

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].

noch Ligninzahlen zeigen eine Beziehung zu der Bleichbarkeit oder den mechanischen Eigenschaften. Wir sind damals zu dem Schluß gekommen, daß es sich nicht um einen einfachen Auflösungsvorgang handelt, bei dem ein unlöslicher Bestandteil zurückbleibt, sondern daß die Reaktion als Abbau eines großen Moleküls aufzufassen ist, der je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Produkten führt. Es war nun zu prüfen, ob das gleiche auch bei Fichtenholz der Fall ist.

Wir haben hier die Versuche mit Alkalien durchgeführt, gegen die Fichtenholz bei weitem widerstandsfähiger ist als Stroh. Der Natronzellstoff entsteht erst bei 170°, und zwar mit einer Ausbeute von etwa 45%. Bei Temperaturen bis 100° gehen nur geringe Mengen in Lösung, und selbst bei Steigerung der Konzentration auf 35% NaOH werden höchstens 20% gelöst, wobei sich die Zusammensetzung des Holzes kaum ändert. Die Bestandteile, welche auf diese Weise entfernt werden, bezeichnet man meist als Hemicellulosen. Die weitere Auflösung bei niedriger Temperatur ist uns dadurch gelungen, daß wir die Konzentration der Lauge weiter gesteigert haben. Bei Anwendung von 50—60-proz. Lauge gingen 55% des Holzes in Lösung, ohne daß die Zusammensetzung des Rückstandes sich gegenüber dem ursprünglichen Holz wesentlich änderte. Nur die Methoxylzahl war etwas gestiegen, was schon früher bei der Behandlung mit konz. Salzsäure beobachtet wurde. Auch die Ligninzahl (24.5%) und die ganz normale Methoxylzahl des Lignins (14.3) zeigen, daß keine wesentliche Änderung der Eigenschaften eingetreten ist. Nach 2-maliger Wiederholung der gleichen Behandlung nahm die Menge des Rückstandes bis auf 17% des Ausgangsmaterials ab, während sich seine Zusammensetzung der der Cellulose näherte. Die Methoxylzahl betrug noch 1%. Also müßten noch ein Fünftel des Holzlignins = 6% vorhanden sein, während die Bestimmung nur 1.9% Lignin ergab. Immerhin kann man dieses Produkt annähernd als Cellulose betrachten, so daß deren Gehalt im Holz höchstens 17% betragen kann. Daß hier nicht etwa ein Abbau von Cellulose durch zu starkes Alkali stattfindet, zeigt die Durchführung des gleichen Versuches bei der höheren Temperatur von 110° mit Kaliumhydroxyd. Hier entstand beim ersten Ansatz das celluloseähnliche Produkt in einer Ausbeute von 45%. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt also von der Temperatur ab, ebenso seine Menge. Demnach liegt sicher kein Auflösungsprozeß vor, sondern man kann wie beim Stroh den Abbau eines großen Moleküls annehmen, der je nach den Bedingungen verschieden verläuft.

Aus den alkalischen Lösungen konnten mit Äthanol 70% der gelösten Substanz abgeschieden werden. Sie bestand aus einem in Wasser löslichen und einem in Wasser unlöslichen Anteil, die nach dem Trocknen weiße Pulver bildeten. Beide enthielten 2—3% Methoxyl und standen mit 46—47% C zwischen Holz und Cellulose. Ganz ähnlich zusammengesetzte Verbindungen haben wir früher bei der Behandlung von Buchenholz und Stroh mit kalten Mineralsäuren erhalten. Beide Spaltungsprodukte geben bei der Behandlung mit 42-proz. Salzsäure Lignine mit Methoxylzahlen von 10.6 bis 11.7% OCH₃. Charakteristisch ist die Tatsache, daß hierbei nur 50—60% des Methoxyls in das Lignin übergehen und nicht die Gesamtmenge wie bei der Holzsubstanz. Das ist verständlich, wenn man annimmt, daß nicht Bestandteile, sondern Spaltungsprodukte der Holzsubstanz vorliegen, die sich gegen Säuren verschieden verhalten. Besonders klar tritt der Charakter des Lignins als

Reaktionsprodukt beim wasserlöslichen Teil hervor, denn Unlöslichkeit in Wasser gehört zu den wenigen charakteristischen Eigenschaften des Lignins, bezüglich deren alle Autoren übereinstimmen.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich für das Fichtenholz folgende Schlüsse ziehen:

Die Einwirkung von konzentrierten Alkalien verläuft je nach den Bedingungen ganz verschieden, so daß der Vorgang nicht als Auflösung eines Teiles einer heterogenen Substanz, sondern als Aufspaltung eines größeren Komplexes gedeutet werden muß. Im vorgebildeten Zustand sind weder 45% Cellulose noch 30% Lignin vorhanden. Methoxylhaltiges Lignin kann aus den als Spaltprodukten erhaltenen methoxylhaltigen Kohlehydraten durch Einwirkung von Säuren hergestellt werden. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei der Behandlung des Holzes mit Säuren das Lignin auf die gleiche Weise entsteht.

Beschreibung der Versuche.

1) 20 g Fichtenholzschliff (6% Wasser, 18.8 g trockne Substanz) wurden mit 60 g Natriumhydroxyd-Pulver innig verrieben. Das Gemisch wurde mit Dampf behandelt (Gewichtszunahme 90 g). Die stark gequollene dunkelrotbraune Masse wurde 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 250 ccm Wasser verdünnt und vom Ungelösten getrennt.

Die Substanz wurde alkalifrei gewaschen; gelbliches Pulver. Ausbeute 8.6 g trockne Substanz (45.6%).

Zur Analyse wurden die Substanzen über Phosphorpentoxyd bei 78°/2 mm gewichtskonstant getrocknet.

0.1110 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

Gef. C 50.6, H 6.5. Methoxylzahl 5.8%, Ligninzahl 24.5%²⁾, Methoxylzahl des Lignins 14.3%.

Durch 2-malige Behandlung mit Alkali in der vorher beschriebenen Weise wurden aus 5 g des unlöslichen Rückstandes (C = 50.6, H = 6.5) 2.7 g, durch nochmalige Behandlung 1.9 g Substanz gewonnen. Ausbeute 17.3% ber. auf Gesamtsubstanz.

0.1195 g Sbst.: 0.1982 g CO₂, 0.0713 g H₂O.

Gef. C 45.2, H 6.7. Methoxylzahl 1.04, Ligninzahl 1.9%.

2) Alkali-Spaltung bei 110—115°: 2 g Fichtenholzschliff (1.88 g trockne Subst.) wurde mit 20 g Kaliumhydroxyd-Pulver verrieben und gedämpft. Die dunkelrotbraune Masse wurde 12 Stdn. im Glycerinbade auf 110—115° erhitzt. Darauf wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der durch Zentrifugieren gewonnene Rückstand wurde alkalifrei gewaschen. Ausbeute 0.85 g (45.2%).

0.1453 g Sbst.: 0.2392 g CO₂, 0.0842 g H₂O.

Gef. C 44.9, H 6.5. Methoxylzahl 0.82%, Ligninzahl 1.36%.

3) Das alkalische Zentrifugat von 1, vereinigt mit den ersten Waschwässern, wurde mit Äthanol gefällt. Durch Behandlung mit Wasser wurden 2 Anteile erhalten. Die unlösliche Verbindung wurde zur Entfernung des Alkalis er-

²⁾ Die Lignin-Bestimmungen wurden nach Willstätter mit 42-proz. Salzsäure ausgeführt.

schöpfend mit heißem Wasser extrahiert, wobei ein weißes Pulver hinterblieb. Ausbeute 4.0 g Substanz (21%).

0.1327 g Sbst.: 0.2313 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

Gef. C 47.5, H 6.6. Methoxylzahl 3.1%, Ligninzahl 10.8%, Methoxylzahl des Lignins 13.7%.

Das mit Äthanol aus dem alkalischen Filtrat gefällte, in verd. Alkali lösliche Produkt wurde durch 5-maliges Umfällen aus wäßr. Lösung mit Äthanol gereinigt (weißes Pulver). Ausbeute 2.4 g xylan-ähnliche Substanz (12.8%).

0.1323 g (ber. auf aschefreie Sbst.):

0.2251 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C 46.4, H 5.7. Methoxylzahl 2.8%, Ligninzahl 17.7%, Methoxylzahl des Lignins 10.6%.

Trotz vielfachen Umfällens blieb die Substanz natrium-haltig, was bei der Analyse berücksichtigt wurde.

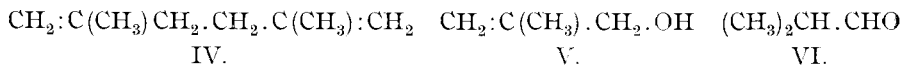
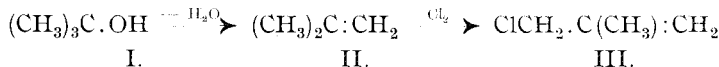
24. Otto Schales: Versuche mit 3-Chlor-2-methyl-propen-(1).

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Tartu (Dorpat), Estland.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1936.)

Aus tertiärem Butylalkohol (I) erhält man durch Wasser-Abspaltung Isobutylen (II). Diese Umwandlung kann in verschiedenster Weise vorgenommen werden, technisch z. B., indem man tertiären Butylalkohol dampfförmig bei 100—150° über Tonscherben leitet, die mit Phosphorsäure getränkt sind, im Laboratorium auf bequemem Wege dadurch, daß man Oxalsäure auf Butylalkohol einwirken läßt¹⁾. Bringt man Isobutylen mit Chlor zusammen, so entsteht, wie M. Scheschukow zeigte²⁾, in guter Ausbeute Isobutenylchlorid (III). Dieses 3-Chlor-2-methyl-propen ist als methylsubstituiertes Allylchlorid von Interesse. Es siedet bei 71.5—72.5°, also etwa gleich hoch wie Allylbromid (71°).

Obwohl mehr als 50 Jahre seit der erstmaligen Herstellung des Isobutenylchlorids vergangen sind, ist nur sehr wenig über diese Substanz bekannt geworden. Synthesen, bei denen III als Reaktionspartner Verwendung fand, sind bisher nicht durchgeführt worden, abgesehen von der Darstellung des 2.5-Dimethyl-hexadiens-(1.5) (IV), die S. Przybytek³⁾ so vornahm, daß er Isobutenylchlorid zusammen mit Natrium und absol. Äther im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Mon. (!) bei 20—50° stehen ließ.



Die Bedingungen, die Przybytek für notwendig erachtete, um zu dem Kohlenwasserstoff zu gelangen, ließen vermuten, daß die Haftfestigkeit des

¹⁾ L. Vanino, Handb. d. präparativen Chemie, Bd. 2, S. 6 [Stuttgart 1937].

²⁾ M. Scheschukow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 320 [1884]; **B. 17**, Ref. 412 [1884].

³⁾ S. Przybytek, **B. 20**, 3239 [1887].