

254. Hermann Friese und Hans Fürst: Die Nitrierung und Spaltung des Kiefernholzes (VII. Mitteil. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1937.)

Die Isolierung des Lignins aus der verholzten Faser geschieht bekanntlich in der Hauptsache nach drei Verfahren. Die Mineralsäurebehandlung des Holzes läßt einen unlöslichen, braunen Stoff zurück, der wahrscheinlich eine Kondensation erlitten hat. Die in der Technik angewandte Natron- und Sulfitkochung gibt zwar ein lösliches Lignin, aber in veränderter Form. Die Aufschlußmethoden, welche als Reaktionsmittel Phenole oder Alkohole mit Zusatz geringer Säuremengen benutzen, liefern ebenfalls ein in verschiedenen Medien lösliches Produkt, das sich aber mit dem angewandten Reagens umgesetzt haben kann und in nur geringer Ausbeute entsteht.

Es gibt nun noch einen anderen Weg, die Komponenten des verholzten Gewebes zu trennen, ohne eine weitgehende Veränderung ihres Gefüges vornehmen zu müssen. Dieser Weg ist auch schon verschiedentlich besprochen worden, jedoch ohne größeren Erfolg. Es handelt sich hier um Versuche, die freien Hydroxylgruppen der polymeren Kohlehydrate des Holzes zunächst abzudecken, um anschließend eine Extraktion mit Lösungsmitteln, welche die so entstandenen Derivate aufnehmen, auszuführen. So versuchte H. Urban¹⁾, Holz zu methylieren und durch Behandeln mit Chloroform (Chloroform/Alkohol), das bekanntlich Trimethyl-cellulose löst, eine Aufteilung zu erzielen. Es gelang ihm, 41% Methoxyl in das Fichtenholz einzuführen (Trimethyl-cellulose = 45.6% OCH_3). Bei der nachfolgenden Extraktion zeigte es sich jedoch, daß der größte Teil des Ausgangsmaterials zurückblieb, und auch bei mehreren aufeinanderfolgenden Löserversuchen stellte sich der erhoffte Erfolg nicht ein. H. Suida und H. Titsch²⁾, die in Anlehnung an Arbeiten von W. Fuchs³⁾ entgummiertes Buchenholz mit Schwefelsäure und Aminen als Katalysator acetylierten, kamen bei der Behandlung ihres Umsetzungsproduktes mit Chloroform und Aceton zwar zu verschiedenen Fraktionen, deren Natur aber ungeklärt geblieben ist.

Bei eigenen Versuchen an Fichtenholz mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid⁴⁾ gelang es ebenfalls nicht, Cellulose-acetat in größeren Mengen aus dem Holzverband herauszulösen.

Nun blieb noch eine Möglichkeit offen, nämlich Holz zu nitrieren und zu versuchen, die Nitro-cellulose mittels Acetons, Äther/Alkohols oder vielleicht eines anderen Lösungsmittels abzutrennen.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Holz ist des öfteren studiert worden, und zwar zumeist im Hinblick auf die Gewinnung der Cellulose-Komponente⁵⁾. Andererseits behandelte K. Kürschner⁶⁾ Fichtenholz mit einem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure (d 1.4) in der Siedehitze und erhielt dabei lösliche Nitro-Lignine. Reaktionen mit dem Ziel, die Hydroxylgruppen im Holz durch Veresterung mittels Salpetersäure unter Erhaltung der Struktur und Vermeidung eines Abbaues abzudecken, sind bis jetzt nicht weiter bekannt geworden.

¹⁾ Cellulosechem. **7**, 73 [1926].

²⁾ Monatsh. Chem. **53/54**, 687 [1929].

³⁾ B. **61**, 948 [1928].

⁴⁾ B. **62**, 2538 [1929].

⁵⁾ z. B. C. F. Cross u. E. Bevan, B. **24**, 1772 [1891]; P. Kraus, Dtsch. Reichspat. 391713.

⁶⁾ Technol. u. Chem. d. Pap.- u. Cellst.-Fabr. **31**, 17 [1934].

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die mit dem Zwecke, dieses Ziel zu erreichen, angestellt wurden, und die weiter eine möglichst schonende Trennung der Holzkomponenten erstrebten. Zunächst gelangte eines der für die Cellulose-Nitrierung üblichen Gemische von Salpetersäure-Schwefelsäure auf fein gesiebtes und extrahiertes Kiefernholz zur Einwirkung. Dabei trat, wie zu erwarten war, weitgehender Abbau der Holzsubstanz ein, die zum erheblichen Teil im Nitrierungsmedium löslich wurde. Nach der Aufarbeitung blieb ein hellgelbes, krümeliges Produkt in einer Ausbeute von nur 55% der Ausgangssubstanz zurück, das 7.1% Ester-N und 8.45% Gesamt-N besaß. Eine Methoxylbestimmung verlief negativ. Da man die Differenz zwischen Ester-N und Gesamt-N, in diesem Falle 1.35%, als Nitro-Stickstoff ansprechen kann, der wiederum nur dem Lignin zuzuschreiben ist, so muß aus diesem Befund geschlossen werden, daß die Substanz ligninhaltig ist, und die Methoxylgruppen durch Einwirkung der starken Säure verseift worden sind.

Nun wurde die Schwefelsäure durch ein Gemisch von Phosphorsäure-Eisessig ersetzt. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung des Ansatzes zeigte die isolierte gelbe Substanz eine Gewichtszunahme um 5% gegenüber dem Ausgangsmaterial. Der Gesamt-N betrug 4.5%, während der Ester-N nur zu 2.64% ermittelt wurde. Der Methoxylgehalt von etwa 3% zeigte keine nennenswerte Veränderung. Eine Verdrängung des Eisessigs durch Essigsäureanhydrid brachte eine erhebliche Steigerung der Ausbeute und eine Zunahme des Ester-N auf 5.5%, der Gesamt-N war mit 8.07% ebenfalls höher. Diese beiden Versuche lassen erkennen, daß eine Veresterung der OH-Gruppen mit Salpetersäure nicht mit dem gewünschten Erfolg eingetreten war, während das Lignin, wie später gezeigt wird, eine ziemlich vollständige direkte Nitrierung erlitten hatte. Ein Abbau der Holzsubstanz zu löslichen Produkten war nur in geringem Maße eingetreten.

Bekanntlich wirkt Acetylnitrat nach A. Pictet und Khotinski⁷⁾ besonders energisch auf aliphatische Alkohole und aromatische Verbindungen ein. Dieses Reagens gelangte, in Essigsäureanhydrid gelöst, auf Holzmehl zur Einwirkung, und zwar bei einer Temperatur von 0°. Eine sichtbare Reaktion war bis auf eine Verfärbung der Holzsubstanz ins Rotbraune nicht zu erkennen. Die Gewichtszunahme des isolierten Produktes betrug etwa 6.5%, an Ester-N waren 3.4%, an Gesamt-N 5.9% aufgenommen worden. Der Methoxylgehalt war zum größten Teil erhalten geblieben, alles in allem also kein verändertes Bild gegenüber den vorhergehenden Versuchen.

Ein großer Fortschritt wurde erzielt, als jetzt ein Nitriergemisch, das nur aus Salpetersäure (*d* 1.52) und krystallisierter Phosphorsäure bestand, zur Anwendung kam. Die Gewichtszunahme der Holzsubstanz betrug 50%, der Ester-N stieg jetzt auf über 9% und der Gesamt-N auf 12%, der Methoxylwert war erhalten geblieben. Ein ebenso gutes, wenn nicht besseres Ergebnis lieferte ein anschließend ausgeführter Ansatz, bei dem Holzmehl mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid/Eisessig/Salpetersäure (*d* 1.52) bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt wurde. Die Struktur des Ausgangsmaterials blieb vollkommen erhalten, 100 g Kiefernholz lieferten bis zu 165 g eines gelben Nitrierungsproduktes, das im günstigsten Falle 10.2% Ester-N und 12.5% Gesamt-N besaß, der Methoxylgehalt war nicht vermindert. Wenn man sich die Zusammensetzung des Holzes vergegenwärtigt, so dürfte der

7) B. 40, 1163 [1907].

theoretisch mögliche Wert erreicht sein. Dieses Verfahren ist also geeignet, die Hydroxylgruppen der polymeren Kohlehydrate zu verestern und gleichzeitig das Lignin zu nitrieren. Im folgenden sind die einzelnen Ansätze tabellarisch zusammengefaßt:

Holzart	Ansatz	Gewichtsveränderung %	Gesamt-N. %	Ester-N. %	Differenz: Nitro-N. %	Methoxyl. %
Kiefer	Salpetersäure/Schwefelsäure	— 45	8.45	7.1	1.35	—
„	Salpetersäure/Phosphorsäure/Eisessig	+ 5	4.5	2.6	1.9	3.3
„	Salpetersäure/Phosphorsäure/Essigsäure-anhydrid	+ 27	8.0	5.5	2.5	3.8
Buche	Acetylnitrat in Essigsäure-anhydrid	+ 6.5	5.9	3.4	2.5	5.0
Kiefer	Salpetersäure/Phosphorsäure	+ 51	12.4	9.9	2.5	3.6
„	Salpetersäure/Essigsäureanhydrid/ Eisessig	+ 52	12.5	10.1	2.4	3.7

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die Nitrierung des Lignins leichter erfolgt als der Veresterungsvorgang, denn der Nitro-Stickstoffgehalt von 2.5% wird bereits bei Ansätzen erreicht, die nur eine unvollständige Veresterung gestatten.

Das sogenannte Nitro-Holz verbrennt mit jäher Stichflamme und verpufft bei 173°. Ist es nicht genügend stabilisiert, so tritt bald ein leichter Geruch nach Stickoxyden auf, sonst ist das Präparat unbeschränkt haltbar. Es wurde natürlich sofort das Verhalten gegenüber den verschiedensten Lösungsmitteln studiert, leider trat der angestrebte Erfolg nur in geringem Maße ein. So löst z. B. Aceton einen hellgelben Körper heraus, der in einer Ausbeute von 6% anfällt, während der Rest stark gequollen zurückbleibt und nach dem Trocknen eine sehr harte Masse bildet. Das in der Kugelmühle staubfein gemahlene Präparat quillt ebenfalls mit einigen Lösungsmitteln zu einer fast durchscheinenden Masse.

Tornesch-Lignin, das unter den gleichen Bedingungen nitriert wurde, geht zu einem weitaus größeren Teil beim Behandeln mit Aceton in Lösung. Dieses Nitrierungsprodukt löst sich auch zu einem erheblichen Prozentsatz in Methanol, während das Nitro-Holz darin so gut wie unlöslich ist.

Es muß demnach festgestellt werden, daß es weder beim methylierten, acetylierten noch beim nitrierten Holz gelingt, eine Trennung der Komponenten mittels Lösungsmitteln, die diese Stoffe in isoliert vorliegender Form aufnehmen, zu erzielen.

Nach dem Scheitern dieser Versuche wurde das Nitro-Holz mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei bald Verfärbung der Reaktionslösung eintrat und die Hälfte des Ausgangsmaterials in Lösung ging. Der zurückgebliebene Anteil stellte nach dem Waschen mit Eisessig und Wasser eine braune, noch Holzstruktur zeigende Masse dar, die 6.2% Methoxyl, etwa 10% Gesamt-N und 5.8% Ester-N besaß, das Lignin also stark angereichert hatte. Die Essigsäure-Aufnahme war nicht nennenswert. Das Filtrat lieferte nach dem Eingießen in Wasser 19 g, d. s. 40% des Ausgangsmaterials, eines braunen Produktes mit 3.4% OCH₃, 11.4% Gesamt-N und etwa 8% Ester-N. Der Rest war in Wasser löslich; er erwies sich nach der Aufarbeitung als methoxyl-frei und hatte Zuckereigenschaften, daneben ließen

sich noch einige Gramm Pyridin-nitrat nachweisen, ein Zeichen dafür, daß teilweise Abspaltung der Salpetersäure-Gruppen eingetreten war. Als nun Pyridin allein auf das Nitro-Holz in der Hitze zur Einwirkung kam, zeigte sich ein überraschendes Ergebnis: etwa 90% der Substanz gingen unter Verseifung der Estergruppen in Lösung. Den gleichen Erfolg brachte eine Behandlung mit 25-proz. Ammoniak auf dem Wasserbade, hier trat sogar vollständige Lösung der Holzsubstanz ein. Starke Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit war in beiden Fällen unvermeidlich.

Ein viel geeigneteres Mittel stellte jedoch eine 1-n. methylalkohol. Natriummethylat-Lösung dar, sie war imstande, das Nitro-Holz innerhalb weniger Stunden bei 35—40° vollständig zu verseifen und es quantitativ in wasserlösliche Produkte überzuführen. Die Methylat-Lösung wurde in 10-proz. Überschuß zum Nitro-Holz gegeben und während der Reaktion dauernd gerührt. Nach kurzer Zeit trat Braunfärbung der Substanz und Lösungsbeginn ein. Der im Reaktionsmedium unlöslich verbliebene Anteil behielt seine Struktur bei. Von ihm wurde von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen; wenn diese wasserlöslich geworden war, konnte die Verseifung als beendet angesehen werden. Nach dem Absaugen auf einer Glasfritte und Waschen mit viel Methanol verblieb ein brauner, fester Rückstand, der durchschnittlich 50% des Ausgangsmaterials ausmachte und im Mittel 12.6% Natrium und 9% Methoxyl besaß, der Wert für Ester-N lag mit 0.3% in der Höhe einer Blindbestimmung. Der Gesamt-N betrug 3%. Das Präparat wurde anschließend in 5-proz. wäßriger Lösung durch ein Ultrafeinfilter „Fein“ (Porendurchmesser <10 m μ) filtriert, wobei $\frac{1}{3}$ der Substanz als nicht ultrafiltrierbar zurückblieb. Die Analysendaten zeigten folgendes Bild: 44.2% C, 4.5% H, 4.4% N, 10.3% OCH₃ und 3.4% Na. Das Natrium ist alkoholisch oder phenolisch gebunden und nicht an eine Carboxylgruppe, denn es wird schon durch Kohlensäure abgespalten. Nach der Entfernung des Natriums zeigte das braune, pulverförmige Produkt im Mittel folgende Zusammensetzung: 46.85% C, 4.46% H, 4.6% N und 11.3% OCH₃. Bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid ging die Substanz bis auf einen geringen Rest in Lösung. Die Acetylbestimmung ergab einen Essigsäurewert von 35.5%. Auf nicht nitriertes Holz umgerechnet, betrug die Ausbeute 22.5%. Sie ist bedeutend höher als bei den Ansätzen, die mit einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid/Eisessig-Schwefelsäure ausgeführt wurden. Dieses Reagens bewirkt bekanntlich die Spaltung der Holzsubstanz in Zucker-acetate und eine Lignin-sulfonsäure, die ebenfalls teilweise als nicht ultrafiltrierbar zurückbleibt; doch scheint, nach der geringeren Menge zu urteilen, eine weitergehende Zerschlagung des Lignin-Moleküls stattzufinden als bei dem Ansatz mit Salpetersäure. Ob der vorliegende Nitrokörper ein einheitliches Derivat darstellt, oder noch Bindung an einen Zuckerrest vorliegt, kann im Augenblick nicht entschieden werden. Ein nach dem gleichen Verfahren aus Tornesch-Lignin dargestelltes und verseiftes Nitrierungsprodukt besaß mit 5.43% Nitro-N einen höheren Wert.

Zur weiteren Aufarbeitung wurde das Ultrafiltrat noch einmal durch ein Ultrafeinfilter „Feinst“ gegeben, das für Kongorot nicht mehr durchlässig ist. Auf dem Filter blieb jetzt in etwa gleicher Menge wie beim Filter „Fein“ eine braune Substanz zurück, die 33.2% C, 3.31% H, 1.8% Gesamt-N, 0.4% Ester-N, 5.1% OCH₃ und 14.3% Na besaß. Sie stellt unzweifelhaft eine Lignin-Kohlehydrat-Verbindung dar, was durch Spaltungsversuche später

bewiesen wird. Das eingedunstete Filtrat war methoxyfrei, der Gesamt-N-Gehalt von etwas über 1% lag in gleicher Höhe mit dem Ester-N-Betrag und rührte von geringen Mengen Natriumnitrat her, sonst besaß die Substanz Zuckereigenschaften.

Die Methylat-Lösung, welche den Rest des Ausgangsmaterials enthielt, wurde mit 5-n. Schwefelsäure neutralisiert, wobei nur anorganische Salze, in der Hauptsache Natriumsulfat, ausfielen; die verbliebene braune Lösung ergab einen Eindampfrückstand von 34.8 g mit 24% Na und 11.7% Ester-N, der als Natriumnitrat vorlag. Zwecks Isolierung höher molekularer Anteile kam die Substanz zur Ultrafiltration durch ein Ultrafeinfilter „Feinst“. Es zeigte sich aber, daß alles bis auf 0.2 g Rückstand filtrierbar war. Nach dem Eindunsten der Lösung wurde versucht, eine Trennung der einzelnen Bestandteile durch die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid zu erreichen. Der vom Reaktionsmedium nicht aufgenommene, mit Chloroform gewaschene Anteil bestand aus einer etwas gelblich gefärbten Krystallmasse und erwies sich als ein Gemisch von Natriumnitrat und wenig Natriumacetat. Die Pyridin-Anhydrid-Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und anschließend mit Äther ausgekocht, der aber keine Substanz aufnahm. Eine Extraktion mit Chloroform ließ nur einen geringen Rest ungelöst, der noch erheblich mit Natriumnitrat verunreinigt war, er besaß nur Ester-N. Die chloroformlösliche Fraktion wurde noch einmal in einen acetonlöslichen und einen in diesem Medium unlöslichen Körper unterteilt, deren Menge 5.5% bzw. 8% des angewandten Nitro-Holzes ausmachte. Die acetonlösliche Fraktion war frei von N und Na, besaß 32.5% Essigsäure und Spuren von Methoxyl. Die aceton-unlösliche Substanz hatte 4.5% Nitro-N bei Abwesenheit von Ester-N, 6.0% OCH_3 und 8.5% Na, der Essigsäuregehalt betrug ebenfalls über 30%. Es handelt sich bei diesem Präparat zweifelsohne um eine Verbindung des Lignins mit den Kohlehydraten des Holzes; ob eine chemische Verknüpfung oder mehr eine mechanische Vergesellschaftung der einzelnen Komponenten vorliegt, kann noch nicht entschieden werden. Zu diesem Zwecke muß noch die Verseifung der Nitro-cellulose aus Baumwolle unter den geschilderten Bedingungen studiert werden, wie überhaupt die Verseifung dieses Esters eine noch nicht erforschte Reaktion darstellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es nach dem geschilderten Verfahren möglich ist, Holz unter Erhaltung der Struktur und Vermeidung des oxydativen Abbaus in ein Nitro-Derivat überzuführen; die Hydroxylgruppen sind mit Salpetersäure verestert worden, die Ligninkomponente hat daneben noch eine direkte Nitrierung erlitten. Unter milden Bedingungen kann weiter eine Verseifung und gleichzeitige Spaltung der Holzsubstanz erfolgen, wobei vollkommene Wasserlöslichkeit eintritt. Wenn der Mechanismus dieser Reaktion auch noch nicht geklärt ist, so kann jedenfalls mit Hilfe der Methode der Ultrafiltration ein größerer Anteil als hochmolekulares Lignin-Derivat isoliert werden.

Die Frage, ob die Salpetersäure nitrierend unter Substitution eines Wasserstoffatoms (aromatischer Kern) in das Molekül eingetreten ist, oder ob Anlagerung an eine Doppelbindung unter Bildung einer Nitro- und Hydroxylgruppe erfolgt ist, kann noch nicht entschieden werden; sie soll im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Sulfonierung des Lignins diskutiert werden.

Es wäre noch hinzuzufügen, daß es nach G. Zemplén⁸⁾ auch möglich ist, Cellulose-acetat und Zucker-acetate mit $\frac{1}{20}$ der auf Natrium berechneten Menge Natriummethylat zu verseifen. Das Methylat dient als Katalysator für die Umesterung der Zucker-acetylgruppen zum Essigsäure-methylester. Im Falle des Nitro-Holzes trat dieser Effekt nicht ein. Der Ester-N blieb erhalten, Bildung von salpetersaurem Methyl wurde nicht beobachtet. Als an Stelle des Natriummethylats das Nitro-Holz mit einem Überschuß an Bariummethylat-Lösung verseift werden sollte, trat selbst beim Kochen der gewünschte Erfolg nicht ein. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Interessant ist es, daß beim Behandeln von Kiefernholzmehl mit Natriummethylat-Lösung eine Na-Aufnahme stattfindet.

Beschreibung der Versuche.

In dieser Arbeit mußte Salpetersäureester-N neben Nitrogruppen-N bestimmt werden. Für die Ester-N-Analyse wurden vier Verfahren ausprobiert und auf ihre Brauchbarkeit für die vorliegenden Substanzen geprüft. Die Methode nach Crum-Lunge im Nitrometerrohr erwies sich als die gleichzeitig schnellste und sicherste. Die anderen Bestimmungsverfahren waren entweder zu langwierig und auf besondere Fälle zugeschnitten, wie die Nitron-Fällung, oder zu ungenau, weil die notwendigen Vergleichs- und Blindbestimmungen nicht ausgeführt werden konnten, wie die Schulze-Thiemann-Methode oder das Dewardasche Verfahren. Der Gesamt-N wurde im Verbrennungsrohr nach Dumas bestimmt, und zwar im Halbmikro-Verfahren nach Berger. Die Nitrogruppen wurden aus der Differenz Gesamt-N—Ester-N errechnet.

Nitrierung von Kiefernholzmehl mit Salpetersäure-Schwefelsäure.

10 g mit Aceton extrahiertes und getrocknetes Kiefernholzmehl wurden in eine Mischung von 195 ccm konz. Schwefelsäure (d 1.84) und 92 ccm Salpetersäure (d 1.52) unter Rühren eingetragen. Die Reaktionsmasse wurde 4 Stdn. bei etwa 20° turbiniert, durch eine Glasfritte gesaugt und das braune, krümelige Produkt unter Kühlung in Eisessig eingeführt. Die schleimige Masse wurde wieder abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen, wobei sie weißlich durchscheinend wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vak. verblieb ein hellgelber Rückstand (5.5 g) von 8.45% Gesamt-N, 7.1% Ester-N, 0.0% OCH_3 .

0.0215 g Sbst.: 1.58 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1486 g Sbst.: 18.10 ccm NO (21°, 760 mm). — 0.1365 g Sbst.: 0.0008 g AgJ.

Beim Verdünnen der Nitriersäure mit viel Wasser fiel eine Gallerte aus vom Trockengewicht 1.05 g. Die noch in Lösung befindliche organische Substanz wurde nicht isoliert.

Nitrierung von Kiefernholz mit Salpetersäure-Phosphorsäure-Eisessig oder Essigsäure-anhydrid.

24 g Kiefernholzmehl wurden mit einem Gemisch von 90 ccm Phosphorsäure (d 1.88), 150 ccm Eisessig und 90 ccm Salpetersäure (d 1.52) versetzt. Anschließend wurde 6 Stdn. bei 18—20° gerührt und das gelbe Reaktionsprodukt auf einer Glasfritte scharf abgesaugt, in Wasser eingetragen und gründlich gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen 25.1 g. Das Nitrierungsprodukt besaß 4.5% Gesamt-N, 2.6% Ester-N und 3.3% OCH_3 .

0.0218 g Sbst.: 0.84 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1542 g Sbst.: 7.00 ccm NO (20°, 758 mm). — 0.2068 g Sbst.: 0.0516 g AgJ.

⁸⁾ B. 69, 1827 [1936].

Die Nitriersäure wurde in das Waschwasser eingegossen, die dabei ausgefallene gelbliche Substanz (1.8 g) wurde nicht weiter untersucht.

In abgeändertem Verfahren gelangten 20 g Kiefernholzmehl mit 70 ccm Phosphorsäure, 70 ccm Essigsäure-anhydrid und 70 ccm Salpetersäure zur Reaktion. Da die Masse sofort sehr stark zu quellen anfang, wurde durch Zusatz von 30 ccm Phosphorsäure, 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 30 ccm Salpetersäure verdünnt. Die Nitrierungsdauer betrug wieder 6 Stdn.; während dieser Zeit wurde ständig gerührt, das Reaktionsprodukt dann auf einer Glasfritte abgesaugt und erschöpfend mit destilliertem Wasser gewaschen. Die getrocknete, gelbbraune Substanz (25.3 g) hatte 8.0% Gesamt-N, 5.5% Ester-N und 3.85% OCH_3 .

0.0221 g Sbst.: 1.54 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1432 g Sbst.: 13.5 ccm NO (22°, 758 mm). — 0.1420 g Sbst.: 0.0414 g AgJ.

Beim Eingießen der Nitrierungsflüssigkeit in Wasser entstand nur ein ganz geringer Niederschlag.

Nitrierung von Buchenholzmehl mit Acetylnitrat in Essigsäure-anhydrid.

24 g Stickstoffpentoxyd wurden in 80 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, 5.5 g Buchenholzmehl hinzugefügt und unter Eiskühlung 6 Stdn. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 6.4 g eines rötlichbraunen Produktes erhalten, das 5.9% Gesamt-N, 3.4% Ester-N und 5.0% OCH_3 besaß.

0.0218 g Sbst.: 1.11 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1568 g Sbst.: 9.20 ccm NO (20°, 758 mm). — 0.2038 g Sbst.: 0.0770 g AgJ.

Die mit der Waschflüssigkeit verdünnte Nitriersäure ergab eine Ausflockung von nur 0.4 g.

Nitrierung von Kiefernholzmehl mit Salpetersäure-Phosphorsäure.

7 g Holzmehl wurden mit 100 ccm Phosphorsäure (d 1.88) und 125 ccm Salpetersäure (d 1.52) 4 Stdn. bei 20° gerührt, auf einer Glasfritte abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion behandelt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure hatte das gelbe Produkt (10.5 g) 12.4% Gesamt-N, 9.9% Ester-N und 3.6% OCH_3 .

0.0213 g Sbst.: 2.27 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1536 g Sbst.: 26.65 ccm NO (23°, 754 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.0549 g AgJ.

Beim Verdünnen der Nitriersäure mit viel Wasser entstand ein unwägbarer Niederschlag.

Nitrierung von Kiefernholzmehl mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Salpetersäure.

360 ccm Essigsäure-anhydrid, 50 ccm Eisessig und 70 ccm Salpetersäure (d 1.52) wurden unter Wasserkühlung zusammengegeben und darauf geachtet, daß die Innentemperatur 20° nicht überstieg. In dieses Reaktionsgemisch wurden 40 g Kiefernholzmehl (5.09% OCH_3) portionsweise eingetragen und anschließend 8 Stdn. bei Raumtemperatur turbiniert. Stickoxyd-Entwicklung war nicht merkbar zu beobachten. Nach Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt, zunächst mit Eisessig gewaschen, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und anschließend mit Methanol, das anfangs gelb ablief und nach dem Eindunsten (500 ccm) 0.3 g Substanz aufgenommen

hatte. Das gelbe Nitrierungsprodukt (66 g) zeigte noch vollkommen die Holzstruktur. Es besaß bis zu 12.5% Gesamt-N, 10.1% Ester-N und 3.72% Methoxyl.

0.0200 g Sbst.: 2.09 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1540 g Sbst.: 27.1 ccm NO (20°, 748 mm). — 0.2029 g Sbst.: 0.0571 g AgJ.

An der Luft entzündet, brennt das Nitro-Holz mit heller Stichflamme ab. Die Verpuffungstemperatur, welche durch Erhitzen im Ölbad bestimmt wurde, lag bei +173°. Essigsäure hatte das Präparat höchstens in Spuren aufgenommen. Beim Auskochen mit Aceton gingen insgesamt 3.8 g einer gelben Substanz in Lösung. Der Rückstand war sehr stark gequollen und wurde nach dem Trocknen außerordentlich fest und hart.

Als die Reaktionslösung mit viel Wasser verdünnt wurde, fielen etwa 0.3 g eines flockigen Niederschlags aus. Die saure wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindunsten etwa 0.25 g eines bräunlichen Verharzungsproduktes.

Acetylierung des Nitro-Holzes.

50 g des Nitrierungsproduktes wurden bei Raumtemperatur mit 420 ccm Pyridin und 300 ccm Essigsäure-anhydrid 24 Stdn. gerührt, vom Ungelösten abgesaugt, gut mit Eisessig und zum Schluß mit Wasser gewaschen; dabei blieben 25.8 g einer braunen, noch Holzstruktur zeigende Masse zurück, die 10.5% Gesamt-N, 5.8% Ester-N und 6.2% OCH₃ besaßen. Außerdem hatte das Präparat Essigsäure aufgenommen, die jedoch wegen der anwesenden Salpetersäure schwer zu bestimmen war.

0.0227 g Sbst.: 2.05 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1532 g Sbst.: 15.3 ccm NO (20°, 758 mm). — 0.1100 g Sbst.: 0.0518 g AgJ.

Das stark braun gefärbte Filtrat wurde in die 4-fache Menge Eiswasser gegossen, wobei ein braunes Pulver ausfiel, das abgenutscht und gut mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 19 g; 11.43% Gesamt-N, 7.8% Ester-N und 3.4% OCH₃.

0.0226 g Sbst.: 2.17 ccm N (16°, 762 mm). — 0.1496 g Sbst.: 20.1 ccm NO (20°, 758 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.0398 g AgJ.

Die wäßrige Lösung wurde im Vak. eingedunstet und dann erschöpfend mit Alkohol ausgekocht; dabei blieb 1 g eines braunen Pulvers ungelöst, das frei von Methoxyl und Gesamt-N war, der Ester-N betrug ebenfalls nur 0.8%.

0.1600 g Sbst.: 2.1 ccm N (20°, 758 mm).

Aus der alkohol. Lösung fielen beim Erkalten und Eindunsten noch 0.9 g einer Substanz aus, welche die gleichen Eigenschaften besaß. Der bis zum Schluß in Alkohol lösliche Anteil (4.5 g) war zum größten Teil kristallisiert und erwies sich als Pyridin-nitrat.

Als der beim Acetylieren unlöslich verbliebene Rückstand noch einmal mit 350 ccm Pyridin und 300 ccm Essigsäure-anhydrid 8 Stdn. bei 50° turbinert wurde, gingen wiederum 50% in Lösung. Der braune Rückstand besaß nach gründlichem Waschen mit Chloroform und Äther 7.9% Gesamt-N, 4.1% Ester-N und 6.9% Methoxyl.

0.0218 g Sbst.: 1.48 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1546 g Sbst.: 11.0 ccm NO (20°, 758 mm). — 0.1566 g Sbst.: 0.0845 g AgJ.

Eine weitere Anreicherung des Lignins war augenscheinlich nicht eingetreten. Die Reaktionslösung lieferte beim Aufarbeiten fast die gleichen Produkte wie oben beschrieben.

Verseifung des Nitro-Kiefernholzes.

50 g des Nitro-Holzes wurden in 650 ccm einer 0.9-n. methylalkohol. Lösung von Natriummethylat suspendiert und bei 35—40° turbiert. Die Lösung färbte sich sehr schnell braun an, und man konnte deutlich eine Abnahme des Nitro-Holzes beobachten. Von Zeit zu Zeit wurde geprüft, ob das ungelöste Material schon wasserlöslich geworden war; dies war nach 3 Stdn. der Fall. Nun wurde auf einer Glasfritte abgesaugt und mit 500 ccm absol. Methanol gewaschen. Es ist notwendig, jegliche Feuchtigkeit zu vermeiden, da die Substanz sonst schmierig und sehr schwer filtrierbar wird. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurde ein braunes Pulver (21 g) erhalten. Das Filtrat schied nach längerem Stehenlassen noch insgesamt 5.9 g einer Substanz ab, die ebenfalls mit Methanol nachgewaschen, getrocknet und mit der ersten Fraktion vereinigt wurde. Die Analysenwerte zeigten im Mittel 12.6% Na, 9.0% OCH₃, 0.3% Ester-N und 3.1% Gesamt-N.

Ultrafiltration.

22 g des Verseifungsproduktes wurden in 450 ccm Wasser gelöst und der Ultrafiltration durch ein Ultrafeinfilter „Fein“ unter ständigem Rühren und Saugen an der Pumpe solange unter mehrmaliger Zugabe von Wasser unterworfen, bis das eingedunstete Filtrat kaum noch einen Rückstand hinterließ. Die auf dem Filter zurückgebliebene Gallerte stellte, mit Methanol zur Trockne gedunstet, ein dunkelbraunes Pulver dar und wog 6.9 g. Die Analysendaten waren 44.19% C, 4.45% H, 4.55% Gesamt-N, 10.28% OCH₃ und 3.37% Na.

4.730 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 1.880 mg H₂O. — 0.0253 g Sbst.: 0.99 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1497 g Sbst.: 0.1165 g AgJ. — 0.1445 g Sbst.: 0.0168 g Na₂SO₄.

1 g des Präparates wurde in 50 ccm Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei keine Kohlensäure-Entwicklung auftrat. Es entstand ein brauner Niederschlag, der abzentrifugiert und mehrmals gut mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen kamen 0.5 g mit 7 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid bei 55° zur Acetylierung, wobei fast alles gelöst wurde. Nach dem Eindunsten im Vak. und Auskochen mit Äther blieb ein dunkelbrauner Rückstand von 0.7 g, der 35.51% Essigsäure besaß (0.1519 g Sbst. verbr. 4.5 ccm n₅-NaOH).

Das nicht acetylierte Produkt hatte nach der Entfernung des Natriums 46.85% C, 4.46% H, 4.6% Gesamt-N und 11.28% OCH₃. Der Wert für den Ester-N lag innerhalb der Fehlergrenze.

4.749 mg Sbst.: 8.155 mg CO₂, 1.890 mg H₂O. — 0.0206 g Sbst.: 0.83 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1447 g Sbst.: 0.1235 g AgJ.

Das Ultrafiltrat wurde jetzt in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, durch ein Ultrafeinfilter „Feinst“ gesaugt und ebenfalls nach mehrmaliger Zugabe von Wasser solange filtriert, bis nichts mehr durch das Filter lief. Infolge der geringen Durchlaufgeschwindigkeit des Filters dauerte dieser Prozeß 3 Wochen. Der als nicht ultrafiltrierbar verbliebene Sirup wurde unter vermindertem Druck und Zusatz von Alkohol eingedunstet: Trockengewicht 8.0 g; 33.24% C, 3.31% H, 1.8% Gesamt-N, 0.4% Ester-N, 5.1% OCH₃ und 14.3% Na.

4.470 mg Sbst.: 5.810 mg CO₂, 1.410 mg H₂O. — 0.0207 g Sbst.: 0.32 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1564 g Sbst.: 1.23 ccm NO (21°, 764 mm). — 0.2001 g Sbst.: 0.0779 g AgJ. — 0.1657 g Sbst.: 0.0732 g Na₂SO₄.

Die wäßrige Lösung, welche den ultrafiltrierbaren Anteil enthielt, wurde im Vak. zur Trockne gedunstet und ergab einen hellgelben Lösungsrückstand von 6.2 g, der noch einige Prozent Natriumnitrat enthielt. Die Substanz war methoxyfrei, der Ester-N (NaNO_3) entsprach mit 1% praktisch dem Gesamt-N. Der Natriumgehalt betrug 23%. Fehlingsche Lösung wurde stark reduziert.

0.1558 g Sbst.: 2.63 ccm NO (20°, 762 mm). — 0.1615 g Sbst.: 0.1157 g Na_2SO_4 .

Die Methylat-Lösung wurde zwecks Isolierung der restlichen Reaktionsprodukte mit 5-n. Schwefelsäure bis zum Neutralpunkt versetzt; dabei fiel ein gelbliches Salz aus, das mit 100 ccm Methanol gewaschen wurde. Es erwies sich als Natriumsulfat. Nach dem Eindunsten des Methanols und Auffüllen mit Wasser auf 700 ccm wurde das Filtrat durch ein Ultrafeinfilter „Feinst“ gesaugt, an Rückstand blieben nur 0.2 g auf der Nutsche. Die wäßrige Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen unter vermindertem Druck 34.8 g eines gelblichen Produktes (24.2% Na, 11.7% Ester-N).

26 g dieser Substanz wurden mit 70 ccm Pyridin und 50 ccm Essigsäureanhydrid 8 Stdn. unter ständigem Rühren bei 55° acetyliert, wobei teilweise Lösung eintrat. Nach dem Absaugen auf der Glasfritte wurde der ungelöste Anteil gut mit heißem Chloroform und Äther gewaschen; er war dann ziemlich weiß geworden, wog 22 g und erwies sich als Natriumnitrat, das mit etwas Natriumacetat verunreinigt war. Die Pyridin-Anhydrid-Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 50° eingedunstet und anschließend mit 500 ccm Äther gekocht, der aber nur 0.1 g Substanz aufnahm. Die dann erfolgende 2-malige Extraktion mit je 200 ccm Chloroform in der Siedehitze ließ nur wenig ungelöste Substanz zurück, die dunkelbraun gefärbt und z. Tl. noch mit Resten von Natriumnitrat verunreinigt war. Der chloroformlösliche Anteil wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels erschöpfend mit Aceton (200 ccm) behandelt. Als Rückstand verblieben 2.1 g eines erst nach längerem Trocknen festwerdenden Sirups von 4.57% Gesamt-N, 0.0% Ester-N, 6% OCH_3 und 8.55% Na.

0.0208 g Sbst.: 0.82 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1526 g Sbst.: 0.0697 g AgJ. — 0.1511 g Sbst.: 0.0399 g Na_2SO_4 .

Die acetonlösliche Fraktion wog 2.9 g, stellte einen gelben Sirup dar, besaß weder N noch Na und OCH_3 nur in Spuren. An Essigsäure wurden 32.49% gefunden (0.1520 g Sbst. verbr. 4.9 ccm $n/5$ -NaOH).

Umsetzungsversuche mit einer zur Verseifung nicht ausreichenden Menge Natriummethylat.

5 g Nitro-Holz wurden mit 125 ccm Methanol und 1 ccm $n/1$ -Natriummethylat-Lösung 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, 1 ccm Methylat-Lösung hinzugefügt, 5 Stdn. weiter erhitzt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen, wobei das Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde. Der Gehalt an Ester-N betrug nach wie vor 10.2%. 0.1566 g Sbst.: 27.2 ccm NO (20°, 764 mm).

Als 7 g Kiefernholzmehl mit 100 ccm einer 1-n. methylalkohol. Natriummethylat-Lösung 4 Stdn. bei 40° behandelt wurden, zeigte das Holz nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen eine Gewichtszunahme auf 9.1 g. Das Natrium in der Methylat-Lösung konnte nur zu 80% zurücktitriert werden.

Verseifung mit Bariummethylat.

15 g Nitro-Holz wurden mit 120 ccm 1.7-n. methylalkohol. Bariummethylat-Lösung 4 Stdn. am Rückflußkühler unter Abschluß der Luftkohlen-säure gekocht, zentrifugiert und mit Methanol gewaschen, wobei ein Rückstand von 15.9 g verblieb, der noch kurz mit 5-proz. Essigsäure gewaschen wurde und dann auf knapp 14 g abnahm. Verlust an Ester-N war nur zu 0.2% eingetreten.

0.1506 g Sbst.: 25.7 ccm NO (20°, 764 mm), das sind 10.0% Ester-N.

255. Hermann Frieze und Hanni Glassner: Die Darstellung und Sulfonierung des Lignins aus Buchenholz (VIII. Mitteil. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Vor kurzem wurde gezeigt, daß es möglich ist, Roggenstroh und Fichtenholz¹⁾ durch den Abbau mit Schwefelsäure/Essigsäure-anhydrid/Eisessig in die Komponenten zu spalten. Die Polysaccharide werden zu einfachen Zuckeracetaten hydrolysiert, das Lignin wird sulfoniert und mit Hilfe der Ultrafiltration in einen höher molekularen und einen ultrafiltrierbaren Anteil getrennt, deren Analysendaten hinlänglich übereinstimmen.

Die Reaktion wurde jetzt auch auf Rotbuchenholz ausgedehnt, dessen Ligningehalt nach R. S. Hilpert²⁾ durch empfindliche Kohlenhydrate des Holzes vorgetauscht sein soll. Zur Verwendung kam ein Reaktionsgemisch, das 5.5 Vol.-% Schwefelsäure enthielt. Der Versuch, in ähnlicher Weise ausgeführt wie früher beschrieben, lieferte einen ungelösten Anteil von rotbrauner Farbe in einer Ausbeute von 8% des angewandten Buchenholzes. Er besaß 48.85% C, 5.0% H, 3.48% S, 6.7% OCH₃ und 15% Essigsäure, die aber nicht den Endwert darstellen. Infolge des geringeren Schwefelsäuregehalts des Ansatzes war die Menge des Rückstandes größer als beim Fichtenholz. Eine Nachhydrolyse mit 10-proz. Schwefelsäure spaltete das Präparat in einen Kohlenhydrat-Anteil, der als ätherlösliches Acetat isoliert wurde, und einen sulfonierten Lignin-Anteil.

Die saure Reaktionslösung wurde wie üblich mit Wasser und Chloroform in zwei Fraktionen getrennt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Eindunsten einen hellgelben Sirup, der bald durchkrystallisierte und frei von Methoxyl und Schwefel war. Nach der Umrechnung auf freies Kohlenhydrat betrug die Ausbeute 54% des Ausgangsmaterials.

Die saure wäßrige Lösung lieferte nach dem Entfernen der flüchtigen Säuren, Neutralisieren mit überschüss. Bariumcarbonat, Auskochen des Salzkuchens mit viel Wasser und Eindunsten unter vermindertem Druck einen Rückstand, der zunächst mit absol., dann mit 80-proz. Methanol ausgekocht wurde. Beide Extraktionen lieferten nach der weiteren Aufarbeitung insgesamt noch 7% freie Zucker. Auch nun trat wieder eine gleichzeitig in Chloroform und Wasser lösliche Fraktion auf, wie beim Roggenstroh beschrieben; sie machte 11% des angewandten Holzes aus. Die Spaltung in Lignin und Zuckerkomponente verlief schwieriger als dort beschrieben.

¹⁾ H. Frieze, B. **70**, 1059 [1937].

²⁾ B. **68**, 380 [1935].