

können. Solche wurden jedoch nicht beobachtet. Auch der dritte Teilvorgang ist ohne wesentlichen Einfluß. Die Löslichkeit der entstehenden Niederschläge ist meist so gering, daß die Löslichkeitsgrenze in allen Fällen sehr schnell erreicht sein dürfte. Die Kurven stellen also nicht einfach die unterschiedliche Löslichkeit der Niederschläge in verschiedenen Lösungsmitteln dar. Da der Vorgang 1 nur zu farblosen Stoffen führen wird, andererseits die Verfärbung fast sofort bei der Kondensation einsetzt, so geht er im Vergleich zu Vorgang 2 sicher sehr schnell vor sich. Vorgang 2 ist es also, der in allen Fällen, in denen Verfärbung und Niederschlag auftreten, den gefundenen Kurven wirklich zugrunde liegt. Die steilen Äste der Kurven auf Abbild. 3 zeigen, daß unterhalb der dadurch markierten Grenzkonzentrationen von Crotonaldehyd der Vorgang 2 nicht mehr eintritt. In solchen Lösungsmitteln könnten Primärprodukte der Reaktion erwartet werden, und es ist bemerkenswert, daß es auch eine ätherische Lösung war, aus der Crotonaldehyd-Piperidin-Verbindungen isoliert¹³⁾ und untersucht¹⁴⁾ werden konnten.

Den zunächst überraschenden Einfluß reaktionsträger Lösungsmittel könnte man dahin deuten, daß die entstehende Verbindung zwischen Crotonaldehyd und Katalysator noch nicht die reaktionsfähige Form darstellt und in reaktionsträgen Lösungsmitteln eine gewisse Stabilität aufweist. In Lösungsmitteln mit reaktionsfähigen Stellen würde sie jedoch in kondensationsfreudige Formen umgesetzt werden. Die Form der erhaltenen Kurven im Einzelfall ist dann bedingt durch die konstitutiven Eigenschaften der Lösungsmittel und ihrer damit zusammenhängenden Reaktionsfähigkeit — insbesondere gegenüber der Zwischenverbindung Crotonaldehyd-Katalysator —, durch die absolute Konzentration des Crotonaldehyds und Katalysators sowie deren Konzentrationsverhältnis. Eine solche Deutung enthebt uns der Notwendigkeit, stabilisierende Zwischenverbindungen von Crotonaldehyd, Katalysator und sonst reaktionsträgen Lösungsmitteln anzunehmen. Bei den Alkoholen liegt es nahe, die Möglichkeit, Acetale zu bilden, zur Erklärung heranzuziehen.

322. Richard Siegfried Hilpert und Heinz Meybier: Zusammenhänge zwischen den Bestimmungen der Pentosane und des Lignins.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. August 1938.)

Die Bestimmung der Pentosane durch Destillation der zu untersuchenden Substanz mit Salzsäure und Ermittlung der Menge des überdestillierten Furfurols wurde von Tollens¹⁾ angegeben, der selbst diesen Weg durchaus kritisch beurteilt und als Konventionalmethode bezeichnet hat. Augenscheinlich sind die Ergebnisse auch nicht allgemein befriedigend gewesen. Dies zeigt sich darin, daß immer wieder neue Abänderungsvorschläge gemacht worden sind. Sie betreffen weniger das Prinzip der Methode — Überführung der Pentosane in Furfurol und seine Abtrennung durch Destillation mit

¹³⁾ O. Mannich, K. Handke u. K. Roth, B. **69**, 2112 [1936].

¹⁴⁾ W. Langenbeck, Vortrag auf dem Intern. Chemie-Kongreß in Rom 1938.

¹⁾ Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- und Papierindustrie [1931], S. 95.

Salzsäure — als vielmehr die Bestimmung des Furfurols. Wesentlicher erscheint die Frage, ob es in allen Fällen möglich ist, das durch Abspaltung von Wasser aus den Pentosen entstehende Furfurol durch Destillation abzutrennen.

Zunächst reagiert freies Furfurol selbst mit Säuren unter Bildung nicht flüchtiger Verbindungen, deren Menge von der Zeit abhängt, während der das Furfurol unter Einwirkung der Säuren entsteht. Diese Reaktionsprodukte zeigen in Zusammensetzung und Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Substanzen, welche man aus Zuckern durch Behandlung mit Säuren erhält. Man kann daher annehmen, daß hier primär Furfurol entsteht, welches in weiterer Reaktion in die erwähnten schwarzen, unlöslichen Produkte umgewandelt wird²⁾. Man hat die Faktoren für die Berechnung der Pentosane aus Furfurol dadurch zu ermitteln versucht, daß man Xylose und Arabinose in Salzsäure gelöst und dann mit ihr destilliert hat. Nun sind die Erfahrungen, die man mit einfachen Zuckern macht, nicht ohne weiteres übertragbar auf die komplexen Kohlenhydrate, die sich in der pflanzlichen Zellwand befinden. Das hat sich allerdings im umgekehrten Sinn bei den Reaktionsprodukten gezeigt, welche aus Hölzern bei der Behandlung mit starken Alkalien entstehen³⁾. Die erheblichen Anteile des Fichtenholzes, welche aus den alkalischen Lösungen durch Säuren nicht ausfällbar sind, bilden bei der Behandlung mit konz. Säure kein Lignin. Man muß also mit der Möglichkeit rechnen, daß die Bestandteile, die in der Zellwand chemisch gebunden sind, anders reagieren als in freiem Zustand, und daß die aus ihnen gebildeten Furerivate, noch ehe sie verflüchtigt werden, in die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte übergehen. In diesem Falle kann natürlich nur ein Teil der tatsächlich vorhandenen Pentosane durch die Bestimmung des Furfurols nachgewiesen werden.

Die Bestimmung des Lignins beruht ebenfalls auf der Einwirkung von Säuren, mit dem Unterschied, daß die Behandlung mit konz. Säure bei tiefer Temperatur stattfindet. Beide müssen zu einem ähnlichen Effekt führen. Es ist also anzunehmen, daß sich auch bei der Destillation mit Salzsäure Produkte bilden, welche dem Lignin sehr nahestehen. Wir haben daher die bei der Bestimmung der Pentosane entstehenden Rückstände in einigen Fällen nach Menge und Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind für einige Holzarten und Roggenstroh im folgenden zusammengestellt:

	% Rückstand	% C	% H	% OCH ₃	nach der Methylierung % OCH ₃
Fichte.....	42.5	61.5	5.6	6.6	25.4
Rotbuche.....	31.0	60.4	5.2	13.8	30.3
Weißbuche.....	29.8	57.5	5.4	7.3	25.8
Stroh.....	32.5	61.2	5.8	1.3	21.6

Danach liegen die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff durchaus im Rahmen der für Lignine angegebenen Grenzen. Bei Verlängerung der Destillationsdauer auf 12 Stdn. bleiben die Mengen der Rückstände annähernd

²⁾ Über Versuche in dieser Richtung werden wir noch berichten.

³⁾ Hilpert u. Hansi, B. **71**, 933 [1938].

gleich (Fichte 40%, Stroh 33%), während die Kohlenstoffgehalte auf 66% ansteigen und die Zahlen für Wasserstoff auf 4,9 und 5,2% fallen. Es tritt also eine Abspaltung von Wasser ein, ohne daß damit die Grenzen der für Lignine angegebenen Zusammensetzungen überschritten werden. Auffällige Unterschiede bestehen dagegen in Methoxylzahl und Menge. Während bei den Ligninen die Methoxylzahlen zwischen 14% und 20% schwanken, liegen sie hier erheblich niedriger und beim Rückstand aus Stroh sogar niedriger als bei Stroh selbst (4%). Daß das Methoxyl der Lignine gegen kochende Salzsäure etwas empfindlich ist, geht daraus hervor, daß bei einem Parallelversuch ein Fichtenholzlignin mit 15% OCH_3 , das unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung mit Salzsäure gekocht wurde, nach dieser Behandlung noch 11% OCH_3 ergab. Die z. Tl. erheblich niedrigeren Methoxylzahlen der bei der Pentosanbestimmung entstehenden Substanzen zeigen, daß es sich nicht um Bestandteile der Zellwand, sondern um Produkte einer Reaktion handelt, welche in der Hitze anders verläuft als in der Kälte.

Zu demselben Schluß führt auch der Unterschied in der Menge der gebildeten Produkte, die in der Hitze etwa 30—40% größer ist als in der Kälte. Daß es sich um ligninähnliche Produkte handelt, ergibt sich daraus, daß sie, wie wir dies an den Rückständen von Rotbuche und Fichte nachgewiesen haben, sich annähernd bis zu derselben Methoxylzahl methylieren lassen, die man bei Säureligninen erreicht. Das in der Hitze gebildete Zusatz-„Lignin“ besitzt also keinen anderen chemischen Charakter als das in üblicher Weise dargestellte Lignin.

Auch äußerlich ist die Analogie vollkommen, denn der morphologische Aufbau des Holzes bleibt ebenso erhalten, wie dies bei der Darstellung der Lignine der Fall ist. Gerade diese Erscheinung hat man als wesentlichen Beweis dafür betrachtet, daß das Lignin ein selbständiger Bestandteil der Zellwand sei, der bei der Hydrolyse an seinem Platz bleibt, während die Kohlenhydrate durch die Säuren herausgelöst werden. Will man konsequent sein, so muß man dann auch den gesamten, bei der Pentosanbestimmung gebildeten Rückstand als Lignin betrachten. Wir ziehen eine andere Erklärung vor, daß nämlich Bestandteile der Zellwand zunächst in Furane⁴⁾ und dann in deren Reaktionsprodukte mit Säuren übergehen, ohne ihren Platz zu verändern, wodurch das äußere Bild des Holzes erhalten bleibt. Es liegt kein Grund gegen die Annahme vor, daß derselbe Vorgang sich auch in der Kälte bei der Ligninbestimmung abspielt, und daß auf diesem Wege die Pseudomorphosen nach Holz entstehen. Es ist auch verständlich, daß hierbei einzelne Teile der Holzprobe der Säure widerstehen, weil sie entweder schwer hydrolysierbar sind oder durch bereits in Lignin übergeführte Anteile geschützt werden. Diese Bestandteile entwickeln dann beim Kochen mit Salzsäure noch Furfurol, woraus man geschlossen hat, daß im Lignin noch Pentosane gebunden seien.

Die Gefahr, daß beim Kochen mit Säure Pentosen der zu Furfurol führenden Wasserabspaltungen entgehen, ist also nicht groß. Sie liegt vielmehr in der zweiten Phase des Prozesses, in der Entfernung des Furfurols aus der Zellwand und aus der Säure, bevor es verharzt. Daher ist es unmöglich, auf Grund der Bestimmung des Furfurols bestimmte Aussagen darüber zu machen, wie groß der wirkliche Anteil der Pentosen in der pflanz-

⁴⁾ Einen wesentlichen Anteil hat hierbei auch das Oxymethylfurfurol.

lichen Zellwand ist. Was man bestimmen kann, ist lediglich die Menge an Furfurol, die sich abdestillieren läßt. Daß hier in gewissem Rahmen Übereinstimmung vorhanden ist, zeigen die in der Größenordnung gleichen Zahlen, welche für die Pentosangehalte der Hölzer angegeben werden. Sie betragen bei den Laubböhlzern 20—24%, bei den Coniferen nur 10%, während die Ligninausbeuten bei den Laubböhlzern bei etwa 20%, bei den Coniferen zwischen 29 und 35% liegen. Es stehen also den geringeren Mengen an überdestilliertem Furfurol die höheren Ligninausbeuten gegenüber, eine Erscheinung, die man ganz allgemein feststellen kann. Es ist sehr wohl möglich und sogar wahrscheinlich, daß die Differenz nur darauf beruht, daß bei den Coniferen ein Teil der Pentosane unter der Einwirkung der Säuren sehr rasch in unlösliche Produkte übergeht, und zwar sowohl bei der Bestimmung des Lignins wie bei der der Pentosane. Daher die hohe Zahl im ersten und die niedrige Zahl im zweiten Fall. Auch das auffällige Verhalten mancher Blattsubstanzen läßt sich nun erklären: Die Blätter der Laubbäume, die man gar nicht als stark verholzt empfindet, bilden bekanntlich mit Säuren große Mengen (bis 50%) schwarze Reaktionsprodukte⁵⁾, die man als Lignine bezeichnet hat. Dem gegenüber enthalten dieselben Blätter weit weniger Pentosane als die zugehörigen Hölzer, nämlich 10% gegenüber 24%. Das ist wenig wahrscheinlich, eher ist anzunehmen, daß beide Zahlen vorgetauscht sind, und daß nur eine Differenz der Reaktionsfähigkeit mit Säuren vorliegt. Wenn man dieser Begrenzung Rechnung trägt, sind die in der Literatur angegebenen Zahlen wohl zu benutzen, sie geben aber keine Unterlage, aus der die wirkliche Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand hergeleitet werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Bei den Versuchen zur Feststellung des Rückstandes wurde mit der gewöhnlichen Apparatur nach der Vorschrift zur Pentosanbestimmung von Tollens gearbeitet, wie sie im Schwalbe-Sieber S. 95 beschrieben ist. Die Destillationsdauer betrug in allen Fällen 3—4 Stunden. Es gelang meist ohne Schwierigkeit, den festen Rückstand aus dem Destillationskolben in eine Porzellanschale überzuführen, wenn der Kolben heiß ausgeleert wurde. Bei einzelnen Versuchen haben wir auch etwa festklebende Rückstände durch vorsichtiges Schütteln mit Glasperlen von der Wandung abgelöst. Bei den Versuchen wurden jedesmal 4 g Substanz verwandt, also mehr, als bei der Bestimmung der Pentosane üblich ist, da die Menge des Rückstandes sonst nicht genau genug zu ermitteln war. Er wurde nach dem Auswaschen der Säure bei 80° getrocknet. Die Methylierung wurde in 30-proz. Natronlauge mit Dimethylsulfat in jedem Fall 3-mal durchgeführt. Der Verlust war am niedrigsten beim Stroh, nämlich 2%, und am höchsten beim Rückstand der Weißbuche mit 24%, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß dieses Präparat noch Kohlehydrate enthielt, die bei der Methylierung in Lösung gingen.

⁵⁾ Tropsch, Abhandl. Kenntn. Kohle 6, 289 [1921]; Hilpert u. Wagner, B. 68, 371 [1935].