

Diese Werte (im Mittel 2.991 At. J) stimmen noch besser auf ein Perylen-trijodid, als die früher mitgeteilten, und das einwandfreie Ergebnis läßt auch einen Rückschluß zu auf die Zusammensetzung des Perylen-tribromids.

Zinke und Pongratz lassen 14--15 Atome Jod (!) auf Perylen einwirken und nehmen das Ergebnis dieser Arbeitsweise zum Anlaß, unser Produkt, das in der Konstanz der Zusammensetzung und in seinen sonstigen Eigenschaften einem durchschnittlichen Pikrat ähnelt, als undefinierte Verbindung (Mischkristalle) zu bezeichnen. Daher haben wir nicht die Absicht auf diesem Gebiete nochmals das Wort zu ergreifen. Die Versuchsbedingungen des Kritikers dürfen nicht so gewählt werden, daß ein anderes Ergebnis erzielt werden muß.

106. Richard Siegfried Hilpert und Joachim Pfützenreuter: Die Einwirkung von Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung auf Holz und Stroh.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

Man nimmt heute noch allgemein an, daß die Hölzer aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen. Ein sehr triftiger Grund, der gegen das Vorhandensein freier Cellulose im Holz spricht, ist sein Verhalten gegen Schweizers Reagens, in welchem die Cellulose erst löslich wird, wenn das Holz aufgeschlossen, d. h. weitgehend verändert ist. Man hat sich, um die Theorie zu retten, mit der Erklärung geholfen, daß die Cellulose im Holz mit den kolloidalen Inkrusten so verwachsen sei, daß ihre Eigenschaften völlig verändert werden. Schweizers Reagens hat den Nachteil, daß es besonders in die gelösten Anteile Stickstoff einführt, der nicht zu entfernen ist. Daher ist es unmöglich, aus den Reaktionsprodukten Schlüsse auf die Zusammensetzung der Hölzer zu ziehen. Als sehr viel besseres Lösungsmittel hat sich nun Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung erwiesen, deren Eigenschaften von W. Traube¹⁾ genau untersucht worden sind. Mit ihrer Hilfe gelang es, in einem Ansatz die Laubhölzer bis auf die Hälfte und Stroh bis auf 14% in Lösung zu bringen. Äthylendiaminkupfer hat den Vorteil, daß die von ihm gelösten Substanzen weit weniger Stickstoff aufnehmen als in Schweizers Reagens.

Wir berichten hier über Versuche, welche mit Hölzern von Weiß- und Rotbuche, Fichte und Kiefer und mit Roggenstroh ausgeführt worden sind. Die Ergebnisse zeigen die Tafeln 1 und 2.

Vom Holz der Weißbuche gingen etwa 60% in Lösung, ohne daß sich im Rückstand die Elementarzusammensetzung wesentlich von der des Holzes entfernte. Nur die Methoxylzahl stieg von 6 auf 8%, woraus man entnehmen muß, daß das Holz aus verschiedenen methylierten Anteilen besteht, deren Löslichkeit in Äthylendiaminkupfer mit steigender Methoxylzahl abnimmt. Das steht durchaus im Einklang mit unseren früheren Beobachtungen, wonach durch Behandlung mit kalter konz. Salzsäure bis über die Hälfte des Holzes in Lösung gebracht werden konnte, ohne daß sich die Elementarzusammen-

¹⁾ B. 44, 3322 [1911]; 54, 3220 [1921].

setzung des Rückstandes wesentlich veränderte, während die Methoxylzahl anstieg²⁾. Die höchste hierbei erreichte Grenze war 7.7%. Eine noch höhere Methoxylzahl erhielten wir, als das Holz mit Zinkchlorid vorgequollen und in einer Lampén-Mühle bis zum Verschwinden der Zellstrukturen vermahlen worden war. Hierbei gingen etwa 70% in Lösung, während im Rückstand die Methoxylzahl auf 8.9% OCH₃ stieg, die sich auch bei nochmaliger Behandlung nicht mehr änderte. Bei dieser Stufe würde etwa eine OCH₃-Gruppe auf zwei C₆H₁₀O₅ kommen. Eine weitere Anreicherung über die Kupferverbindung ist also nicht möglich.

Tafel 1. Nicht gelöste Substanzen.

Holzart	Menge in %	OCH ₃	C	H	Lignin in %	OCH ₃ in Lignin
Weißbuche	42	8.0	50.08	6.25	22.5	20.6
Rotbuche	58	7.9	49.86	6.21	25.1	19.5
Fichte	82	5.5	51.85	6.38	29.6	14.4
Kiefer	90	5.2	50.40	6.13	28.8	13.7
Stroh	14	4.5	47.54	6.38	14.8	10.5

Tafel 2. Ausgefällte Produkte.

Holzart	Menge in %	OCH ₃	C	H	Lignin in %	OCH ₃ in Lignin
Weißbuche	25	2.1	44.22	6.34	10.1	9.1
Rotbuche	24	3.9	44.74	6.29	8.5	15.0
Fichte	10	1.6	44.45	6.31	7.8	11.2
Stroh	51	2.0	48.15	6.53	19.5	11.8

Das Holz der Rotbuche verhält sich sehr ähnlich, nur geht weniger Substanz in Lösung. Die Zusammensetzung des Rückstandes, seine Ligninzahl und das Methoxyl im Lignin unterscheiden sich nicht wesentlich von den Werten des unbehandelten Holzes. Nur die Methoxylzahl steigt von 6 auf 8%. — Ebenso wie bei Verwendung von Schweizers Reagens enthalten hier die Rückstände etwa 0.8% Stickstoff, welcher die weitere Aufklärung der Zusammensetzung erschwert. Dagegen enthalten die Produkte, welche mit verdünnten Säuren aus den gelösten Kupferverbindungen als flockige Niederschläge fallen, nur 0.3% Stickstoff, so daß man sie als nur wenig veränderte Abbauprodukte der Hölzer betrachten kann. Besonders auffallend ist ihre Elementarzusammensetzung (Tafel 2), die nach sorgfältigem Trocknen der Formel C₆H₁₀O₅ entspricht. — Beide Produkte sind methyliert, das aus der Rotbuche erhaltene sogar bis fast 4% OCH₃. Es kann also im Holz keine methoxylfreie Cellulose vorkommen. Mit Säure ergeben beide Fällungen Lignin, und zwar etwa die Hälfte der Mengen, welche man aus den unbehandelten Hölzern erhält. Auch ist die Methoxylzahl dieser Lignine erheblich niedriger als bei den aus Holz dargestellten Ligninen. Es ist nun ganz unmöglich, daß bei ihrer Elementarzusammensetzung diese Substanzen noch etwa 10% Lignin enthalten, dem man 60—65% Kohlenstoff zuschreibt. Hinzu kommt noch, daß

²⁾ Cellulosechem. **16**, 92 [1935].

auch die Mengen der gebildeten Lignine und ihrer Methoxylzahlen andere sind, als wenn man von Holz ausgeht.

Die Hölzer von Fichte und Kiefer werden bei weitem weniger angegriffen, als es bei Rot- und Weißbuche der Fall ist. Auffällig ist der hohe Kohlenstoffgehalt des Rückstandes bei Fichtenholz, der im übrigen mit Säuren die normale Menge Lignin mit der üblichen Methoxylzahl bildet. Eine Anreicherung des Lignins im Rückstand kann also nicht vorliegen, so daß die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes andere Gründe haben muß. Dagegen ist das aus der Lösung ausgefällte Produkt bei Fichtenholz sehr ähnlich den Substanzen, die wir bei den Laubhölzern erhalten haben. Es besitzt genau die Zusammensetzung der Cellulose und gibt mit Säuren nur 8% Lignin mit 11.2% OCH_3 gegenüber 30% Lignin mit 15% OCH_3 , welche man aus dem Holz erhält. Das Kiefernholz wird durch das Äthylendiaminkupferoxyd nur wenig angegriffen. Es unterscheidet sich von den bisher besprochenen Hölzern dadurch, daß das aus der Lösung ausgefällte Produkt wasserärmer ist als Cellulose.

Ganz verschieden von den Hölzern verhält sich das Stroh, das schon bei einmaliger Behandlung mit Äthylendiaminkupferoxyd bis auf 14% in Lösung gebracht wird. Der Rückstand hat nach der Elementaranalyse etwas Wasser aufgenommen, während die Methoxylzahl gleichgeblieben ist. Bei der Behandlung mit Säuren ergibt er weniger Lignin als Stroh, und die Methoxylzahl dieses Lignins ist ebenfalls niedriger als die des Strohlignins (10.5% gegen 14% OCH_3).

Über die Hälfte der Strohs substanz wird aus der Lösung mit Säuren niedergeschlagen mit einer Elementarzusammensetzung, die etwa der des Strohs entspricht. Nur liegt die Methoxylzahl sehr viel niedriger und dementsprechend auch bei dem Lignin, das aus der Fällung dargestellt wird. Die Fällung enthält ebenfalls nur 0.3% Stickstoff, so daß sie als wenig verändert betrachtet werden kann. Sie bietet daher auch ein bequemes Ausgangsmaterial, um die Strohs substanz unabhängig von der Zellstruktur zu untersuchen.

Aus der Tatsache, daß die von Äthylendiaminkupferoxyd gelösten Substanzen mit Säuren nicht vollständig wieder abgeschieden werden können, folgt, daß ein Teil wasserlöslich geworden ist. Diese Substanzen, welche z. Tl. weitgehend methyliert sein müssen, werden noch untersucht.

Die bisher festgestellten Zahlen gestatten aber schon eine gewisse Übersicht. Sie sind mit den oben erwähnten Ansichten unvereinbar. Zunächst wird durch die Auflösung der Cellulose der Ligningehalt nicht geändert. Es gehen vielmehr methylierte Komplexe in Lösung, die bei der Behandlung mit Säuren methylierte Lignine bilden, allerdings in geringen Mengen und mit einer anderen Methoxylzahl als beim unbehandelten Holz oder Stroh. Es kann sich also nicht um Verbindungen von Kohlehydraten und Lignin handeln, denn in diesem Falle müßte bei der Spaltung immer das gleiche Lignin auftreten. Gegen die Kombination von Lignin und Kohlehydraten spricht ferner, und zwar entscheidend, die Elementarzusammensetzung der aus den Lösungen ausgefällten Substanzen.

Zu dem Schluß, daß das Lignin z. Tl. mit den Kohlehydraten verbunden sei, kommt Freudenberg in seiner letzten Veröffentlichung über die Schwefelsäureester der Bestandteile des Fichtenholzes³⁾. Von dieser Annahme ausgehend, erklärt er auch eine von uns früher mitgeteilte Beobachtung über das

³⁾ Freudenberg u. Keller, B. 72, 331 [1939].

Verhalten des Buchenholzes gegenüber sehr kalter konz. Salzsäure, in welcher sich größere Anteile des Holzes zunächst lösen, um sich beim Erwärmen unter Bildung von flockigem Lignin zu zersetzen. Freudenberg nimmt an, daß hierbei zunächst eine Kohlehydrat-Ligninverbindung in Lösung geht und dann durch die Säure gespalten wird. Da nun aber empfindliche Zucker, wie Fructose und Xylose, unter den gleichen Bedingungen ebenfalls flockige Abscheidungen fast gleicher Zusammensetzung ergeben, waren wir zu dem Schluß gekommen, daß in den aus Holz gebildeten Lösungen die flockigen Niederschläge ebenfalls aus Kohlehydraten entstehen. Die frühere Deutung⁴⁾ unseres Versuches, auf die sich Freudenberg an der gleichen Stelle bezieht, lautet anders und viel allgemeiner: Es handelt sich um Hydrolyse glucosidischer Verbindungen, oder um Wasserentziehung hydroxylreicher Stoffe oder um beides. Mit der zweiten Erklärung, Wasserentziehung hydroxylreicher Stoffe, stimmte Freudenberg unserer Auffassung völlig bei, denn Ligninbildung ist im wesentlichen nichts anderes als Wasserentziehung. — Wir sind auch heute noch der Ansicht, daß unsere frühere Erklärung durchaus zu Recht besteht. Sie wird bestätigt durch die experimentellen Ergebnisse dieser Mitteilung, welche nach unserer Ansicht den klaren Beweis erbringen, daß die Lignine Reaktionsprodukte und nicht Bestandteile sind.

Beschreibung der Versuche.

Zur Herstellung der Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung wurden 20 ccm Äthylendiaminhydrat mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit gefälltem Kupferhydroxyd 24 Stdn. in der Kälte unter mehrfachem Umschütteln aufbewahrt. Die Lösung wurde dann durch Zentrifugieren von dem überschüssigen Kupferhydroxyd befreit. Das zu den Versuchen verwandte Material wurde in einer Kreuzschlammühle möglichst fein gepulvert und mit Wasser und Alkohol-Benzol erschöpfend extrahiert. Zur Lösung wurden jedesmal 10 g der Holzsubstanz mit 250 ccm Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung 4 Tage in einer lichtdicht abgeschlossenen Stöpselflasche in drehender Bewegung erhalten. Der Rückstand wurde abzentrifugiert und mit 3-proz. Salzsäure kupferfrei gewaschen. Die Lösungen wurden mit 2-n. Salzsäure versetzt, wobei ein Teil der gelösten Substanz sich in weißen Flocken abschied, die abzentrifugiert und ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurden alle Fällungen hornartig braun. — Für die Analyse wurde hier mit besonderer Sorgfalt im Hochvakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas) wurde das 5-fache der sonst üblichen Menge Substanz genommen. Bei der Behandlung des Weißbuchenholzes mit Chlorzink wurde eine gesättigte Lösung des Holzes in einer Lampén-Mühle gemahlen, bei der eine schwere Bronzekugel in einem rasch rotierenden, aus Bronze hergestellten Gehäuse die Mahlung bewirkt. Auf diese Weise gelang es, die Zellstruktur weitgehend zum Verschwinden zu bringen. — Auch als die Behandlung mit Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung in der Lampén-Mühle vorgenommen wurde, gelang es nicht, die Methoxylzahl des Rückstandes der Weißbuche über 8.8% zu bringen.

Die Ligninbestimmungen wurden mit 72-proz. Schwefelsäure, die Methoxylbestimmung nach Vieböck und Schwappach durchgeführt.

⁴⁾ A. 518, 83 [1935].