

84. Werner Krüger: Die Einwirkung von Salpetersäure auf pflanzliche Samenschalen.

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

(Eingegangen am 17. April 1940.)

Vor einiger Zeit wurde in einer Arbeit von Hilpert und Mitarbeitern¹⁾ über die Einwirkung von Salpetersäure auf Hölzer berichtet. Es konnte bei den Versuchen unter anderem festgestellt werden, daß sich Ligninpräparate aus Hölzern und Zuckerhumine bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure ganz ähnlich verhalten, und daß man aus den Eigenschaften der hierbei gewonnenen Reaktionsprodukte keinen Rückschluß auf das Vorhandensein präformierter Aromaten im Holz ziehen kann. Um die Reaktion zwischen Salpetersäure und Pflanzenteilen genauer zu verfolgen und somit einen weiteren Einblick in den Aufbau der pflanzlichen Gerüstsubstanz zu erhalten, wurden in vorliegender Arbeit die Abbauprobe mit Salpetersäure auch auf die pflanzlichen Samenschalen ausgedehnt. Diese schienen hierfür besonders geeignet zu sein, da sie sich nach Untersuchungen von Hilpert und Krüger²⁾ in der Elementarzusammensetzung sowie in den Lignin- und Methoxylzahlen weitgehend voneinander unterscheiden. Es war daher von Interesse, festzustellen, ob zwischen der Verschiedenheit der Zusammensetzung und der Menge und den Eigenschaften der mit Salpetersäure gewinnbaren Reaktionsprodukte bestimmte Beziehungen bestehen.

Die Versuche wurden in der Art durchgeführt, daß die mit Benzol-Alkohol und Wasser extrahierten gepulverten Schalensubstanzen in die auf -10° abgekühlte konz. Säure (D: 1.52) eingetragen wurden. Darauf wurde das Reaktionsgemisch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure ging ein großer Teil der Schalensubstanz in Lösung, während ein nitrierter Rückstand hinterblieb. In Tafel 1 sind die Daten der Produkte angegeben. Im Gegensatz zu den Hölzern, bei denen etwa 70% nitririerte Substanz gewonnen werden, liegen bei den Samenschalen die Ausbeuten wesentlich niedriger, nämlich zwischen 30 und 60%.

Tafel 1.

Rückstände bei der Behandlung mit Salpetersäure.

	% C des Ausgangsmaterials	% Ausbeute	% Methoxyl	% C	% H	% Stickstoff	
						Dumas	Lunge
Kaffeebohne.	50.1	62	0.7	26.4	2.9	12.2	12.2
Edelkastanie.	49.8	58	0.8	27.0	3.2	—	11.2
Walnuß	51.2	50	0.9	27.1	2.7	12.0	12.1
Haselnuß . . .	52.1	48	1.0	26.6	2.8	12.2	12.0
Buchecker . . .	51.7	47	0.9	26.8	2.9	11.7	11.6
Kirsch kern . .	52.2	47	0.9	27.0	2.6	12.1	12.0
Pflaumen kern	51.9	45	1.2	27.3	2.9	—	11.3
Paranuß	54.2	37	1.1	27.0	2.7	11.4	11.2
Roßkastanie.	54.5	35	1.3	28.4	3.0	11.3	11.2

¹⁾ Hilpert, Krüger u. Hechler, B. 72, 1075—1082 [1939].

²⁾ B. 72, 400—404 [1939].

Zieht man zum Vergleich die Zahlen der Elementaranalyse heran, so zeigt sich eine direkte Abhängigkeit der Rückstandsmenge von dem Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials, und zwar geht mit Salpetersäure um so mehr in Lösung, je höher der Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials ist. So bleiben z. B. bei der Edelkastanie, die 49.8% Kohlenstoff hat, 58% Rückstand, dagegen bei der Paranuß, deren Kohlenstoffgehalt 54.2% beträgt, nur 37%.

Wie Tafel 1 weiter zeigt, enthalten die nitrierten Rückstände 0.7—1.3% Methoxyl. Das sind, bezogen auf das Ausgangsmaterial, in allen Fällen etwa 0.5%, die also unabhängig vom Methoxylgehalt der Substanz im Ursprungszustande durch die Salpetersäure nicht abgespalten werden.

Der Stickstoff der Substanzen wurde vergleichend nach Dumas und Lunge bestimmt. Aus den nach beiden Methoden übereinstimmend gefundenen Werten geht hervor, daß sie ebenso wie die entsprechenden Produkte aus den Hölzern 11—12% Stickstoff enthalten, der ausschließlich als Salpetersäureester gebunden ist. Zur genaueren Charakterisierung dieser Nitrate wurde ihr Verhalten gegen Ammoniumsulfid untersucht, das allgemein als Denitrierungsmittel verwandt wird. Nach der Behandlungsdauer von 1 Stde. bei Zimmertemperatur gingen bereits 40% in Lösung, während der Rückstand noch 7% Stickstoff enthielt. Entsprechend stiegen die Kohlenstoffgehalte von 27 auf 34%. Nach 8-stdg. Einwirkung des Denitrierungsmittels waren die Substanzen fast vollständig denitriert, wobei der zurückgebliebene Anteil nur 40% betrug. Es ist demnach $\frac{1}{3}$ von dem Kohlehydratanteil des nitrierten Produktes mit in Lösung gegangen. Man kann also diese nitrierten Rückstände nicht als Nitrate von reiner Cellulose betrachten; denn bei den durch Nitrierung isolierter Cellulosefasern erhaltenen Nitrocellulosen wird mittels Ammoniumsulfids die Cellulose praktisch quantitativ zurückgewonnen³⁾.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen Rückstände der Samenschalen haben die Eigenschaften und die Elementarzusammensetzung der Cellulose. Auffällig ist es aber, daß diese Produkte in äußerst niedrigen Mengen anfallen; so beträgt z. B. bei der Kirschkernschale die Ausbeute nur 19%. Demgegenüber haben Voß, Bauer und Pfirsche⁴⁾ für diese Kernschale durch Behandeln der Skelettsubstanz mit Natronlauge einen Cellulosegehalt von 30% gefunden. Diese Tatsache berechtigt zu der von Hilpert⁵⁾ bereits vertretenen Ansicht, daß freie Cellulose gar nicht in der Pflanze vorhanden ist. Die pflanzliche Gerüstsubstanz ist nach seiner Auffassung als ein Kohlehydrat-Komplex anzusehen, der je nach den Versuchsbedingungen verschieden aufgespalten werden kann. Bei den Samenschalen wird sowohl durch Einwirkung von Chlordioxyd und Natronlauge, als auch durch Behandeln mit Salpetersäure und Ammoniumsulfid ein Endprodukt von gleicher Elementarzusammensetzung gewonnen. Daß jedoch die Aufspaltung des Molekül-Komplexes in beiden Fällen nicht gleich ist, zeigt der gänzlich verschiedene quantitative Verlauf der Abbaureaktionen.

Zwecks Aufarbeitung der in Salpetersäure löslichen Abbauprodukte wurde die vom Reaktionsgemisch abgetrennte Säure mit Wasser verdünnt.

³⁾ Hess, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 380.

⁴⁾ A. 534, 95—135 [1938].

⁵⁾ Hilpert u. Wolter, Angew. Chem. 49, 231—235 [1936].

Es fielen hellgelbe Niederschläge schleimig aus, die sich jedoch nach kurzem Aufkochen absetzten und dann gut filtrieren ließen. Die Mengen und ihre Zusammensetzung sind in der Tafel 2 angegeben, in der auch die Lignin- und Methoxylzahlen der Ausgangssubstanzen aufgeführt sind. Im Gegensatz zu den Hölzern, bei denen unter den gleichen Versuchsbedingungen 22—25%

Tafel 2.

Aus der Salpetersäure mit Wasser gefällte Produkte.

	%	%	%	% OCH ₃	% C	% H	% N im ge-	
	Lignin	OCH ₃	gefälltes	im ge-	im gefällten	im gefällten	Dumas	Lunge
	im Ausgangs-	material	Produkt	fällten	Produkt	Produkt		
Edelkastanie ..	32	2.2	13	3.1	31.6	3.0	9.6	9.1
Roßkastanie ..	52	2.2	16	3.2	32.3	3.1	9.0	8.5
Paranuß	51	3.8	15	5.4	35.4	3.1	9.6	5.9
Buchecker	37	4.0	19	—	—	—	—	6.5
Haselnuß	35	5.3	23	5.7	36.5	2.9	9.9	5.6
Walnuß	32	5.6	26	—	—	—	8.9	—
Kaffeebohne ..	27	5.7	20	6.8	35.7	3.1	9.9	5.5
Kirsch kern.	36	7.2	29	—	—	—	8.5	5.4
Pflaumen kern. .	33	7.5	28	10.3	35.7	3.0	8.8	5.7

erhalten werden, schwankten bei den Samenschalen die Ausbeuten in weiteren Grenzen, und zwar zwischen 13 und 29%. Auch stehen diese Zahlen in keiner Beziehung zu den Ligninzahlen. So beträgt bei der Pflaumenkernschale mit 33% Lignin die Menge des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes 28%, während dagegen bei den Schalen von Paranuß und Roßkastanie, die über 50% Lignin enthalten, nur etwa 15% mit Wasser ausfällbar sind. Wenn im Lignin Phenolderivate vorhanden sind, wie es heute von Freudenberg angenommen wird, so müssen die unter der Einwirkung von Salpetersäure gebildeten aromatischen Nitroverbindungen leicht gefaßt werden können. Diese Nitrokörper müßten nämlich in den wasserunlöslichen Produkten enthalten sein und auch mengenmäßig zu den in der üblichen Weise dargestellten Ligninen in einem unmittelbaren Zusammenhang stehen. Andernfalls könnte man nur den Schluß ziehen, daß es „verschiedene“ Lignine gibt, die mehr oder weniger große Mengen von Phenolgruppen enthalten. Einfacher ist jedoch die Erklärung von Hilpert, daß die mit Säuren isolierten Lignine nicht Bestandteile der pflanzlichen Gerüstsubstanz, sondern Reaktionsprodukte empfindlicher Kohlehydrate darstellen.

Zu demselben Schluß führte auch die Untersuchung der gefällten Abbauprodukte. Diese haben ebenfalls Stickstoff aufgenommen, doch liegen die Werte hierfür etwa 2% unter denen der nitrierten Rückstände. Wie bei den entsprechenden Produkten aus den Hölzern ist der Stickstoff nur teilweise als Nitrat gebunden, wobei die Menge dieses Anteils je nach der Ausgangssubstanz verschieden groß ist. So sind bei den Kirsch kernschalen 5.4%, bei den Schalen der Kastanien dagegen 8—9% nach Lunge bestimmbar. Auffallend ist es wieder, daß gerade die Schalen der Roßkastanie trotz ihres hohen Ligningehaltes von 52% mit Salpetersäure ein Reaktionsprodukt liefern, das nur 0.5% Stickstoff nicht in der Nitratform enthält, während bei den Kaffee-

schalen, die 27% Lignin haben, dieser Anteil 4.4% beträgt. Vergleicht man diese Zahlen mit dem Kohlenstoffgehalt der Abbausubstanzen, so ergibt sich, daß dieser um so höher liegt, je geringer der Gehalt an Esterstickstoff ist. Wäre die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Nitratstickstoff auf die Anwesenheit von Nitrostickstoff zurückzuführen, so dürfte dieses in der Elementaranalyse nicht zum Ausdruck kommen, da in beiden Fällen lediglich die Bindungsart, nicht aber die molekulare Zusammensetzung verschieden ist. Man kann annehmen, daß der Stickstoffanteil der Reaktionsprodukte, der nicht als Nitrat erfaßt wird, in Form einer sauerstoffärmeren Verbindung auftritt oder in einer noch unbekanntem Weise gebunden ist. Daß Pflanzenteile Stickstoff aufnehmen, dessen Bindung nicht feststeht, haben die Untersuchungen von Hilpert und Woo⁶⁾ über die Einwirkung von Schweizer Reagens auf Pflanzenteile ergeben. Danach enthalten die Cuproxam-Lignine 1—2% Stickstoff, der äußerst fest gebunden ist. Sie können daher nicht als eine unveränderte Form des Lignins gelten, sondern müssen als Reaktionsprodukte angesehen werden. Von dieser Tatsache hat Freudenberg bisher keine Notiz genommen, obwohl schon mehrfach darauf hingewiesen worden ist⁷⁾. Jedenfalls liegt keine Veranlassung vor, allein aus der Tatsache, daß in den Reaktionsprodukten mit Salpetersäure der Stickstoff nur teilweise nach Lunge bestimmbar ist, auf das Vorhandensein von aromatischen Nitrokörpern zu schließen. Hiergegen spricht außerdem der an sich niedrige Gehalt an Kohlenstoff. Er beträgt im höchsten Falle 36.5%, müßte aber bei nitrierten Phenolen wesentlich höher liegen.

Ein Vergleich der Methoxylzahlen der gefällten Produkte zeigt, daß sie etwas höher liegen, als die der entsprechenden Ausgangssubstanzen, deren Methoxylgehalt außerdem in einem bestimmten Zusammenhang zu den Mengen der Reaktionsprodukte steht. Diese sind um so größer, je mehr Methoxyl die ursprüngliche Schalensubstanz enthält. Der niedrigen Methoxylzahl der Kastanienschalen (2.2%) entsprechen 13—16% Ausbeute, dem höchsten Methoxylgehalt der Kernschalen von Kirsche und Pflaume (7.2% bis 7.5%) dagegen 28—29% Ausbeute. Mit dieser direkten Beziehung zwischen der Methoxylzahl von Pflanzenteilen und ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Salpetersäure steht die früher bei Holz gemachte Beobachtung in Einklang⁸⁾, wonach sich Rotbuchenholz nach der Methylierung bis auf 36% OCH_3 in konz. Salpetersäure vollständig löste und aus dieser zu 88% wieder ausgefällt werden konnte.

Ähnlich waren weiterhin die Ergebnisse in vorliegender Arbeit bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die aus den pflanzlichen Samenschalen mit Schwefelsäure dargestellten Lignine (vergl. Tafel 3). Für diese Versuche wurden als Ausgangssubstanzen die Ligninpräparate mit weitgehend verschiedenem Methoxylgehalt gewählt. Die Produkte lösten sich in der Säure auf und ließen sich mit Wasser zu einem kleinen Anteil ausfällen, dessen Menge auch hier wieder von der Höhe der Methoxylzahl der Ausgangsprodukte direkt abhängig war. Bei dem Ligninprodukt der Schalen von Roßkastanie

⁶⁾ B. 70, 413—421 [1937].

⁷⁾ Hilpert u. Hansi, B. 71, 935 [1938]; Hilpert u. Pfützenreuter, B. 71, 2222 [1938].

⁸⁾ Hilpert, Krüger u. Hechler, l. c., 1077.

(0.5% OCH₃) schieden sich beim Verdünnen der Salpetersäure nur geringe Spuren ab, die nicht weiter isoliert wurden. Dagegen konnten bei den Ligninen der Paranaß- und Bucheckernschalen (6—9% OCH₃) bereits etwa 5% gewonnen werden. Die größte Ausbeute aber von 15% ergab das am höchsten methylierte Ligninpräparat der Pflaumenkernschale (17% OCH₃).

Tafel 3.

Lignine mit Salpetersäure behandelt. Aus der Säure gefällte Produkte.

	% OCH ₃ des Ausgangs- materials	% Ausbeute	% Methoxyl	% C	% H	% Stickstoff	
						Dumas	Lunge
Roßkastanie.	0.5	Spuren	—	—	—	—	—
Paranaß	5.8	4.6	2.2	43.0	3.3	6.2	—
Buchecker. . .	9.0	5.2	3.1	41.2	3.5	7.4	1.5
Pflaumenkern	17.0	15.3	4.8	45.2	2.9	5.8	1.6

Der Gehalt an Stickstoff und Methoxyl dieser Reaktionsprodukte lag niedriger, als bei den aus den Schalensubstanzen gewonnenen Fällungsprodukten. Auch war bei ihnen der nach Lunge bestimmbare Anteil geringer, der Kohlenstoffgehalt dagegen höher.

Vergleicht man das Verhalten der von Natur aus verschiedenen methylierten Ligninpräparate gegen Salpetersäure mit den Ergebnissen, die früher bei der Behandlung von Zuckerhuminen mit Salpetersäure erzielt worden sind⁹⁾, so erkennt man eine deutliche Übereinstimmung. Ebenso wie bei dem wenig methylierten Lignin der Roßkastanienschalen war es auch beim gewöhnlichen Rohrzuckerhumin nicht möglich, nach Einwirkung der Salpetersäure aus dieser durch Fällung mit Wasser ein unlösliches Reaktionsprodukt zu gewinnen. Dieses gelang jedoch, als derselbe Versuch mit einem aufmethylierten Zuckerhumin durchgeführt wurde.

Die ähnlichen Eigenschaften der mit Säuren gewonnenen Lignine und Humine zeigen sich auch in den Versuchsergebnissen von O. A. Müller¹⁰⁾. Er stellte durch Chlorierung eine Analogie der Reaktionsweise von Lignin und Humin fest und schloß daraus auf eine nahe Verwandtschaft der Konstitution dieser beiden Körper.

Aus dem analogen Verhalten der Ligninpräparate und Zuckerhumine gegen Salpetersäure ergibt sich übereinstimmend mit den bisherigen Beobachtungen¹¹⁾, daß es nicht möglich ist, das in der heute noch gültigen Weise mit Säuren isolierte Lignin als charakteristischen Bestandteil der Pflanzen anzusehen. Die Frage, ob Pflanzenteile verholzt sind, darf daher nicht auf die

⁹⁾ Hilpert, Krüger u. Hechler, l. c., 1078.

¹⁰⁾ Papierfabrikant **37**, 184—188, 211—226, 237—240 [1939].

¹¹⁾ Vergl. z. B. Hilpert, Cellulosechem. **16**, 92—95 [1935]; Hilpert u. Hellwage, Cellulosechem. **17**, 25—28 [1936]; Hilpert, Littmann u. Wienbeck, B. **70**, 560—567 [1937].

Ligninzahlen zurückgeführt werden. Nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit sowie früheren Feststellungen¹²⁾ stellt vielmehr die Methoxylzahl ein charakteristisches Kennzeichen der pflanzlichen Gerüstsubstanz dar. Man kann mit Berechtigung die Verholzung als einen hohen Methylierungsgrad auffassen, was in Einklang mit der bereits vertretenen Ansicht von Sherebow¹³⁾ steht.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Versuche verwandten Samenschalen wurden in einer Kreuzschlagmühle gemahlen. Infolge der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Schalen enthielt das Mahlgut verschieden große Staubmengen, die sich aber durch ein feinmaschiges Drahtsieb leicht abtrennen ließen.

Die nunmehr gleichmäßigen Schalenpulver wurden 20 Stdn. mit Benzol-Alkohol 1:1 extrahiert und anschließend so lange mit Wasser ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1.52) setzte die Reaktion schon bei Zimmertemperatur teilweise sehr heftig ein. Die Substanzen mußten daher in kleinen Portionen in die auf -10° abgekühlte Säure vorsichtig eingetragen werden. Es wurden stets 5 g mit der 10-fachen Menge Salpetersäure angesetzt, worauf das Reaktionsgemisch 12 Stdn. unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen blieb. Nach dem Abfiltrieren durch eine Glasfritte wurde der Rückstand zunächst mit frischer Säure und dann erst mit Wasser ausgewaschen.

Die salpetersauren Lösungen wurden unter Umrühren in die 15-fache Menge Eiswasser eingetragen. Es fielen gelbe, zunächst schleimige Niederschläge aus, die sich nach kurzem Aufkochen gut absetzten und dann ebenfalls durch eine Glasfritte leicht filtriert und ausgewaschen werden konnten.

Die mit 72-proz. Schwefelsäure¹⁴⁾ nach König dargestellten Ligninpräparate der Schalen lösten sich in der Salpetersäure bei Zimmertemperatur äußerst langsam. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmung des Reaktionsgemisches auf etwa 50° trat jedoch vollständige Lösung ein. Es wurden 3 g Substanz mit der 15-fachen Menge Säure angesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

Der Gesamtstickstoff wurde nach der Mikromethode von Dumas, der Esterstickstoff mit dem Nitrometer nach Lunge bestimmt. Die Methoxyl-Bestimmung erfolgte nach der Methode von Vieböck und Schwappach¹⁵⁾. Die Werte der Elementaranalyse beziehen sich auf aschefreie, bei 80° im Hochvakuum getrocknete Substanzen.

¹²⁾ Hilpert u. Krüger, l. c., 401 u. 403.

¹³⁾ Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlenost], **15**, Nr. 9, 27—37 [1936].

¹⁴⁾ Schwalbe u. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle i. d. Zellstoff- u. Papierindustrie, Berlin 1931, S. 123.

¹⁵⁾ B. **63**, 2818 [1930].