

verarbeitet und auf eine Analyse verzichtet. Durch Spaltung des Semicarbazons in Eisessig mit konz. Salzsäure erhält man das 1-Acetyl-anthracen vom Schmp. 108° (Literatur 103°).

12 g Semicarbazon des 1-Acetyl-anthracens und 7.5 g Hydrazinhydrat werden mit 16 g Natrium in 180 ccm absol. Alkohol 4 Stdn. bei 180° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser zersetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene braune Öl mit Äther extrahiert. Der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers eine Schmiere, die bald erstarrt. Ausbeute 9 g.

Das Rohprodukt und 10 g Pikrinsäure werden in wenig heißem Benzol gelöst. Aus dem Filtrat krystallisiert das Pikrat in roten Nadeln. Schmp., aus Benzol umkrystallisiert, 126—127°.

Die ätherische Lösung des Pikrats wird mit verd. Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt, bis diese farblos ist. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers erstarrt das 1-Äthyl-anthracen nach kurzer Zeit. Aus Pentan schwach gelbliche Krystalle, Schmp. 33—34°. Die verd. alkohol. Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Lösung wird rasch braun.

4.398 mg Sbst.: 14.990 mg CO₂, 2.690 mg H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79. Gef. C 92.95, H 6.82.

1-Äthyl-anthrachinon.

0.5 g 1-Äthyl-anthracen in 5 ccm Eisessig werden in der Wärme mit 0.5 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig versetzt. Kurze Zeit wird auf dem Wasserbade erwärmt und die grüne Lösung einmal aufgekocht. Beim Abkühlen fallen die hellgelben Nadeln des 1-Äthyl-anthrachinons aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 96°.

4.592 mg Sbst.: 13.680 mg CO₂, 2.130 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08. Gef. C 81.25, H 5.19.

22. R. S. Hilpert und O. Peters: Über benzyliertes Fichtenholz.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Die Untersuchung und Darstellung der Benzyl-Derivate des Fichtenholzes haben wir aus den folgenden Gründen begonnen: Wenn Holz als heterogenes System, bestehend aus Kohlenhydraten und Ligninen, aufzufassen ist, so muß dies in den Eigenschaften des Benzylierungsproduktes zum Ausdruck kommen. Die Eigenschaften der Benzyl-cellulose sind nach der Literatur¹⁾ bekannt, die der Benzyl-lignine von uns festgestellt worden. Waren die Eigenschaften der oben genannten hypothetischen Komponenten nach ihrer Benzylierung in dem aus Fichtenholz erhaltenen Produkt nicht vorhanden, so ergab sich die weitere Aufgabe, mit dem benzylierten Holz die gleichen Reaktionen auszuführen, mittels deren man aus dem unbehandelten Holz Cellulose und Lignine darstellt.

¹⁾ Hazime Okada, Cellulosechem. **12**, 11 [1931].

Eine analoge Untersuchung haben wir früher am Stroh durchgeführt, dessen Acetyl-Derivate durchaus die Eigenschaften eines Cellulose-acetats besitzen und trotzdem bei der Verseifung mit starken Mineralsäuren Lignine bilden.

Die Benzyl-Derivate haben den einen Nachteil, daß die Bestimmung der Benzylgruppe nicht mit den einfachen Mitteln möglich ist, die bei der Methylgruppe zur Verfügung stehen. Wir sind vorläufig auf die Elementaranalyse und besonders den Kohlenstoff-Gehalt angewiesen, durch die, wenn auch nicht die Identität, so doch aber sicher die Verschiedenheit zweier Substanzen festgestellt werden kann.

Tabelle.

	% C	% H
Benzyl-Fichtenholz	70.3	6.9
Alkohol-Benzol-Unlösliches	69.6	6.5
Eisessig-Unlösliches	70.4	6.3
Alkohol-Benzol-Lösliches	72.3	7.0
Eisessig-Lösliches	71.7	6.6
Benzyl-cellulose	69—72	6.5
Benzyl-Alkali-Lignin	74.9	6.2
Benzyl-Säure-Lignin	74.0	6.1

Benzyl-cellulose wird durch Behandeln von Cellulose mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Alkali dargestellt. Bei der Übertragung des Verfahrens auf fein gemahlene Fichtenholz verlief die Reaktion äußerlich genau wie bei der Darstellung von Benzyl-cellulose. Auch die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes fiel völlig in den Rahmen der für Benzyl-cellulose angegebenen Zahlen. Das Präparat war nicht einheitlich und ließ sich durch Extraktion mit Benzol/Alkohol oder Eisessig in zwei Anteile zerlegen, die sich durch ihren Kohlenstoff-Gehalt unterschieden, ohne daß aber auch hierbei die für Benzyl-cellulose angegebenen Grenzen überschritten wurden. In beiden Fällen war der in Lösung gehende Teil kohlenstoffreicher als der ungelöste. Da Benzyl-cellulose in alkoholhaltigem Benzol löslich ist, verhalten sich höchstens 24—30% so wie Benzyl-cellulose.

Nun ergibt sich die weitere Frage, ob in einer der beiden Fraktionen Benzyl-lignin vorhanden ist. Man unterscheidet bekanntlich zwei Arten Lignine: die Säure-Lignine, die beim Behandeln von Holz mit starken Mineralsäuren hinterbleiben und die Alkali-Lignine, die aus alkalischen Holzaustrügen durch Säure abgeschieden werden. Welches von beiden Ligninen kommt hier nun in Betracht?

Da alle Äther im alkalischen Medium dargestellt werden, so muß man annehmen, daß hier auch diejenige Form des Lignins reagiert, die durch Behandeln mit Alkali entsteht. Um aber einen vollständigen Vergleich zu ermöglichen, haben wir außer Alkali-Lignin auch Willstätter-Lignin benzyliert. Trotz ihrer fast gleichen Elementarzusammensetzung sind beide Benzyl-lignine voneinander verschieden, was sich besonders in ihren Löslichkeitseigenschaften zeigt. Das benzylierte Säure-Lignin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und wird auch von Benzol, Benzylalkohol und Eisessig nur in geringem Maße aufgenommen. Dagegen ist das benzylierte Alkali-Lignin in warmem Benzylalkohol und in Benzol löslich, in Eisessig nur wenig löslich mit dunkelbrauner Farbe.

Diese Eigenschaften und der sehr viel höhere Kohlenstoff-Gehalt der Benzyl-Lignine geben nun die Möglichkeit, die beiden Anteile des benzylierten Fichtenholzes auf ihren Gehalt an Ligninen zu prüfen. Nach dem Verhalten gegen Benzylalkohol kann benzyliertes Alkali-Lignin nicht vorhanden sein. Ebenso kann in dem in Benzol/Alkohol löslichen Anteil kein benzyliertes Säure-Lignin enthalten sein. Der in Benzol/Alkohol oder Eisessig unlösliche Teil hat weniger Kohlenstoff als der gelöste Anteil. Es kann also wegen des erheblich höheren Kohlenstoff-Gehaltes des Benzyl-Lignins keine Anreicherung stattgefunden haben. Daher ist es ganz ausgeschlossen, daß das Lignin etwa in chemisch reiner oder angereicherter Form vorkommt, wie es in den Mittellamellen vorhanden sein soll. Dagegen sprechen alle Erscheinungen dafür, daß die Bestandteile des benzylierten Fichtenholzes Derivate einer hochmolekularen Substanz sind, die ihre spezifischen Eigenschaften und nicht die der Cellulose haben.

Zu demselben Schluß führen die Ergebnisse, die wir nun bei der Behandlung des benzylierten Fichtenholzes beim Abbau mit Alkalien und konz. Säuren erhalten haben. Das Fichtenholz selbst hinterläßt beim Behandeln mit heißen Alkalien 45% cellulose-ähnliche Substanz. Sein Benzyläther ist gegen heißes Alkali vollständig unempfindlich. Unter den Bedingungen der Zellstoffkochung wurde er ohne jede Veränderung der Zusammensetzung und der Eigenschaften wiedergewonnen. Beim Behandeln des benzylierten Holzes mit überkonz. Salzsäure ging etwa ein Drittel in Lösung, und der Rückstand war teilweise methanol-löslich geworden. Er hatte weder Eigenschaften noch Zusammensetzung des Benzyl-lignins. Daher verläuft die Spaltung des benzylierten Fichtenholzes vollständig anders als die des unbehandelten Holzes. Das ist durchaus verständlich, wenn man annimmt, daß auch im letzten Falle die Spaltungsprodukte keine Bestandteile, sondern nur Reaktionsprodukte sind, deren Beschaffenheit sich sofort ändert, sobald am Holz Substitutionsreaktionen vorgenommen worden sind. Benzyl-cellulose (aus Natronzellstoff) ging bei der Behandlung mit konz. Salzsäure bis auf 7% in Lösung. Es hätte also bei der Behandlung des Benzyl-Holzes Benzyl(säure)-lignin zurückbleiben müssen, wenn es im Benzyl-Holz vorhanden wäre.

Wir wollen noch einige Worte über den Unterschied zwischen Alkali-Lignin und den Säure-Ligninen hinzufügen. Der größte Teil der Autoren, die sich mit ihnen beschäftigt haben, stimmen darin überein, daß die Alkali-Lignine eine veränderte Form darstellen, die aus der empfindlichen Grundsubstanz unter Einwirkung des Alkalis entstanden ist. Mit experimentellen Gründen wird diese Ansicht allerdings im allgemeinen nicht belegt. Auf der anderen Seite haben wieder Beckmann, Liesche und Lehmann²⁾ ihre überaus sorgfältigen Untersuchungen über Stroh-Lignine an den Alkali-Ligninen vorgenommen, ohne daß deshalb die Ergebnisse geringer eingeschätzt worden sind, als es bei den Säure-Ligninen der Fall war. Immerhin läßt sich also wohl als Durchschnitt der heutigen Ansichten das angeben, daß Alkali- und Säure-Lignin nicht vollständig voneinander verschieden sind und daß die ersteren noch gewisse Mengen an nicht definierten Nebenbestandteilen enthalten sollen. Auch diese Ansicht glauben wir widerlegt zu haben, denn die Benzyl-Derivate dieser beiden Lignine verhalten sich völlig verschieden gegen

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **34**, 285 [1921].

überkonz. Salzsäure. Während das Säure-Lignin gegen diese ziemlich beständig ist — es gehen nur 10% in Lösung und die Zusammensetzung ändert sich unwesentlich —, wird aus dem Alkali-Lignin die Benzylgruppe abgespalten. Es handelt sich also um chemisch vollständig verschiedene Verbindungen, nicht etwa um mehr oder weniger verunreinigte Varietäten derselben Substanz.

Beschreibung der Versuche.

Benzyliertes Fichtenholz.

20 g Fichtenholz wurden mit 300 g 35-proz. Natronlauge in einem V2A-Stahlgefäß mit Kugeln gekollert. Das stark gequollene Produkt wurde abgepreßt und mit 10-proz. Natronlauge nachgewaschen. Durch Zugabe von Alkalipulver und Natronlauge wurde die voluminöse Masse auf eine Konzentration von 35% Natronlauge gebracht und mit 50 g Benzylchlorid bei 90–100° in einer Stahlkugelmühle umgesetzt. Nach 3-stdg. Erhitzen wurden weitere 50 g Benzylchlorid zugegeben, während die mechanische Behandlung fort dauerte. Das Reaktionsprodukt wurde schließlich mit Kochsalz verrieben, zunächst mit heißem Äthanol und dann mit heißem Wasser ausgezogen. Ausbeute 31 g.

Zur Analyse wurde die gepulverte Substanz bei 56/3 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1348, 0.1334 g Sbst.: 0.3466, 0.3412 g CO₂, 0.0834, 0.0800 g H₂O.

Gef. C 70.3, 69.8, H 6.9, 6.7.

Bei Anwendung von 10 g Fichtenholzschliff und 60% Natronlauge wurde eine Benzyl-Verbindung in einer Ausbeute von 14.5 g gewonnen.

0.1408 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

Gef. C 71.9, H 7.2.

Extraktion mit Benzol/Alkohol (1:1): 5 g der trocknen, gepulverten Benzyl-Verbindung wurden 60 Stdn. mit 150 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Benzol und Alkohol im Soxhlet extrahiert:

Rückstand 3.8 g (76%), Gelöstes 1.2 g (24%).

Rückstand. 0.1349 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

Gef. C 69.6, H 6.5.

Gelöstes. 0.1906 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.1186 g H₂O.

Gef. C 72.3, H 7.0.

Extraktion mit Eisessig: 1.4 g Benzyl-Fichtenholz wurden mit 70 ccm Eisessig rückfließend im siedenden Wasserbade 5 Stdn. erhitzt. Zur Trennung vom ungelöst Gebliebenen wurde heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser auf das 10-fache Volumen verdünnt und der ausgeflockte Niederschlag durch Zentrifugieren gewonnen.

Rückstand 1.05 g, Gelöstes 0.35 g (33%).

Zur Analyse wurde bei 78/3 mm über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Rückstand. 0.1433 g Sbst.: 0.3697 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

Gef. C 70.4, H 6.3.

Gelöstes Produkt, mit H₂O gefällt. 0.1464 g Sbst.: 0.3848 g CO₂, 0.0867 g H₂O.

Gef. C 71.7, H 6.6.

Kochung: 4.0 g Benzyl-Fichtenholz wurden mit einer Lösung von 1 g Ätznatron (25% ber. auf die Stbst.) in 40 ccm Wasser 4 Stdn. auf 170° erhitzt. Ausbeute 4.0 g.

0.1134 g Stbst.: 0.2911 g CO₂, 0.0654 g H₂O.
Gef. C 70.0, H 6.5.

Das Kochungsprodukt ist in Benzylalkohol, Chloroform und Chloroform-Benzol 2:1 schwer löslich. In Benzylalkohol quillt es stark. Es zeigt somit die Löslichkeitseigenschaften des Ausgangsstoffes.

Hydrolyse der Benzyl-Verbindung: 1.35 g gepulverte und gesiebte Substanz wurden mit 135 ccm konz. Salzsäure unter dauerndem Rühren bei Zimmertemperatur behandelt. Beim Aufbewahren über Nacht wurde die Salzsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff konzentriert. Nach 72 Stdn. wurde mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt, aufgeköcht und durch Dekantieren gewaschen. Ausbeute 0.93 g (69%). Beim Waschen mit Methanol ging noch ein Teil des Rückstandes in Lösung.

Rückstand 0.72 g (53%), Gelöstes 0.63 g (47%).

Rückstand. 0.1405 g Stbst.: 0.3690 g CO₂, 0.0830 g H₂O.
Gef. C 71.6, H 6.6.

Benzyl-cellulose geht bei der gleichen Behandlung bis auf 7% in Lösung.

Benzyliertes Säure-Lignin.

2.5 g Fichtenholz-Säure-Lignin (Willstätter-Lignin) wurden in der vorher beschriebenen Weise benzyliert. Ausbeute 3.1 g.

Ausgangsmaterial. 0.1450 g Stbst.: 0.3393 g CO₂, 0.0713 g H₂O.
Gef. C 63.8, H 5.5.

Benzyl-Verbindung. 0.1195 g Stbst.: 0.3244 g CO₂, 0.0650 g H₂O.
Gef. C 74.0, H 6.1.

Das Benzyl(Säure)-lignin ist ein gelbes, amorphes Pulver, das in Benzylalkohol und Eisessig schwer löslich ist.

Hydrolyse mit Salzsäure: 1.1 g Substanz wurden 6 Tage unter Rühren mit 110 ccm konz. Salzsäure behandelt. Aufarbeitung wie im vorherigen Versuche beschrieben. Ausbeute 1.0 g (91%).

0.1180 g Stbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0636 g H₂O.
Gef. C 73.6, H 6.0.

Der Rückstand hatte die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das Ausgangsmaterial. Die Behandlung mit Salzsäure ist also ohne Einwirkung geblieben.

Benzyliertes Alkali-Lignin.

Zur Darstellung des Fichtenholz(Alkali)-Lignins wurden Fichtenholzspäne mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes NaOH und der 7-fachen Menge Wasser bei 170° 4 Stdn. gekocht, die Lauge mit verd. Salzsäure gefällt, wobei sich das Lignin in braunen Flocken abschied. Es wurde säurefrei gewaschen und getrocknet. Benzylierung wie oben. 5 g Lignin ergaben 5.8 g Benzyl-Verbindung, die im Gegensatz zu der des Säure-Lignins in warmem Benzylalkohol mit brauner Farbe und auch in Benzol löslich war, kaum löslich aber in Eisessig.

Benzyl-Verbindung. 0.1449 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0807 g H₂O.
Gef. C 74.9, H 6.2.

Alkali-Lignin. 0.1486 g Sbst.: 0.3652 g CO₂, 0.0720 g H₂O.
Gef. C 67.1, H 5.4.

Hydrolyse mit Salzsäure: 0.7 g wurden 48 Stdn. mit konz. Salzsäure behandelt. Aufarbeitung wie beschrieben. Ausbeute 0.395 g (56.5%).

0.1138 g Sbst.: 0.2823 g CO₂, 0.0666 g H₂O.
Gef. C 67.7, H 6.6.

Sowohl die starke Löslichkeit in Salzsäure sowie die Veränderung der C-Zahl zeigen, daß hier ein von dem Säure-Lignin vollständig verschiedenes Produkt vorliegt.

23. R. S. Hilpert und O. Peters: Über den alkalischen Abbau des Fichtenholzes.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

Die Entwicklung der Holzchemie knüpft im wesentlichen an die Veränderungen an, die Fichtenholz bei der Einwirkung von Basen oder Säuren erfährt. Zuerst aufgefunden und auch praktisch verwendet wurde die Einwirkung von verdünnter Ätznatron-Lösung bei etwa 170°, die zu Natroncellulose führte. Hieraus hat sich dann die dualistische Auffassung entwickelt, daß das Holz aus Cellulosefasern als Grundbestandteil besteht und aus Inkrusten, welche diese Fasern verkitten. Eine Bestätigung erhielt diese Auffassung durch den Abbau mit schwefliger Säure und Bisulfiten, bei welchen zwar nicht die gleiche, aber doch eine sehr ähnliche Cellulose erhalten wurde wie bei der Einwirkung heißer Alkalien. Die dritte Reaktion mit starken Mineralsäuren ergab das Lignin, und zwar in einer Menge von etwa 30%. Der hohe Kohlenstoff-Gehalt des Lignins erklärt auch zwanglos die Tatsache, daß der Kohlenstoff-Gehalt des Holzes erheblich höher ist als der der Cellulose (50% gegenüber 44.5% C). Der Methoxyl-Gehalt des Holzes (5%) findet sich fast quantitativ im Lignin wieder, so daß man annimmt, daß es auch im Holz ausschließlich an dieses gebunden sei. Dem entsprechend enthielten auch die mit Bisulfiten oder Alkalien hergestellten Cellulosen wenig Methoxyl. Strittig ist nur die Frage, ob das Lignin frei vorhanden oder an die Kohlehydrate chemisch gebunden ist.

Auf Grund der äußeren Beschaffenheit des Lignins, das die Form der Holzzelle teilweise beibehält, nimmt man überwiegend an, daß es in bestimmten Zellwandungen konzentriert ist, im übrigen die Cellulosefasern in äußerst feiner Form durchsetzt und ein zusammenhängendes Netz bildet, das dem Holz die mechanische Festigkeit gibt.

Untersuchungen am Stroh¹⁾ haben nun gezeigt, daß hier die verschiedenen Reaktionen, mit denen man den Aufschluß zu Fasern bewirkt, tatsächlich zu ganz verschiedenen Produkten bzw. Zellstoffen führen. Weder Pentosan-

¹⁾ Angew. Chem. 49, 231 [1936].