

## 77. Wilhelm Overbeck und Hans Friedrich Müller: Über die Vorhydrolyse verschiedener Hölzer mit Wasser unter Druck und die damit verbundene Veränderung der Holzbestandteile, insbesondere des Lignins.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim.]  
(Eingegangen am 27. März 1942.)

Schon vor längerer Zeit konnte P. Klason<sup>1)</sup> zeigen, daß siedendes Wasser allein genügt, aus dem Holz Kohlenhydrate herauszulösen. Es gelang ihm, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser bis zu 10% der Holzsubstanz in Lösung zu bringen. Führt man die Wasserbehandlung bei Temperaturen über 100° im Autoklaven durch, so wird infolge der Abspaltung von Ameisensäure und Essigsäure aus dem Holz die Extraktlösung sauer, und die in Lösung gehenden Anteile nehmen beträchtlich zu. Daß das Wasser hierbei nicht nur Teile des Holzes löst, vielmehr auch auf den ungelösten Teil stark einwirkt, zeigt allein schon die dunkelbraune Farbe des extrahierten Holzes. Besonders deutlich wird die Veränderung des Holzes, wenn man versucht, ein vorhydrolysiertes Holz mit Calciumbisulfit aufzuschließen. Man bekommt dann einen ligninreichen, schwer bleichbaren Zellstoff. Es muß also durch die Einwirkung des Wassers das Lignin so verändert sein, daß es nur noch teilweise in Calciumbisulfitlauge löslich ist.

Dagegen läßt sich das auf verschiedenem Wege mit Wasser oder Säuren vorhydrolysierte Holz im alkalischen Verfahren gut aufschließen und gibt gegenüber unbehandeltem Holz einen veredelten Zellstoff. Diese, besonders in technischer Beziehung bedeutungsvollen Vorgänge sind in verschiedenen eigenen<sup>2)</sup> und zahlreichen fremden Arbeiten<sup>3)</sup> in den letzten Jahren eingehend untersucht worden.

Eine weitere Eigentümlichkeit des im vorhydrolysierten Holz enthaltenen Lignins ist seine Löslichkeit in Alkohol und Alkali. Es gelang uns, aus dem mit Wasser gekochten Material einen großen Teil des Lignins unter relativ milden Bedingungen zu lösen. Der nach diesen Extraktionen verbliebene Holzrückstand besteht aus Cellulose und einem Teil des Lignins, der sich durch besondere Widerstandsfähigkeit gegenüber ligninlösenden Reagenzien auszeichnet.

Diese in das Holzgefüge stark eingreifende Wirkung des hochehitzen Wassers wurde zunächst an Fichten- und Buchenholz, dann auch an den verholzten Teilen einjähriger Pflanzen untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß Fichtenholz gegen die Einwirkung des Wassers am widerstandsfähigsten ist. Buchenholz und die Stengel von Tabak und Sonnenblume werden stark angegriffen. Dabei wiesen die verholzten Teile der Einjahrespflanzen nur geringe Unterschiede gegenüber dem langjährigen Buchenholz auf.

### 1) Wasserkochung und Untersuchung der gewonnenen Extrakte.

Fichten- und Buchenholzmehl werden mit der 4—8-fachen Menge Wasser im Autoklaven nach 2-stdg. Anheizen 2 Stdn. bei verschiedenen Temperaturen

<sup>1)</sup> Beiträge z. Kenntnis d. chem. Zusammensetzung d. Fichtenholzes, Berlin 1911.

<sup>2)</sup> Bisher unveröffentlicht.

<sup>3)</sup> Vergl. die ausführliche Literaturzusammenstellung von G. Jayme, Chem.-Ztg. **66**, 89 [1942]. Außerdem G. Sirakoff, Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 205 [1941]; Th. Ploetz, Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 380 [1941].

gekocht. Nach der Behandlung läßt man den unverdünnten Extrakt ab und wäscht den Holzrückstand so lange mit warmem Wasser aus, bis dieses farblos abläuft. Durch Zurückwiegen des getrockneten Holzrückstandes bestimmt man den Gewichtsverlust bei der Kochung.

Die gelösten Stoffe bestehen aus Kohlenhydraten, die z. Tl. in polysaccharidischer Form vorliegen, wie die Erhöhung des Reduktionswertes (Fehling'sche Lösung) nach Hydrolyse mit Mineralsäuren zeigt. Zu ihrer Gewinnung dampft man die braunen Extraktlösungen im Vak. ein und gießt das noch flüssige Konzentrat in Methanol. Man erhält eine Polysaccharidfällung, die nach Lösen in wenig Wasser nochmals mit Methanol gefällt wird. Die vereinigten Methanollösungen dampft man im Vak. ein und versetzt die eingedampfte Lösung mit viel Methanol, wodurch eine zweite Fällung erhalten wird. Aus dem in Methanol löslichen Teil können durch fraktionierte Fällung mit 85-proz., 95-proz. und absol. Alkohol weitere Polysaccharidfraktionen gewonnen werden. Auf diese Weise gelingt es, eine Reihe von Polysaccharidfraktionen als weiße, hygroskopische Pulver zu gewinnen, die sich durch ihre Molekülgröße unterscheiden, und zwar besitzen die mit Methylalkohol gefällten Polysaccharide eine größere Kettenlänge als die mit Äthylalkohol ausgefällten. Als Beispiel sei die fraktionierte Fällung der Polysaccharide eines Buchenextraktes angeführt. Die Zuckerfraktionen wurden nach Willstätter-Schudel<sup>4)</sup> titriert und so die durchschnittliche Molekülgröße bestimmt. Die Zahl der Kettenglieder ist bei Fichte auf Glucose, bei Buche auf Xylose-Glucose (1:1) berechnet.

Tafel 1.

Fraktionierte Fällung der Polysaccharide eines Buchenextraktes. Bestimmung der Molekülgröße durch Titration nach Willstätter-Schudel.

Fraktion Nr.	Fällung mit	Titrierte cem $n_{10}$ -Jod	Berechnetes Mol.-Gew.	Zahl der Kettenglieder
1	90-proz. Methanol	11.84	1 710	13
2	absol. Methanol	18.30	1 080	8.0
3	85-proz. Äthanol	21.26	950	7.0
4	95-proz. Äthanol	29.25	695	5.1
5	absol. Äthanol	37.38	540	4.0

Aus der alkohol. Restlösung wird mit Äther ein dunkler Sirup ausgefällt, der aus einem Gemisch von monomeren mit etwas dimeren Zuckern besteht. Im Äther löst sich nur eine geringe Menge eines harzigen Stoffs.

Zur Extraktion der Stengel von Sonnenblume und Tabak wurden diese in grünem Zustand entrindet und sorgfältig vom Mark befreit, die verholzten Teile getrocknet und zerkleinert. Die Kochung wurde mit der 9—10-fachen Menge Wasser wie beim Fichten- und Buchenholz durchgeführt und die Wasserextrakte in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

Die Ergebnisse der Wasserkochungen der Hölzer von Buche, Fichte, Tabak und Sonnenblume und die Zerlegung der Wasserextrakte durch Fällung mit Alkohol sind in Tafel 2 aufgeführt:

<sup>4)</sup> B. 51, 780 [1918].

Tafel 2.

Wasserkochungen verschiedener Hölzer und Zerlegung der dabei erhaltenen Wasserextrakte.

Holzart	Wasserkochung		Wasserextrakte		
	Temp.	Kochdauer Stdn.	gelöst %	alkohol- unlöslich %	alkohol- löslich %
Fichte .....	150°	2	12.2	78	22
Buche .....	130°	2	13.5	96	4
„ .....	150°	2	25.9	73	27
„ .....	150°	15	29.5	62	38
Tabak .....	160°	2	33.3	36	64
Sonnenblume .....	140°	2	18.5	48	52
„ .....	165°	2	38.0	24	76

Durch die Behandlung mit Wasser unter Druck kann beim Buchenholz und den Stengeln der einjährigen Pflanzen bis zu ein Drittel der Holzsubstanz gelöst werden. Bei der Fichte ist der lösliche Anteil geringer. Die Ausfällung der Polysaccharide mit Alkoholen zeigt folgendes Bild: Bei der Buche und der Fichte gehen die Hemicellulosen zum überwiegenden Teil in polysaccharidischer Form in Lösung, mit steigender Kochtemperatur nimmt aber auch der Anteil der monomeren Zucker zu. Bei den einjährigen Pflanzen überwiegen in der Extraktlösung die monomeren Zucker. Ein deutlicher Unterschied zwischen einjährigen und langjährigen Pflanzen ergibt sich auch, wenn man die durch Alkoholfällungen getrennten Kohlenhydratfraktionen nach Willstätter-Schudel titriert und daraus das Durchschnitts-Molekulargewicht berechnet.

Tafel 3.

Titration der durch Alkoholfällungen getrennten Kohlenhydratfraktionen nach Willstätter-Schudel.

Holzart	Methanolfällungen			Äthanol-fällungen		
	ccm $n_{10}^2$ -Jod	ber. Mol.-Gew.	Zahl der Ketten- glieder	ccm $n_{10}^2$ -Jod	ber. Mol.-Gew.	Zahl der Ketten- glieder
Fichte .....	13.25	1 510	9.2	20.20 30.04	990 665	6.0 4.0
Buche .....	11.84 18.30	1 710 1 080	13 8.0	21.26 29.25 37.38	950 695 540	7.0 5.1 4.0
Tabak .....	26.59	770	5.2	39.35	510	3.4
Sonnenblume .....	49.70	395	2.6	63.48	320	2.0

Tafel 3 läßt erkennen, daß bei den Einjahrespflanzen die mit Wasser in Lösung gebrachten Polysaccharide geringere Kettenlänge als die aus Buchen- und Fichtenholz gelösten aufweisen.

## 2) Verhalten des vorhydrolysierten Holzes gegenüber Calciumbisulfitlösung.

Die nach der Wasserkochung erhaltenen Holzrückstände wurden mit Calciumbisulfitlösung in Bombenröhren eingeschmolzen und in einem Schüttelofen 10 Stdn. bis zu einer Höchsttemperatur von 135° gekocht. Zum Vergleich wurden die nichtvorbehandelten Hölzer unter denselben Bedingungen behandelt. Man bekommt so die in Tafel 4 angeführten Werte.

Tafel 4.

Aufschluß der mit Wasser gekochten Hölzer mit Calciumbisulfitlösung.

Holzart	Wasservorkochung			Sulfitkochung (Werte bezogen auf Originalholz)		
	Temp.	Versuchsdauer Stdn.	gelöst %	Ausbeute %	Lignin %	Pentosan %
Fichte .....	150°	unbehandelt		48.5	1.3	3.1
„ .....		2	12.2	47.0	4.0	2.8
Buche .....	130°	unbehandelt		45.5	0.8	4.8
„ .....		2	13.5	49.5	4.3	5.2
„ .....	150°	2	25.9	39.0	3.8	3.6
Tabak .....	160°	unbehandelt		43.2	1.2	2.4
„ .....		2	33.3	35.1	5.4	1.8
Sonnenblume .....	165°	unbehandelt		42.9	0.8	2.8
„ .....		2	38.0	33.6	7.2	1.2

In der Gegenüberstellung fällt besonders die Veränderung der Ligninwerte auf. Man erhält statt 0.8—1.3% Lignin im Zellstoff aus unbehandelten Hölzern 3.8—7.2% Lignin, wenn vorhydrolysiertes Holz aufgeschlossen wird. Das Lignin muß demnach durch die Wasserkochung derart verändert sein, daß sich ein Teil nicht mehr in Bisulfit löst.

Wird durch die Wasserkochung ein großer Teil der Hemicellulosen aus dem Holz gelöst, so beobachtet man bei dem nachfolgenden Sulfitaufschluß einen starken Abfall der Ausbeute. Dies muß darauf zurückgeführt werden, daß durch die Entfernung der die Cellulose schützenden Hemicellulosen die Cellulose beim Sulfitaufschluß dem Angriff der Säure stärker ausgesetzt ist.

## 3) Verhalten des vorhydrolysierten Holzes gegenüber Alkohol und Alkali.

Schüttelt man mit Wasser vorhydrolysiertes Holzmehl mit Alkohol durch, so färbt sich dieser sofort stark rotbraun. Zur näheren Untersuchung wurden die vorhydrolysierten Hölzer im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Alkohol extrahiert. Die tiefroten Lösungen wurden im Vak. bis auf 20—30ccm eingengt und durch Eingießen in Wasser gefällt. Aus der wäbr. Lösung konnte mit Chloroform noch etwas Substanz ausgezogen werden. Die in Alkohol löslichen Produkte sind rotbraune Pulver, die sich durch ihren hohen Methoxylgehalt auszeichnen und einen leicht löslichen Teil des durch die Wasserkochung veränderten Lignins darstellen.

Nach der Extraktion der vorhydrolysierten Hölzer mit Alkohol wurden diese mit 4-proz. Natronlauge bei 20° so lange behandelt, bis die abfließende Lauge nicht mehr gefärbt war. Der dem Holz entzogene Stoff konnte z. Tl. durch Ansäuern der Extraktlösungen gefällt werden. Es handelt sich um braune Pulver, die aus einem Gemenge von Lignin mit Kohlenhydraten bestehen. Zur Abtrennung des Lignins versetzt man entweder das Produkt mit 65-proz. Schwefelsäure und isoliert das Lignin aus dem Hydrolysat oder man kocht das Gemisch so lange mit Alkohol aus, bis der Extrakt nicht mehr gefärbt ist. Aus den eingedampften Alkohollösungen kann das Lignin durch Fällen mit Wasser gewonnen werden. Der nach Ansäuern der alkalischen Extraktlösungen in der Lösung verbliebene Rest besteht aus Polysacchariden.

Die mit Alkohol und Natronlauge bei niedriger Temperatur ausgezogenen, wassergekochten Hölzer wurden dann mit 1-proz. Natronlauge erschöpfend gekocht. Durch diese Behandlung konnte nochmals ein beträchtlicher Teil in Lösung gebracht werden. Durch Ansäuern der alkalischen Extraktlösungen wurde das Lignin direkt als braunes Pulver gewonnen. Die gelösten Kohlenhydrate blieben in der sauren Lösung.

Durch die oben geschilderten Extraktionen war es uns gelungen, aus dem vorhydrolysierten Holz fast alle Hemicellulosen und einen großen Teil des Lignins herauszulösen. Um ein Maß für die durch das hoch erhitzte Wasser hervorgerufene Veränderung des Holzes zu bekommen, führten wir dieselben Extraktionen auch an unbehandelten Hölzern durch. Die Ergebnisse sind in den Tafeln 5 und 6 gegenübergestellt.

Tafel 5.

## Extraktionen der wassergekochten Hölzer mit Alkohol und Alkali.

Holzart	Wasser		Alkohol		4-proz. NaOH		1-proz. NaOH		Insgesamt gelöst	
	Temp.	gelöst	gelöst	Lignin	gelöst	Lignin	gelöst	Lignin	%	davon Lignin
		%	%	%	%	%	%	%		%
Fichte . . . . .	150°	12.2	1.4	1.4	0.6	0.4	2.3	0.8	16.5	2.6
Buche . . . . .	130°	13.5	1.5	1.5	2.4	0.8	7.2	2.8	24.6	5.1
„ . . . . .	150°	25.9	4.4	4.4	11.7	3.2	14.0	6.1	56.0	13.7
Tabak . . . . .	160°	33.3	2.6	2.6	8.3	4.2	17.4	7.3	61.6	14.1
Sonnenblume	140°	18.5	4.7	4.7	18.6	2.3	9.1	3.3	50.9	10.3
„	165°	38.0	8.5	8.5	5.9	2.1	13.0	4.5	65.4	15.1

Tafel 6.

## Extraktionen der unbehandelten Hölzer mit Alkohol und Alkali.

Holzart	Alkohol		4-proz. NaOH		1-proz. NaOH		Insges. gelöst	
	gelöst	Lignin	gelöst	Lignin	gelöst	Lignin	%	davon Lignin
	%	%	%	%	%	%		%
Buche . . . . .	0.7	0.2	21.8	0	14.8	1.7	37.3	1.9
Tabak . . . . .	11.4	1.7	22.6	1.1	7.2	2.1	41.2	4.9
Sonnenblume	7.4	1.3	26.5	1.7	9.0	2.0	42.9	5.0

Bei Vergleich der in den Tafeln 5 und 6 angeführten Zahlen ergibt sich folgendes Bild: Durch die Druckkochung mit Wasser wird das Gefüge der Hölzer derart verändert, daß bei nachfolgender Extraktion mit Alkohol, dann mit Alkali wesentlich größere Anteile des Holzes gelöst werden können als bei Extraktion unbehandelter Hölzer. Besonders das Lignin zeigt eine bedeutend größere Löslichkeit, und es gelingt bei Buche und den Einjahrespflanzen beinahe zwei Drittel des ursprünglich im Holz vorhandenen Lignins zu lösen. Fichtenholz, das sich schon gegenüber der lösenden Wirkung des Wassers widerstandsfähiger gezeigt hatte, wird auch durch die nachfolgenden Extraktionen weniger angegriffen.

Bei dem Versuch, den nach den oben beschriebenen Extraktionen im Holz zurückgebliebenen Ligninrest zu isolieren, zeigte dieser Teil des Holzlignins ein merkwürdiges Verhalten. Es gelang uns nämlich nicht, aus dem bei Buche und Fichte gewonnenen Restholz den unlöslichen Teil des Lignins rein darzustellen. Vielmehr wurden durch Behandlung mit Schweizers Lösung<sup>5)</sup> und mit 65–72-proz. Schwefelsäure Ligninpräparate gewonnen, die noch beträchtliche Kohlenhydratmengen enthielten. Man kann sich dieses Verhalten nur so erklären, daß dieser Teil irgendwelche Kohlenhydrate so einhüllt, daß diese nicht gelöst werden können.

Bei den einjährigen Pflanzen konnte diese Feststellung nicht gemacht werden. Hier wurde aus den Resthölzern ein reines Lignin mit einem besonders hohen Methoxylgehalt (17.5–18.5% OCH<sub>3</sub>) erhalten.

#### 4) Der Mechanismus der Wasserkochung.

Die beschriebenen Untersuchungen führen zu folgender Anschauung über die Vorgänge bei der Wasserkochung:

Unter der Einwirkung des hocherhitzten Wassers werden aus dem Holz Essigsäure und Ameisensäure abgespalten. In dem schwach sauren Medium wird die Hydrolyse der Hemicellulosen eingeleitet, welche z. Tl. in Lösung gehen. Nehmen wir an, daß im Holz eine chemische Bindung zwischen Lignin und Kohlenhydraten besteht, so wird durch die Abspaltung der Hemicellulosen das Lignin z. Tl. in eine in Alkohol und Alkali leichter lösliche Form übergeführt. Zu gleicher Zeit können an den freigelegten Verknüpfungsstellen Kondensationsreaktionen eintreten, wodurch ein Teil des Lignins so verändert wird, daß er mit Calciumbisulfidlösung nicht gelöst werden kann. Beim Sulfitaufschluß des unbehandelten Holzes findet schon bei Temperaturen, bei denen noch keine hydrolytische Spaltung der Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung möglich ist, eine Sulfonierung des Ligninmoleküls statt, und die entstehende Ligninsulfonsäure bzw. ihr Calciumsalz geht zusammen mit den Hemicellulosen in Lösung. Indessen kann auch in der Sulfitkochung gegen Ende des Aufschlusses ein als Schwarzkochung bekannter Kondensationsvorgang des Ligninmoleküls eintreten, nämlich dann, wenn bei falscher Ausführung der Kochung die Acidität der Kochsäure durch Bildung von Schwefelsäure einen zu hohen Grad erreicht. Diese Erscheinung ist besonders dann gegeben, wenn mit kalkarmer Kochlauge bei hoher Temperatur gearbeitet wird.

Im alkalischen Verfahren ist das mit Wasser vorextrahierte Holz trotz der beschriebenen chemischen Veränderung des Lignins aufschließbar. Dies

<sup>5)</sup> Nach K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. 518. 62 [1935].

beruht darauf, daß das Alkali nicht nur lösende, sondern auch stark abbauende Wirkung besitzt und so das hochkondensierte Lignin unter teilweiser Abspaltung seines Moleküls in Lösung bringt.

Im folgenden beschäftigte uns die Frage, ob die für den Sulfitaufschluß des wassergekochten Holzes so unangenehme Veränderung des Lignins eine Folge zu langer Wassereinwirkung sei und ob man nicht durch eine kurze Behandlung des Holzes mit Wasser diese Veränderung vermeiden könne.

Hierzu wurden betriebsmäßige Buchenhackschnitzel mit der 5-fachen Menge Wasser kurze Zeit möglichst hoch erhitzt, indem man den Kocher in ein schon vorgewärmtes Heizbad einsetzte, das Bad schnell auf 190—210° erhitzte und nach der gewünschten Zeit den Kocher sofort entfernte und abkühlte. Hierbei erreichten die Innentemperaturen höchstens 150°.

Unter diesen Bedingungen erhält man ein Holz, das sich äußerlich kaum von unbehandeltem Holz unterscheidet. Auch beim Sulfitaufschluß verhält es sich vollkommen normal. Die Extraktlösungen sind in den meisten Fällen noch neutral und enthalten nur wenige Prozent des Holzes gelöst.

Die Lösung ist zunächst rötlich-braun. Bei Erhitzen der angesäuerten Lösung fällt ein hellbraunes Pulver aus, und die Lösung wird fast klar. Bilden sich Schimmelpilze an der Oberfläche der Lösung, so werden ebenfalls braune Flocken abgeschieden, die zu Boden sinken. Zur näheren Untersuchung engt man die Lösung im Vak. ein und versetzt den gesamten Eindampfrückstand mit Alkohol. Man erhält eine weiße Polysaccharidfällung (Titration nach Willstätter-Schudel: 1 g Sbst. = 21.51 ccm  $n_{10}$ -Jod; Methoxyl: 2.1%). Aus der alkohol. Lösung kann durch Eindampfen und nochmaliges Fällen mit absol. Alkohol eine zweite Polysaccharidfraktion ausgefällt werden (1 g Sbst. = 58.24 ccm Jod). Nach Abfiltrieren engt man die alkohol. Restlösung nochmals ein und gießt den Rückstand in Wasser. Es fällt ein hellbraunes Pulver aus, das 17.1% Methoxyl enthält, also Lignin der Buche ist.

Die kurze Behandlung des Holzes mit Wasser bewirkt demnach die Lösung einer im Holz vorhandenen Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung, allerdings nur in einer Menge von 1—2% des Holzes. Es muß sich um eine äußerst unbeständige Verbindung handeln, da ihre Lösung aus dem Holz nur so lange erfolgt, als die Extraktionslösung neutral ist.

Dieser Vorgang findet auch am Anfang jeder langen Kochung so lange statt, bis ungefähr 3% des Holzes gelöst sind. Bei weiterer Kochung wird durch die Abspaltung der Säuren die Extraktionslösung sauer. Es kommt nicht mehr zur Herauslösung von Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen, da deren Spaltung im Holz unter dem Einfluß der Säuren schneller vor sich geht. Es wird dann nur noch der Kohlenhydratanteil gelöst. Das Lignin wird durch die Spaltung der Bindungen teils in Alkohol oder Alkali löslich, teils infolge Kondensation in Bisulfit unlöslich.

Es gelingt also, nur einige (höchstens 4—5) Prozente des Holzes mit Wasser unter Druck in Lösung zu bringen, ohne das Lignin zu verändern. Diese Grenze kann noch etwas verschoben werden, wenn man die abgespaltenen Säuren mit Natriumacetat abpuffert. Dann kann bis zu 7% des Holzes ohne Veränderung des Holzrückstandes gelöst werden. Auch durch mehrmalige, kurze Wasserkochung kommt man etwas weiter. So konnte durch 3-mal wiederholte, kurze Kochung mit Wasser 7% des Holzes ohne Schaden für das Lignin gelöst werden.

## Zusammenfassung.

Durch die Kochung verschiedener Hölzer mit Wasser unter Druck kann ein bedeutender Teil der Hemicellulosen gelöst werden. Besonders stark ist der Eingriff bei Laubhölzern und den Stengeln einjähriger Pflanzen. Die starke Einwirkung des Wassers beruht auf der Abspaltung von Essigsäure und Ameisensäure aus dem Holz, wodurch die Extraktlösung sauer und die Hydrolyse der Holzbestandteile wesentlich beschleunigt wird.

Die mit Wasser gelösten Stoffe bestehen neben geringen Mengen Pflanzenharz ausschließlich aus Kohlenhydraten, die durch fraktionierte Fällung mit Alkoholen in Mono- und Polysaccharide getrennt werden können. Dabei zeigen die Einjahrespflanzen deutliche Unterschiede von dem Holz der Fichte und der Buche. Während bei letzteren ein großer Teil der Hemicellulosen in langkettiger Form gelöst wird, gehen bei den einjährigen Pflanzen die Zucker meist in monomerer Form in Lösung.

Der nach der Wasserkochung verbliebene Holzurückstand zeigt gegenüber unbehandeltem Holz große Veränderungen. Vor allem das Lignin besitzt ein von normalem Holzlignin abweichendes Verhalten. Dies äußert sich in folgenden Punkten:

1) Ein Teil des im Holzurückstand enthaltenen Lignins kann mit Alkohol bei niedriger Temperatur gelöst werden.

2) Ein weiterer Teil des Lignins wird durch verd. Alkali zusammen mit Polysacchariden gelöst.

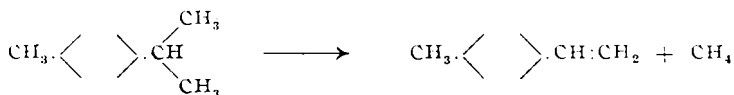
3) Das Lignin des Holzurückstands ist teilweise in Bisulfit unlöslich, so daß beim Sulfitaufschluß von vorextrahiertem Holz ein ligninreicher, schwer zerfaserbarer Zellstoff erhalten wird.

Bei nur kurzer Einwirkung des Wassers unter Druck gelingt es, wenige Procente des Holzes in Form einer äußerst labilen Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung zu lösen und ein unverändertes Restholz zu erhalten. Größere Kohlenhydratmengen ohne Schädigung des Lignins aus dem Holz zu lösen, ist unmöglich. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß das Lignin mit den Kohlenhydraten im Holz chemisch verbunden ist. Durch die Aufspaltung dieser Bindungen geht das Lignin einerseits in einen leicht löslichen Zustand über. Andererseits kann es an den früheren Verknüpfungsstellen zu Kondensationsreaktionen kommen, wodurch ein Teil des Lignins höhermolekular und damit in Bisulfitlösung unlöslich wird.

### 78. Hans Breneck † und Hans Friedrich Müller: Die thermische Spaltung des *p*-Cymols.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim.]  
(Eingegangen am 27. März 1942.)

Leitet man dampfförmiges Cymol bei hoher Temperatur durch ein glühendes Metallrohr, so findet eine thermische Spaltung statt, wobei die Isopropylseitenkette unter Abspaltung von Methan in eine Vinylseitenkette verwandelt wird. Man erhält aus Cymol das *p*-Methylstyrol.



Diese Umwandlung ist in einigen Patentschriften erwähnt, die die Herstellung von Styrol und seinen Homologen aus alkylierten Benzolderivaten behandeln<sup>1)</sup>. Hierbei werden Benzolderivate wie Äthylbenzol, *n*-Propyl-

<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 550055 (C. 1932 I, 3890); Amer. Pat. 1541175; Amer. Pat. 2036510.