

Konstitution der Stärke wieder²¹⁾. Über den genauen Bau des Stärkemoleküls können erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben, denn die Verzweigungsmöglichkeiten der Ketten sind natürlich sehr mannigfaltig²²⁾.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit greift auch *Haworth* den Gedanken auf, daß die Makromoleküle der Stärke und des Glykogens Verzweigungen aufweisen. Damit gibt er seine früheren Auffassungen, daß die Kolloidteilchen dieser Polysaccharide Molekülaggregate seien, auf und schließt sich unseren Ergebnissen an. Allerdings finden sich auch in den neueren *Haworth*-schen Arbeiten keine Versuche, die eine klare Entscheidung der Frage erlauben, ob die Kolloidteilchen von Stärke und Glykogen makromolekular oder micellar gebaut sind. Eine solche Entscheidung läßt sich auf Grund der oben angeführten polymeranalogen Umsetzungen treffen.

Daß hier bei der Stärke wie bei allen anderen hochpolymeren Körpern von uns ganz besonderer Wert auf die Entscheidung der Frage gelegt wird, ob die Kolloidteilchen Makromoleküle oder Micellen sind, liegt daran, daß erst nach Erledigung dieser Vorfrage sich die Größe und Gestalt der Makromoleküle bestimmen läßt. Für die Beurteilung der physikalischen Eigenschaften der Hochmolekularen ist die Kenntnis dieser Größen von großer Wichtigkeit; denn bei den Hochmolekularen hängen — wie bei den niedermolekularen Stoffen — die chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Bau und der Größe der Moleküle ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

170. Richard Siegfried Hilpert und Georg Hechler: Über den Abbau von Stroh und Rotbuchenholz durch Natriumhypochlorit.

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

(Eingegangen am 20. April 1938.)

Bei der Darstellung der Natronzellstoffe wird Holz oder Stroh mit verdünnter Ätznatronlösung auf 140—170° erhitzt, wobei sie in gelbgrau gefärbte Fasern zerfallen. Zur Herstellung einer weißen Faser muß noch ein Oxydationsprozeß folgen. Im technischen Sprachgebrauch bezeichnet man die Kochung als Aufschluß und die Oxydation als Bleichung, womit angedeutet wird, daß der Oxydation eine sekundäre Rolle zufällt. Tatsächlich handelt es sich um zwei Abbaureaktionen, die eine durchaus selbständige Bedeutung haben. Nach der Oxydation läßt sich wieder ein Teil des Reaktionsproduktes durch Alkali in Lösung bringen. Man macht hiervon technischen Gebrauch, indem man zur Erzielung einer möglichst hohen Zahl

²¹⁾ K. Hess (vergl. B. 71, 820 [1938]) meint, daß die von uns aufgestellte Formel der Stärke der von ihm früher diskutierten Formel für Cellulose (Ztschr. Elektrochem. 26, 38 [1920]) ähnlich sei. Ein Vergleich der Formeln zeigt aber doch die großen Unterschiede, da nach der Hessschen Formulierung alle Hydroxyl-Gruppen eines Glucoserestes durch Glucosen substituiert sein sollen in Analogie zu den Gerbstoffen. Diese rein spekulative Kammformel hat sich sofort als unhaltbar erwiesen (vergl. K. Freudenberg, B. 54, 770 [1921]).

²²⁾ Auf eine verzweigte Struktur deuten auch die Versuche von K. Myrbäck (Svensk kem. Tidskr. 49, 216 [1937]; 50, 27 [1938]), der aus enzymatisch abgebauten Stärken ein Trisaccharid isoliert, in dem die Glucosereste nicht maltoseähnlich verknüpft sind.

für α -Cellulose auf die Bleichung eine Behandlung mit Natronlauge folgen läßt. Es handelt sich also um eine Reihe aufeinanderfolgender Abbaureaktionen, deren Ausführung und Intensität variiert werden kann. So wird bei den Verfahren von Pomilio und de Vains¹⁾ die erste Reaktionsphase durch Anwendung verdünnter Natronlauge und tieferer Temperatur weitgehend eingeschränkt, so daß der Oxydation die wichtigere Rolle zufällt. Sie wird bei beiden Verfahren mit Chlor vorgenommen, worauf noch eine alkalische Nachbehandlung folgt. Im Prinzip sind beide Verfahren also Ausführungsformen der Reaktionsfolge Alkali—Oxydation—Alkali. Bei Anwendung von Chlor kann die primäre Behandlung mit Natronlauge nicht weggelassen werden, da die unbehandelte Zellwand durch Chlor nur sehr schwer angegriffen wird. Man kann daraus schließen, daß die mit Chlor rasch reagierenden Bestandteile durch die Behandlung mit Alkali erst gebildet werden.

Bisher ist noch nicht bekannt, ob Verschiedenheiten in der Ausführung der Vorbehandlung auch Einfluß auf die Zusammensetzung des Endproduktes haben. Wir berichten hier über Versuche, bei denen die Vorbehandlung mit Alkali bei verhältnismäßig tiefer Temperatur, aber höherer Konzentration der Lauge erfolgt ist. Über die Einwirkung auf Stroh bei tieferer Temperatur haben wir schon früher berichtet²⁾. Sie verläuft völlig anders als bei der eigentlichen Kochung, die etwa bei 120° beginnt. Bei tieferen Temperaturen geht um so mehr in Lösung, je konzentriertere Natronlauge angewandt wird. Der Rückstand hat, wenn man nicht über 40-proz. Lauge hinausgeht, etwa die Zusammensetzung $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ mit 3% OCH_3 . Dieses Reaktionsprodukt wurde nun oxydiert, wozu eine schwach alkalische Natriumhypochlorit-Lösung in solchen Mengen angewandt wurde; daß nach Beendigung der Reaktion noch Hypochlorit vorhanden war. Hierauf folgte noch die Behandlung mit 16-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad, wobei noch etwa 30% der angewandten Menge an Stroh zurückblieben. Die Elementarzusammensetzung des entstandenen Produktes ist in Tafel 1 aufgeführt.

Tafel 1.

Stroh	% C im Mittel	% H im Mittel	% OCH_3 im Mittel	% Lignin	% Pentosan
Vorbehandelt mit 35-proz. NaOH.					
Nach der 1. Reaktionsfolge ...	42.00	6.41	0.7	2.11	2.50
Nach der 2. Oxydation mit NaOCl	41.80	6.50	0.5	—	0.9
Nach Behandlung mit 16-proz. NaOH	41.70	6.60	0.5	—	—
Vorbehandelt mit 10-proz. NaOH.					
Nach der 1. Reaktionsfolge....	41.56	6.45	1.0	0.9	1.80
Nach der 2. Oxydation und Behandlung mit 10-proz. NaOH.	41.57	6.54	0.42	—	1.90
Monohexose	40.0	6.67	—	—	—
Biose	42.10	6.44	—	—	—
Triose	42.90	6.35	—	—	—

¹⁾ vergl. Müller, Papierfabrikat. I, S. 119 (Biberach 1926).

²⁾ Hilpert u. Peters, B. 68, 1575 [1935]; Hilpert u. Wolter, Angew. Chem. 49, 234 [1936].

Zum Vergleich sind auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der Mono-Di- und -Trisaccharide mit angeführt. Es ergibt sich also die überraschende Tatsache, daß auf diesem Wege eine „Cellulose“ erhalten wurde, deren Zusammensetzung etwa der eines Disaccharids entspricht. Es handelt sich um einen ganz ähnlichen Stoff, wie wir ihn bei der Behandlung von Stroh mit ganz starkem Alkali bereits erhalten haben.

Als wir auf das Reaktionsprodukt nochmals Hypochlorit einwirken ließen, schien zunächst keine Veränderung einzutreten. Sowohl Menge wie Elementarzusammensetzung blieben gleich. Die chemische Änderung zeigte sich erst bei der Behandlung mit Alkali, durch welche die Hälfte gelöst wurde. Es kann noch nichts darüber ausgesagt werden, ob die Bildung des alkalilöslichen Anteiles schon bei der Oxydation oder erst durch die Einwirkung des Alkalis erfolgt.

Eine charakteristische Eigenschaft des Oxydationsproduktes ist seine Empfindlichkeit gegen Erhitzen. Es bräunt sich bereits oberhalb 100°, wobei gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt steigt, ohne damit allerdings über den Rahmen der Oligosaccharide hinauszugehen. Die Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen verschwindet bei der Behandlung mit Natronlauge sofort.

Die bei den einzelnen Reaktionsphasen entstehenden Stoffe sollen noch genauer untersucht werden. Bisher haben wir festgestellt, daß die Zahlen für Lignin und Pentosan sehr niedrig sind, und daß das Methoxyl 0.5—1% gegenüber 4% im Stroh beträgt. Durch mehrfache Wiederholung der Oxydation und Natronlaugebehandlung wurde die Zusammensetzung nicht mehr geändert.

Völlig anders als Stroh verhielt sich das Holz der Rotbuche, das wir in analoger Weise bearbeitet haben. Wenn auch die Elementarzusammensetzung des Reaktionsproduktes noch der einer Triose entsprach, so war die Methoxylzahl mit 5% nur wenig kleiner als die des Holzes, die etwa 6% beträgt. Auffallend hoch war auch die Ligninausbeute von 14%, während die Pentosen von 24% im Holz auf 4% zurückgingen. Aus den Zahlen geht klar hervor, daß dieses Lignin nur ein Reaktionsprodukt und kein Bestandteil sein kann, denn 14% eines Bestandteils mit 66% Kohlenstoff können in einer Substanz, die 43% Kohlenstoff enthält und sonst nur aus Kohlehydraten besteht, nicht vorhanden sein. Daß es sich um ein normales Lignin handelt, zeigen die 18% Methoxyl, die man bei Ligninpräparaten aus Rotbuchenholz häufig findet. Aus den Eigenschaften der eben beschriebenen Buchenholz-Cellulose kann man folgern, daß das Methoxyl z. Tl. an Hexosen gebunden ist, welche zudem die Eigenschaft besitzen, durch Säuren zu verharzen.

Es erhebt sich nun die schwierige Frage, welche Konstitutionen man den Präparaten zuschreiben soll, welche die gleiche Elementarzusammensetzung wie Biosen und Triosen besitzen und nach ihren sonstigen Eigenschaften hochpolymere Verbindungen nach der Art der Cellulose sind. Die ganze Gruppe der Kohlehydrate bietet die Schwierigkeit, daß durch die Analyse nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob anhaftendes oder gebundenes Wasser vorliegt. Bei empfindlichen Substanzen, wie sie oben beschrieben sind und auch in der Natur häufig vorkommen, wird das Ende der Trocknung sich mit der beginnenden Zersetzung häufig überschneiden. Wir nehmen aber sicher an, daß wir nur chemisch gebundenes Wasser bestimmt haben.

Will man in den von uns beschriebenen Reaktionsprodukten lange Ketten von Kohlehydraten annehmen, welche durch Austritt von Wasser zwischen je 2 Kohlehydratresten entstanden sind, so muß man, um der Elementarzusammensetzung gerecht zu werden, die weitere Annahme machen, daß noch Wasser durch Nebervalenzen gebunden ist. Einen gewissen Hinweis gibt das Verhalten gegen Schweizers Reagens, von welchem das Reaktionsprodukt aus Stroh z. Tl. aufgenommen wird, und zwar unter Bildung einer sehr stark viscosen Lösung, aus der sich die gelöste Substanz mit Säuren wieder ausfällen läßt. Weder der Rückstand noch die Fällung zeigt eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung. Es ist nicht wahrscheinlich, daß ein Hydrat, in dem Wasser durch Nebervalenz gebunden ist, durch Schweizers Reagens hindurchgeht, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Doch soll die Diskussion dieser Frage zurückgestellt werden, bis weiteres Versuchsmaterial vorliegt. Dagegen besteht eine Schlußfolgerung zu Recht, die wir früher aus anderen Beobachtungen schon gezogen haben, daß die aus Stroh und Holz als Cellulose isolierten Substanzen nur Reaktionsprodukte und nicht Bestandteile sind.

Beschreibung der Versuche.

Strohaufschluß durch Behandlung mit Alkalihypochlorit-Alkali.

200 g fein gemahlene Stroh wurden mit 1500 ccm 35-proz. Natronlauge 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Ein sehr großer Teil der Substanz ging in Lösung, wodurch die Natronlauge stark braun gefärbt wurde. Der unlösliche Rückstand wurde durch Dekantieren mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion behandelt und abfiltriert.

Der Rückstand wurde mit 2400 ccm schwach alkalischer, etwa 4-proz. NaOCl-Lösung während 48 Stdn. unter häufigem Umschütteln behandelt. Das unlösliche Reaktionsprodukt wurde wieder alkalifrei gewaschen und 8 Stdn. auf dem Wasserbad mit 1000 ccm 16-proz. Natronlauge auf etwa 70° erwärmt.

Ausbeute nach dem Waschen und Trocknen bei 90° 62 g.

4.939 mg Sbst. (bei 90° im Hochvakuum bis zur Konstanz getrocknet): 7.500 mg CO₂, 2.790 mg H₂O, 0.072 mg Rest.

Gef.: C 42.04, H 6.41.

Ligninbestimmung mit 72-proz. Schwefelsäure: 1.0000 g Sbst.: 0.0211 g Lignin = 2.11 %.

Pentosan-Bestimmung: 1.0000 g Sbst.: 0.0278 g Phloroglucid = 2.50 %.

25 g des vorher untersuchten Zellstoffes wurden 48 Stdn. mit 1000 ccm einer 5-proz. Natriumhypochlorit-Lösung behandelt und alkalifrei gewaschen. Die Substanz wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet. Ausb. 24 g.

4.678, 4.906 mg Sbst.: 6.480, 7.460 mg CO₂, 2.480, 2.800 mg H₂O, 0.440, 0.048 mg Rest.

Gef. C 41.71, 41.90, H 6.55, 6.45.

Die gleiche Substanz, die bei der obigen Behandlung weiß blieb, färbte sich beim Trocknen bei 110° braun und ergab folgende Analysendaten:

4.993 mg Sbst.: 7.405 mg CO₂, 2.720 mg H₂O, 0.275 mg Rest.

Gef. C 42.80, H 6.45.

15 g der mit NaOCl gebleichten weißen Substanz wurden nun 8 Stdn. auf dem Wasserbad mit 500 ccm 16-proz. Natronlauge behandelt. Dabei

ging wieder ein großer Teil in Lösung. Der Rückstand wurde alkalifrei gewaschen, abfiltriert und getrocknet. Zurückgewonnen wurden 6.5 g.

4.313, 5.068 mg Sbst.: 6.255, 7.225 mg CO₂, 2.450, 2.730 mg H₂O, 0.235, 0.332 mg Rest.
Gef. C 41.85, 41.62, H 6.72, 6.45.

10 g des Produktes, das durch einmalige Behandlung mit 35-proz. Alkali-Hypochlorit-16-proz. Alkali hergestellt worden war, wurden in 200 ccm Schweizer Reagens gelöst. Nach 5 Tagen wurde der Rückstand abzentrifugiert und mit viel Wasser gewaschen. Einige Gramm des tiefblauen Rückstandes wurden durch mehrmaliges Auswaschen mit konz. Ammoniak kupferfrei gemacht und untersucht.

4.618 mg Sbst.: 6.995 mg CO₂, 2.710 mg H₂O, 0.026 mg Rest.
Gef. C 41.56, H 6.61.

Stickstoff wurde nur in Spuren gefunden.

Die Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung war durch das Lösen eines Teiles der Substanz viscos geworden. Beim Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert und neutral gewaschen wurde.

5.111 mg Sbst.: 7.685 mg CO₂, 2.990 mg H₂O, 0.019 mg Rest. — 3.098 mg Sbst.: etwa 0.01 ccm N (23°, 764 mm).

Gef. C 41.18, H 6.57, N ~0.37.

Bei der Versuchsreihe, die mit 10-proz. Natronlauge vorbehandelt wurde, wurden aus 75 g fein gemahlenem Stroh 23 g einer fast weißen Substanz zurückgewonnen.

15 g dieser weißen Substanz wurden anschließend mit 600 ccm etwa 5-proz. Hypochlorit-Lösung behandelt und dann mit 250 ccm 10-proz. Natronlauge 8 Stdn. extrahiert. Ausb. 5.6 g.

4.651 g Sbst.: 6.905 mg CO₂, 2.670 mg H₂O, 0.119 mg Rest.
Gef. C 41.57, H 6.59.

Methoxyl-Bestimmung: 0.0369 g Sbst.: 0.30 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ = 0.42 %.

Pentosan-Bestimmung: 1.0000 g Sbst.: 0.0212 g Phloroglucid = 1.92 %.

100 g fein gemahlenes Rotbuchenholz wurden mit 600 ccm 35-proz. Natronlauge 6 Stdn. auf dem Wasserbad extrahiert. Die Natronlauge war stark rotbraun gefärbt. Der Rückstand wurde alkalifrei gewaschen und mit 1000 ccm schwach alkalischer, etwa 5-proz. Hypochlorit-Lösung 48 Stdn. behandelt. Nach Auswaschen mit viel Wasser folgte 8-stdige. Behandlung mit 500 ccm 16-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade. Der unlösliche Rückstand wurde alkalifrei gewaschen. War die Substanz durch die Behandlung mit Hypochlorit gelblich (nicht weiß wie beim Stroh) geworden, so wurde sie durch die nachherige Behandlung mit Natronlauge wieder braun. Zurückgewonnen wurden 26 g.

5.022 mg Sbst.: 7.835 mg CO₂, 2.820 mg H₂O, 0.073 mg Rest.
Gef. C 43.20, H 6.37.

Methoxyl-Bestimmung: 0.0405, 0.0370 g Sbst.: 4.12, 3.68 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ = 5.26, 5.15 %.

Pentosan-Bestimmung: 1.0000 g Sbst.: 0.0424 g Phloroglucid = 4.22 %.

Lignin-Bestimmung: 1.0000 g Sbst.: 0.1400 g Lignin = 14.00 %.

Methoxyl im Lignin: 0.0306 g Sbst.: 10.65 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ = 18.00 %.