis*-Stellung zur Methylgruppe an C₁₀, da sie mit Digitonin eine schwer lösliche Additionsverbindung eingehen. Das dritte bekannte Isomere dazu ist das Digitoxigenin, daß sich vom Thevetigenin durch die *trans*-Stellung der Hydroxylgruppe an C₃ unterscheidet.



Uzarigenin, OH an C₃ *cis*, Ring A und B *trans*,
Thevetigenin, OH an C₃ *cis*, Ring A und B *cis*,
Digitoxigenin, OH an C₃ *trans*, Ring A und B *cis*.

¹⁾ R. Tschesche, B. **69**, 2368 [1936].

²⁾ R. Tschesche u. K. Bohle, B. **68**, 2252 [1935].