

149. Richard Siegfried Hilpert und Werner Hansi: Über den Abbau von verschiedenen Holzarten und Stroh durch Alkali und Kupferoxydammoniak.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 21. März 1938.)

In mehreren Mitteilungen¹⁾ haben wir bereits über Versuche berichtet, bei denen wir Fichtenholz durch Anwendung von hochkonzentriertem Ätznatron ohne starkes Erhitzen abgebaut haben. Es hat sich gezeigt, daß die Menge der in Lösung gehenden Bestandteile nur von der Konzentration des angewandten Alkalis abhängt, und daß es bei genügender Steigerung der Alkalikonzentration gelingt, das Holz bis auf einen Rückstand von 8 bis 10% in Lösung zu bringen. Wir haben bereits bemerkt, daß damit die sog. Holzgummis, welche durch Behandlung des Holzes mit verdünnten Alkalien in Lösung gebracht werden, nur als zufällige Reaktionsprodukte gekennzeichnet sind und nicht als charakterisierte Bestandteile der Hölzer, als die man sie heute noch allgemein betrachtet; denn die Menge der gelösten Substanzen hängt ausschließlich von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Dasselbe gilt aber auch für die Hemicellulosen und die Holzcellulose selbst, die sich bei diesen Lösungsvorgängen niemals als charakterisierte Bestandteile oder Verbindungen abzeichnen. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Folgerungen festzustellen, haben wir die gleiche Reaktion auf eine Reihe anderer Hölzer und auf Stroh übertragen.

Zunächst berichten wir über das Holz der der Fichte nahestehenden weißen Zypresse. Während die Elementarzusammensetzung annähernd gleich ist, besteht ein Unterschied in der Methoxylzahl beider Hölzer, die bei der Zypresse 6% gegenüber 5% beim Fichtenholz beträgt. Die Reaktion mit Alkali wurde unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Mengen und Zusammensetzung sind in Tafel 1 angegeben.

Tafel 1.

	CS ₂	Rückst.- Menge in %	% aus- gefällt	% OCH ₃	% C	% H
Zypresse	mit	24	—	3.55	49.12	6.36
	„	—	52	6.16	50.78	5.94
Stroh	ohne	20	—	0.88	45.13	6.30
	mit	16	—	0.85	41.15	6.42
	ohne	—	32	3.26	47.97	5.92
	mit	—	50	3.43	47.77	5.82
Erle	mit	16	—	4.08	47.42	6.16
	„	—	46	5.27	49.50	5.90
Rotbuche	ohne	36	—	2.31	45.27	6.11
	mit	8	—	3.46	—	—
	ohne	—	34	3.86	48.41	6.02
	mit	—	60	4.12	48.22	6.19

Danach hat der Rückstand eine niedrigere Methoxylzahl und auch einen geringeren Kohlenstoffgehalt als die mit Säuren aus der alkalischen Lösung

¹⁾ B. 70, 113, 514, 2209 [1937].

ausgefällte Substanz. Es ist noch nicht möglich, zu entscheiden, ob das Holz aus verschiedenen Teilen besteht oder ob während der Reaktion eine starke chemische Veränderung vor sich gegangen ist. Daß Methoxygruppen unter den angewandten Bedingungen nicht abgespalten werden, ergab der Versuch mit einer aus Fichtenholz durch Alkali und Fällen mit Säuren in analoger Weise erhaltenen Substanz, welche ein zweites Mal genau in der gleichen Weise behandelt wurde. Sie konnte hierbei in fast gleicher Menge und mit der gleichen Methoxylzahl wieder zurückerhalten werden. Es ist also wahrscheinlich, daß ein Teil besonders hochmethylierter Substanzen in Lösung geblieben ist.

Bei der Übertragung der Versuche auf Stroh ergab sich ein völlig anderes Bild (vergl. Tafel 1).

Wir haben die Versuche zum Vergleich mit und ohne Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Zunächst fällt der außerordentlich starke Einfluß auf, den die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Er macht sich nicht nur in einer Verringerung des Rückstandes bemerkbar, sondern auch in einer Vermehrung der Ausscheidung, wenn die alkalische Lösung mit Säuren versetzt wird. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist in beiden Fällen gleich. Sie entspricht etwa der eines Strohes, das bei gemäßiger Temperatur mit Alkali behandelt wird²⁾. Man kann also annehmen, daß sich zunächst dieses Reaktionsprodukt bildet, das dann von dem konzentrierten Alkali gelöst und aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgefällt wird. Dagegen sind die Rückstände in beiden Fällen verschieden. Bei Arbeiten ohne Schwefelkohlenstoff entspricht die nicht in Lösung gegangene Substanz einer Hydratationsstufe, welche zwischen Cellulose und einem Celluloseanhydrid liegt. Arbeitet man dagegen unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, so hinterbleibt eine Substanz, deren Zusammensetzung etwa zwischen der einer Mono- und einer Bihexose liegt. Das ist zunächst überraschend, wir werden aber im Verlauf dieser Untersuchung noch mehrere derartige Fälle antreffen.

Das Holz der Rotbuche wird durch Alkali und Schwefelkohlenstoff fast ganz in Lösung gebracht, während beim Arbeiten mit Ätznatron allein 36% in stark hydrolysiertem Zustand zurückbleiben. Dagegen sind die aus den Lösungen mit Säuren abgeschiedenen Substanzen ebenso wie bei Stroh gleich zusammengesetzt. Sie sind gegenüber dem Zustand im Holz nur wenig hydrolysiert und unterscheiden sich von ihm durch eine kleinere Methoxylzahl.

Das Holz der Erle, das wir dann noch untersucht haben, verhält sich wieder anders als das der Rotbuche. Es wird bei der Reaktion noch weniger hydrolysiert und verliert auch sowohl im Rückstand wie in der Ausfällung weniger Methoxyl. Wir haben oben schon bemerkt, daß eine Aufspaltung der Methoxygruppen sehr wahrscheinlich nicht stattfindet, und daß demgemäß eine verhältnismäßig methoxylreiche Substanz in Lösung geblieben sein muß. Nimmt man an, daß die Ligninbildung besonders auf die methoxylhaltigen Anteile zurückzuführen ist, so müßte diese Lösung ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial bilden, um nun Lignin unabhängig von der „Biostruktur“ des Holzes darzustellen. Dahingehende Versuche sind uns beim Fichtenholz früher mißlungen. Bei der Einwirkung von Säuren in der Konzentration, wie sie bei Anwendung auf Holz zu Lignin führen, entstanden

²⁾ B. 68, 1575 [1935].

immer Produkte, die in heißem Wasser löslich waren, also nicht die Eigenschaften des Fichtenholz-Lignins besaßen. Bei Stroh haben wir den analogen Versuch durchgeführt, mit der Abänderung, daß wir diesmal nach der Einwirkung von 72-proz. Schwefelsäure und bei der darauf folgenden Verdünnung eine Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden. Es gelang uns so, solche Mengen einer flockigen braunen Substanz zu isolieren, daß die Methoxylbestimmung und die Elementaranalyse gemacht werden konnten. Diese Substanz weicht in ihrer Zusammensetzung vollständig vom Strohlignin ab, sie enthält 11.38% Methoxyl und 50% Kohlenstoff, hat also nicht die geringste Ähnlichkeit mit Strohlignin, das über 14% OCH_3 und über 60% Kohlenstoff enthält. Es handelt sich also in beiden Fällen um Reaktionsprodukte, deren Zusammensetzung von Versuchsbedingungen weitgehend abhängt.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir nun einen Teil der oben beschriebenen Reaktionsprodukte mit Schweizers Reagens behandelt (Tafeln 2 und 3).

Behandlung der Reaktionsprodukte mit Schweizers Reagens.

Tafel 2.

a) aus alkal. Lösung ausgefällte Produkte.

	% wieder ausgefällt	% OCH_3	% C	% H	% N
Fichte.....	75	5.76	48.06	5.91	1.64
Stroh.....	70	2.86	46.26	5.91	0.87
Rotbuche.....	80	3.02	41.83	6.19	1.25
Erle.....	80	4.38	39.9	5.80	3.59

Tafel 3.

b) Rückstände, die nicht in Alkali gelöst wurden.

	nicht in Schw. Reag. gelöst % Rückstand	OCH_3 %	C %	H %	% wieder ausgef.	OCH_3 %	C %	H %	N %
Stroh....	4	2.03	—	—	80	0.85	43.78	6.09	Spuren
Rotbuche	40	4.10	44.65	6.39	55	1.28	41.81	6.45	Spuren
Erle.....	25	—	50.74	6.29	68	1.16	42.00	6.28	0.65

Wie vor einiger Zeit hier festgestellt wurde³⁾, ist Kupferoxydammoniak durchaus nicht das harmlose Lösungsmittel für Cellulose und Polyosen, wie man dies früher angenommen hat und zum Teil noch jetzt annimmt⁴⁾. Es bilden sich vielmehr stickstoffhaltige Verbindungen, welche bei der Behandlung mit Säuren zu den ebenfalls stickstoffhaltigen „Cuproxam-Ligninen“ führen. Die Stickstoff-Aufnahme ist im allgemeinen umso größer, je höher der Kohlenstoff-Gehalt des Reaktionsmaterials ist.

³⁾ B. 70, 413 [1937].

⁴⁾ Vergl. H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, B. 70, 2502 [1937].

Ganz analog verhielten sich nun auch die oben beschriebenen Reaktionsprodukte von Holz und Stroh mit Alkali und Schwefelkohlenstoff, wenn sie mit Schweizers Reagens behandelt werden. Die aus den alkalischen Lösungen gefällten Produkte lösen sich fast ohne Rückstand in Kupferoxydammoniak und lassen sich auch bis auf 20—30% wieder ausfällen. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge schwankt innerhalb weiter Grenzen. In die Tafel haben wir auch das Ergebnis der Versuche aufgenommen, welche mit den aus Fichtenholz gewonnenen Reaktionsprodukten ausgeführt wurden. Es zeigt sich zunächst, daß die ausgefallten Produkte von Schweizers Reagens bis auf geringe Spuren aufgenommen und durch verd. Schwefelsäure zum größten Teil wieder abgeschieden werden. Die Stickstoff-Aufnahme schwankt von 0.87% beim Stroh bis zu dem relativ hohen Wert von 3.59% bei Erlenholz. Auch die Kohlenstoff-Zahlen sind zum Teil außerordentlich verschieden. Dem ursprünglichen Holz am nächsten steht das Reaktionsprodukt aus Fichtenholz, während beim Rotbuchenholz eine Substanz erhalten wurde, deren Kohlenstoff-Gehalt zwischen den Stufen der Mono- und Bihexosen liegt. Das Reaktionsprodukt aus Erle hat augenscheinlich stärkere chemische Veränderungen erlitten, und es ist vorläufig unmöglich, über die Konstitution der Verbindung irgend etwas auszusagen. Auch die bei der Xanthogenierung hinterbliebenen Rückstände werden von Schweizers Reagens zum Teil gelöst und im hydratisierten Zustand wieder abgeschieden, ohne dabei wesentliche Mengen an Stickstoff aufzunehmen.

Hier liegen also wiederum Beispiele von Verbindungen vor, die zweifellos Cellulose-Charakter haben und trotzdem die Elementarzusammensetzung der Oligosaccharide besitzen. Wir werden in der nächsten Zeit noch über weitere derartige Verbindungen berichten und dann auch die Frage ihrer chemischen Konstitution erörtern.

Aus den oben beschriebenen Versuchen ergibt sich vor allem das eine, daß Produkte mit der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ kaum auftreten. Annähernd die Zusammensetzung der Cellulose hatte nur ein Reaktionsprodukt aus Rotbuchenholz, das in Schweizers Reagens nicht löslich war, und gerade dieser Substanz fehlte also damit eine der wesentlichen Eigenschaften, welche der Cellulose zugeschrieben werden. Es besteht also kein Grund zu der Annahme, daß Cellulose mit ihren typischen chemischen Eigenschaften in den Hölzern überhaupt vorhanden ist. Ferner zeigt sich, daß zwischen dem Holz der Fichte, den Laubhölzern und dem Stroh weitgehende chemische Unterschiede bestehen. Die Zellwände der verschiedenen Pflanzenarten sind augenscheinlich auch in Einzelheiten der Konstitution differenziert, so daß die in der Literatur als Cellulose und Hemicellulosen bezeichneten Bestandteile bzw. Reaktionsprodukte unter sich ganz verschieden sein können.

Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen verwandten Holzarten wurden in einer Kreuzschlagmühle auf äußerste Feinheit gebracht und mit Alkohol/Benzol und Wasser erschöpfend extrahiert. Das Roggenstroh wurde nach der Mahlung ohne weitere Vorbereitung verwandt. Die Umsetzung mit Ätznatron erfolgte entspr. den früher gegebenen Vorschriften: 15 g gepulvertes NaOH auf rund 5 g Substanz, welche durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt wurden, bis eine Gewichtszunahme von 15 g erfolgt war. Danach blieb das Reaktionsgemisch 12—15 Stdn. stehen, worauf es weiterverarbeitet wurde.

Die aus den alkalischen Lösungen nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure abgetrennten Produkte sahen in allen Fällen gleich aus, als Flocken in der Flüssigkeit gelblich weiß und nach dem Trocknen bräunlich. Zur Analyse wurde in allen Fällen im Hochvakuum bei 60—70° bis zur Konstanz getrocknet.

Im einzelnen berichten wir noch über folgende Versuche:

1) Doppelte Behandlung eines Fichtenholzes mit Alkali-Schwefelkohlenstoff: Eine Probe Fichtenholz wurde, wie oben beschrieben, mit Alkali und Schwefelkohlenstoff in Lösung gebracht und aus dieser nach dem Verdünnen wieder abgeschieden. Der Niederschlag hatte nach dem Trocknen 5.7% OCH_3 . 5 g dieses Niederschlages wurden mit 15 g feingepulvertem NaOH unter Hinzufügung von 3 ccm CS_2 mit Wasserdampf erwärmt, bis die Gewichtszunahme 15 g betrug. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde mit 150 ccm Wasser versetzt, worauf der Rückstand abzentrifugiert wurde. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure schieden sich gelbliche Flocken ab, die neutral zentrifugiert und zunächst im Trockenschrank bei 80° und dann im Vak. bei 100° getrocknet wurden.

Menge des Rückstandes 0.6 g = 12% des angewandten Zwischenproduktes, OCH_3 2.1%. Fällung 3.6 g = 72%, OCH_3 6.44%.

2) 15 g feingepulvertes Stroh wurden in 2 Ansätzen mit gepulvertem Ätznatron und Wasserdampf in der beschriebenen Weise behandelt, die Lösung nach dem Verdünnen durch Zentrifugieren abgetrennt und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abzentrifugieren des Niederschlages wurde die Lösung zur Trockne gedampft. Die gesamte Menge des Rückstandes (87 g) wurde in 150 ccm 72-proz. Schwefelsäure in der Kälte eingetragen und 48 Stdn. aufbewahrt. Hierbei trat Dunkelfärbung ein, und nach dem Verdünnen mit Wasser fiel eine grauschwarze Substanz aus, welche beim Auswaschen mit Wasser zum Teil wieder in Lösung ging. Es wurden schließlich 0.45 g isoliert, welche von der Behandlung mit Alkali in Glas noch erhebliche Mengen Kieselsäure enthielten, die bei der Berechnung der Analysendaten berücksichtigt wurden.

4.500 mg Sbst.: 4.295 mg CO_2 , 1.200 mg H_2O , 2.212 mg Rückstand (SiO_2). Gef. C 51.26, H 5.88.

OCH_3 -Bestimmung nach Viehböck und Schwappach.

0.0159 g Sbst. Verbr. 3.5 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Gef. 11.38%.

3) Versuche mit Schweizer's Reagens: Verwandt wurde jedesmal 1 g Substanz, welche mit 50 ccm Schweizer's Reagens (Schwalbe-Sieber, Chemische Betriebskontrolle, Berlin 1931, S. 426) 4 Tage unter häufigem Umschütteln im Dunkeln aufbewahrt wurde. Dann wurde abzentrifugiert, der Rückstand mit Wasser und dann mit ganz verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen. Die ammoniakalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich die Reaktionsprodukte als bräunliche Flocken abschieden, die nach dem Trocknen dunkelbraun wurden.

Bei der Analyse wurde besonders bei den Produkten, die mehr Wasser enthielten, als der Stufe der Cellulose entspricht, große Aufmerksamkeit der Trocknung zugewandt. Sie erfolgte hier bei 80° im Hochvakuum bis zur Konstanz. Der Stickstoff wurde in allen Fällen nach Dumas (Mikro-Methode) bestimmt.