

Zur Kenntnis des Lignins

II. Mitteilung

Über die Darstellung von Primärlignin

Von

Alfred Friedrich und Botho Brüda

(Aus dem medizinisch-chemischen Institute der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925)

In der vorangehenden Mitteilung¹ wurde über die Gewinnung eines in organischen Lösungsmitteln löslichen Lignins mit hohem Methoxygehalt berichtet, welches zur Unterscheidung von anderen Ligninen als Primärlignin bezeichnet wurde. Mit der Darstellung des Primärlignins, in welchem die Inkrustsubstanz des Holzes in einer von den zahlreichen Begleit- und Bildungsstoffen des Holzes befreiten und wahrscheinlich nur wenig veränderten Form vorliegt, ergeben sich auch weitere die Chemie des Lignins und des Holzes betreffende Fragen.

So ist es für die Chemie des Lignins im allgemeinen von Interesse zu wissen, ob das gesamte, im Holz vorhandene Lignin das nach der beschriebenen Methode gewinnbare Primärlignin ist oder ob sich noch andere Lignine oder ligninähnliche Substanzen im Holze vorfinden. Diese Frage ist um so naheliegender als die Ausbeuten an Primärlignin durchschnittlich 13 bis 14⁰/₀ (bezogen auf die angewandte Holzmenge) betragen, indes nach der Methode von Willstätter und Zechmeister² sowie nach vielen anderen Methoden das Lignin in Ausbeuten bis zu 30⁰/₀ erhalten wird. Die große Empfindlichkeit des Primärlignins gegen chemische Einflüsse und der Umstand, daß dasselbe durch hochkonzentrierte Salzsäure unter Abspaltung von Methoxyi leicht zu einem nur mehr in Lauge löslichen, huminartigen Produkte kondensiert wird, ergeben die Möglichkeit, daß die Dauer der Hydrolyse bei der Primärlignindarstellung auf das zu gewinnende Lignin Einfluß haben kann und die Eigenschaften der gewonnenen Produkte zum Teil bedingt. Zur Klärung dieser elementaren Fragen wurde eine möglichst quantitative Bestimmung und Untersuchung sämtlicher im Holz vorhandenen Stoffe durchgeführt, ferner der Einfluß der Hydrolyse auf das zu gewinnende Primärlignin eingehend studiert. Für diese Untersuchungen wurde das Holz der Weißbuche gewählt.

¹ Monatshefte für Chemie. 46. Bd., 1. u. 2. Heft (1925).

² Ber. 46, 2401 (1913).

Bei den ersten Versuchen, ein Lignin durch Hydrolyse des Holzes mit 16% Salzsäure darzustellen, wurde die ursprüngliche Methode von Grüß¹ dadurch verbessert, daß zunächst eine restlose Entfernung der Harzanteile durchgeführt wurde. Diese Abänderung ergab sich aus der einfachen Überlegung, daß vor der Hydrolyse des Holzes alle im Alkohol löslichen Anteile des Holzes entfernt werden müssen, da nach der Hydrolyse desselben das Primärlignin durch Alkoholextraktionen gewonnen wird. Die quantitative Entfernung der Harze ist jedoch nicht nur für die Gewinnung des Primärlignins, sondern ganz allgemein für die Ligningewinnung von Bedeutung, wie sich aus nachstehender Untersuchung ergibt. Zur Gewinnung der Harze wird nach Angabe der verschiedenen Autoren² das Holz mit Alkohol, Benzol, Äther oder Gemischen dieser Lösungsmitteln entweder nur gewaschen oder extrahiert. Ob die Extraktion bis zur Erschöpfung des Materials durchgeführt wurde, ist nicht ersichtlich. Der Harzgehalt der verschiedenen Hölzer wird mit 0.7 bis 3% angegeben,³ bei der Buche z. B. mit rund 0.8%. Wir fanden jedoch, daß zur quantitativen Entfernung der Harze der feine Holzstaub mindestens 7 Stunden im Soxhletapparat extrahiert werden muß und erhielten bei Anwendung eines Gemisches von Benzol-Alkohol (1:1) als Extraktionsmittel nach zwölfstündiger Extraktion eine Ausbeute (Harze, Wachse) von rund 3%. Ähnliche Ausbeuten bekamen wir bei gleichartiger Extraktion mit Äther allein. Diese Ausbeuten, welche die in der Literatur angegebenen bis auf das Vierfache übersteigen, wurden wiederholt gefunden und sowohl durch Wägung des gewonnenen Harzes als auch durch die Gewichtsabnahme des Holzes bestimmt. Wesentlicher als die große Ausbeute an Harzen ist jedoch die Veränderung, welche durch diese erschöpfende Extraktion in den analytischen Daten des Holzes eintritt. Das Weißbuchenholz (lufttrocken, 8% Feuchtigkeit) ergab vor der Extraktion einen Methoxylgehalt von 7.5% und einen Gehalt an furfurolerzeugenden Substanzen (berechnet auf Pentosan) von 26.7%. Nach der Entharzung zeigte das Holz einen Methoxylgehalt von 5.20% und einen Gehalt an furfurolerzeugenden Substanzen von 9.77%. Der Methoxylgehalt des Holzes ist also durch die Harzextraktion um mehr als ein Drittel gesunken. Das isolierte, von den Extraktionsmitteln restlos befreite Harz ergab einen Methoxylgehalt von 5.20%. Berechnet man auf Grund des Methoxylgehaltes und der Ausbeute des Harzes die Erniedrigung, welche der Methoxylgehalt des Holzes durch die Entfernung der Harze erfahren muß, so zeigt sich, daß dieselbe nur einen Teil der tatsächlichen Senkung des Methoxylgehaltes ausmacht. Der restliche Teil dürfte wahrscheinlich

¹ Ber. d. bot. Ges. 38, 361 (1920), Ref. Zentralbl., 1921, II., 979.

² Literatur siehe Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«, Zeitschr. f. angew. Chemie 169 (1924).

³ Hans Pringsheim, »Die Polysaccharide«, 2. Aufl. Verlag Julius Springer, Berlin, 1923.

auf ätherische Öle fallen, die gleichzeitig mit den Harzen extrahiert werden, jedoch beim Abdampfen des Extraktionsmittels mit diesem übergehen.

In der Literatur finden sich einige Arbeiten¹ über den Ligningehalt der verschiedenen Hölzer, in welchen derselbe aus der Methylzahl des Holzes durch Umrechnung ermittelt wird. Die errechneten Ligninwerte sind außergewöhnlich hoch, da das Holz ohne Vorbehandlung in Form von Holzschliff oder von Holzspänen zur Methoxylbestimmung herangezogen wurde. Wie später gezeigt werden soll, ist nur der Methoxylgehalt des quantitativ entharzten Holzes der vorhandenen Menge Lignin entsprechend.

Die gewonnenen Harze zeigen außer dem Methoxylgehalt noch eine Reihe von Eigenschaften, in welchen sie mit dem Lignin übereinstimmen. Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Harze ergab bei einem Aschengehalt von 5·42⁰/₀ einen Kohlenstoffgehalt von 63·2⁰/₀ und einen Wasserstoffgehalt von 7·3⁰/₀, berechnet auf aschefreies Material. Dieser Kohlenstoffgehalt ist derselbe wie er bei Primärlignin des Fichtenholzes gefunden wurde, der Wasserstoffgehalt ungefähr um 1⁰/₀ höher als dieser. Unterwirft man die Harze einer Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure, so werden nur 5⁰/₀ hydrolysiert, indeß 95⁰/₀ gleich dem Lignin gegen diese Hydrolyse beständig sind. Das Harz, welches nach der Hydrolyse keinen Aschengehalt zeigt, ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 65·1⁰/₀ und einen Wasserstoffgehalt von 6·1⁰/₀. Es ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als vor der Hydrolyse. Die Harze sind somit zum Unterschied von den anderen Stoffen des Holzes im nachfolgenden, für das Lignin charakteristischen chemischen Verhalten demselben analog:

1. Die Harze zeigen einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, der mit den in der Literatur angegebenen Daten² der Lignine gut übereinstimmt und enthalten Methoxylgruppen.

2. Die Harze und das Primärlignin bilden die in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen, festen Stoffe des Holzes.

3. Die Harze werden von hochkonzentrierter Salzsäure nicht hydrolysiert und zeigen bei dieser Behandlung ein dem Primärlignin analoges Verhalten.

Diese Untersuchungen zeigen einerseits, wie wesentlich die quantitative Entfernung der Harze für die Gewinnung eines einheitlichen Lignins ist, andererseits, daß die Verunreinigung eines Lignins durch Harze in den analytischen Daten des Lignins kaum zum Ausdruck kommen kann.

¹ Abderhalden. »Biochemisches Handlexikon«. 2. Bd., p. 241 (1911). Verlag Julius Springer, Berlin.

² Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«. Zeitschr. für angew. Chemie 169 (1924).

Nach der Harzextraktion wird das Holz durch Auslaugen mit kalter, fünfprozentiger Natronlauge, wie dies im experimentellen Teil näher beschrieben ist, von Gummistoffen befreit. Die Ausbeute an Holzgummi wurde bei der Weißbuche mit 27⁰/₀ (bezogen auf die angewandte Holzmenge) gefunden. Diese Ausbeute stimmt mit den Angaben der Literatur¹ überein. Nach der Befreiung von Gummi zeigt das Holz einen Methoxylgehalt von 6·6⁰/₀ und einen Pentosagehalt von 14·3⁰/₀. Die gefundene Erhöhung des Methoxylgehaltes von 5·5⁰/₀ des entharzten Holzes auf 6·6⁰/₀ des entharzten und entgummigten Holzes stimmt mit der durch die Entnahme des Holzgummis zu errechnenden Erhöhung des Methoxylgehaltes überein. Der auf Pentosan berechnete Wert für furfurolerzeugende Substanzen wurde experimentell höher gefunden als der theoretisch berechnete. Das so vorbehandelte Holz gelangt nach Entfernung der Lauge lufttrocken zur Hydrolyse mit 16prozentiger Salzsäure. Von der ursprünglich angewandten Holzmenge kommen hierfür nur mehr 70⁰/₀ in Betracht; der Verlust von 30⁰/₀ ergibt sich aus 3⁰/₀ Harzen und 27⁰/₀ Holzgummi.

Zur Gewinnung des Lignins nach der Methode von Grüß wird das vorbehandelte Holz mit dem gleichen Volumen 16prozentiger Salzsäure verrieben und durch 48 Stunden sich selbst überlassen. Dann erfolgt die Extraktion des Lignins mittels Alkohols. In der I. Mitteilung wurde bereits hervorgehoben, daß die Extraktion des Lignins nur dann gelingt, wenn das Holz im salzsäurefeuchten Zustande zur Extraktion mit Alkohol gelangt. Entfernt man vor der Extraktion die Salzsäure, so bleibt das Holz unverändert. Die vorliegenden systematischen Untersuchungen über den Einfluß der Hydrolyse auf das Lignin haben gezeigt, daß die der Alkoholextraktion vorangehende Hydrolyse des Holzes prinzipiell nicht nötig ist. Die Anwesenheit von Salzsäure bei der Alkoholextraktion allein genügt, um das Lignin in Lösung zu bringen. Die Vorhydrolyse hat jedoch Einfluß auf die Ausbeuten an Lignin, wie aus der später folgenden Tabelle ersichtlich.

Das Gesamtergebnis dieser Versuche ist folgendes: Von dem gesamten, im Holz vorhandenen Lignin können 90⁰/₀ durch entsprechende Hydrolyse mit 16prozentiger Salzsäure und Alkoholextraktion als Primärlignin gewonnen werden. Bis zu einer Hydrolysendauer von 48 Stunden bleiben die gewonnenen Primärlignine in ihren analytischen Daten annähernd gleich, nur in der Farbe der Produkte zeigt sich eine Abstufung, als mit zunehmender Hydrolysendauer die Produkte ein dunkleres Aussehen bekommen. Bei Hydrolysen über 48 Stunden zeigen die gewonnenen Lignine eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und eine Senkung des Methoxylgehaltes. Der gleiche Fall tritt ein, wenn zur Hydrolyse eine stärkere Salzsäure verwendet wird. Es ist nicht möglich, durch

¹ Czapek, »Biochemie der Pflanzen«, I., p. 686 bis 687. Verlag Gustav Fischer, Jena (1922).

einmalige Hydrolyse des Holzes das gesamte Primärlignin zu gewinnen; erst die Vereinigung mit der Ausbeute der zweiten Hydrolyse ergibt den größten Teil des auf die genannte Weise

Dauer der Hydrolyse (in Stunden)		C	H	OCH ₃	Ausbeute	Gesamt- ausbeute	
I. Hydrolyse	II. Hydrolyse	in Prozenten					
—	—	59·87	5·83	27·59	5	—	
		59·88	5·85	27·57			
3	—	—	—	—	5	12·5	
	5	—	—	—	7·5		
6	—	—	—	—	7·5	13·5	
	18	—	—	—	6		
9	21	—	—	—	9	14	
		—	—	—	5		
12	—	60·16	6·07	27·72	9	—	
		59·73	6·11	27·32			
24	—	60·02	6·15	27·17	9	—	
		60·32	6·10	27·07			
48	—	60·28	5·87	26·88	9	—	
		59·98	6·08	27·13			
	24	60·54	60·54	6·11	26·08	4	13
			60·62	6·15	25·67		
	48	48	60·81	5·94	25·25	4·5	13·5
			60·76	6·12	25·65		
96	—	61·24	6·38	23·61	9·5	—	
		61·35	6·20	23·00			
48 (HCl d = 1·17)		60·89	5·44	24·46	11·25	—	
		60·50	5·68	23·88			

gewinnbaren Primärlignins. Sämtliche gewonnene Lignine sind fast frei von furfurolerzeugenden Substanzen.

Bei der quantitativen Pentosanbestimmung nach Tollens tritt nur eine Rotfärbung der salzsauren Phloroglucinlösung auf. Die Ergebnisse der Hydrolysenversuche sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich. Alle Hydrolysen, mit Ausnahme der am Schluß speziell bezeichneten Hydrolyse, wurden mit 16prozentiger Salzsäure ausgeführt. Unter »Hydrolyse II« ist die Hydrolyse des nach Entnahme von Lignin zurückbleibenden Holzurückstandes zu verstehen.

Der Methoxygehalt des Holzurückstandes sinkt entsprechend der Menge des gewonnenen Lignins.

Mit zwei Hydrolysen ist das Material fast erschöpft, bei einer dritten Hydrolyse können nur mehr geringe Mengen Primärlignin gewonnen werden. Dennoch enthält das Holz nach vollständiger Entnahme von Primärlignin 0·6% Methoxyl, was in bezug auf das Weißbuchenholz einem Primärligningehalt von 1·6% entsprechen würde. Die Gewinnung dieses etwa im Holzurückstand verbleibenden Lignins wurde zunächst nach der Methode von Willstätter und Zechmeister versucht. Das dabei erhaltene Produkt hat einen Methoxygehalt von 13·3% und wurde in einer Ausbeute von rund 2% bezogen auf ursprüngliches Weißbuchenholz, erhalten. Es blieb somit die Frage offen, ob es sich bei diesem im Holzurückstand verbleibenden Lignin um ein zweites Lignin mit niederem Methoxygehalt handelt oder ob nur ein schwer von der Zellulose trennbares Lignin vorliegt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine energische Hydrolyse versucht, und zwar in der Weise, daß der Holzurückstand im dreifachen Volumen hochkonzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt wurde und nun unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas einer zehnstündigen Hydrolyse unterworfen wurde. Das bei diesem Versuch erhaltene Lignin war wesentlich verschieden von dem nach der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Produkte. Es zeigte einen Methoxygehalt von 15·67%, einen Kohlenstoffgehalt von 61·27%, einen Wasserstoffgehalt von 5·98% und entsprach in seiner Ausbeute genau der für ein Primärlignin berechneten Menge von 1·6%. Dieser Versuch zeigt, daß die Hydrolyse des Holzes nach der Methode von Willstätter und Zechmeister keine vollständige ist. Die analytischen Daten dieses bei der energischen Hydrolyse des Holzurückstandes gewonnenen Lignins sind denen des durch hochkonzentrierte Salzsäure kondensierten Primärlignins der Weißbuche ähnlich. Da die Ausbeuten an diesem Lignin ebenfalls der theoretischen Menge Primärlignin entsprechen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem nach der Methode der Primärlignindarstellung nicht gewinnbaren Lignin nur um ein fester an die Zellulose gebundenes Primärlignin handelt, zum mindesten kann es von diesem nicht wesentlich verschieden sein. Mit der Gewinnung dieses Lignins ist das Holz quantitativ aufgearbeitet.

Die Zusammensetzung des Weißbuchenholzes ist sonach folgende:

1. Feuchtigkeitsgehalt	8%
2. Alkohol-Benzolextrakt (Harze, Wachse und ätherische Öle)	3%
3. Extrakt mit fünfprozentiger Natronlauge (Holzgummi)	27%
4. Primärlignin	15%
5. Restliches, bei energischer Hydrolyse aus dem Holzurückstand gewinnbares Lignin	1.6%
6. In hochkonzentrierter Salzsäure löslicher Anteil (Zellulose, Hemizellulosen, furfurolerzeugende Substanzen und 0.8% Asche)	45.4%

Die vorliegenden Untersuchungen geben einen vollkommenen Aufschluß über die eingangs erwähnten Differenzen in den Ausbeuten von Primärlignin und den nach anderen Methoden dargestellten Ligninen. Nachdem, wie gezeigt wurde, der Ligningehalt eines Holzes direkt dem Methoxylgehalt des quantitativ entharzten Holzes entspricht, ergibt sich für das Holz der Weißbuche (lufttrocken) von vornherein nur ein Gesamtligningehalt von 16 bis 17%. Die hohen Ausbeuten an Lignin, welche bei der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnen werden, ergeben sich erstens aus dem Umstande, daß mangelhaft oder gar nicht entharztes Material zur Lignindarstellung herangezogen wurde, infolgedessen die Harzanteile mit dem Lignin als nicht hydrolysierbarer Anteil zurückbleiben und die Ausbeute um mindestens 3% steigern. Zweitens ist bei der Darstellung von Lignin nach der genannten Methode noch zu berücksichtigen, daß die Behandlung eines Holzes mit hochkonzentrierter Salzsäure nicht genügt, den hydrolysierbaren Anteil des Holzes restlos in Lösung zu bringen, was sich darin zeigt, daß die so gewonnenen Lignine noch deutliche Holzstruktur erkennen lassen. Das Primärlignin sowohl, als auch das aus dem Holzurückstand durch energische Hydrolyse gewonnene, restliche Lignin sind amorphe Pulver.

In der folgenden III. Mitteilung wird über das Primärlignin des Weißbuchen-, Föhren- und Birnenholzes berichtet.

Experimenteller Teil.

Das Weißbuchenholz.

Das zur Untersuchung verwendete Sägemehl der Weißbuche wurde mittels eines feinen Siebes von den gröberen Anteilen befreit und nur der feine Holzstaub als Ausgangsmaterial benützt.

Analysen des Holzes.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit des luftgetrockneten Holzes:

32·379 mg Holzmehl wurden erst 4 Stunden im Trockenschrank bei 70°, dann 12 Stunden im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Gewichtsverlust 2·595 mg. Beim weiteren zweitägigen Trocknen im Vakuumexsikkator blieb das Holz gewichtskonstant. Feuchtigkeit = 8⁰/₁₀.

b) Methoxybestimmung:

3·097 mg Holz (lufttrocken) geben 1·750 mg AgJ, 7·46⁰/₁₀ CH₃O.
4·307 mg » » » 2·470 mg AgJ, 7·57⁰/₁₀ CH₃O.

c) Quantitative Bestimmung der furfurolerzeugenden Substanzen nach Tollens:

30·865 mg Holz (lufttrocken) geben 8·683 mg Furfurolphloroglucid, auf Pentosan berechnet 26·70⁰/₁₀.

d) Aschebestimmung:

4·499 mg Holz (lufttrocken) geben 0·037 mg Asche = 0·82⁰/₁₀.

Die Entharzung.

Zur Entharzung wurde die jeweilige Holzmenge in die Filterpapierhülsen des Soxhletapparates eingewogen und die Öffnung der Hülse mit etwas reiner Watte bedeckt, um ein Abschwimmen des Materials zu vermeiden. Die Extraktion im Soxhletapparat wurde mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1:1) in der Dauer von 12 Stunden ausgeführt. Nach der Extraktion wurden die Lösungsmittel zum größten Teil abdestilliert, die eingeeengte Lösung der Harze in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, der spröde Rückstand fein pulverisiert und neuerlich unter öfterem Umrühren einen Tag auf dem Wasserbade erhitzt. Von 20 g lufttrockenem Holzmehl verbleiben nach der zwölfstündigen Extraktion 19·4 g enthartztes Holz. Bei einer gleichartigen Extraktion von 20 g Holzmehl mit Äther verbleiben 19·3 g enthartztes Holz. Von 200 g Holzmehl wurden 6·0 g getrocknete Harze erhalten. Diese Ausbeuten wurden bei den zahlreichen Entharzungen für die Hydrolysenversuche kontrolliert.

Mit Benzol-Alkohol enthartztes Holzmehl (lufttrocken):

5·460 mg Holz ergeben 1·955 mg AgJ, 4·78⁰/₁₀ CH₃O.
5·970 mg » » » 2·543 mg AgJ 5·63⁰/₁₀ CH₃O.

Lufttrockenes Holz nach Ätherextraktion:

8·760 mg Holz ergeben 3·862 mg AgJ, 5·83⁰/₁₀ CH₃O.
44·876 mg » » » 4·600 mg Fulfurolphloroglucid, auf Pentosan berechnet 9·77⁰/₁₀ Pentosan.

Analyse der getrockneten Harze:

4·433 mg Substanz ergeben 2·920 mg H₂O, 10·327 mg CO₂.
6·790 mg » » » 2·681 mg AgJ.
4·730 mg » » » 1·851 mg AgJ.

Gefunden: C 63·54⁰/₁₀; H 7·37⁰/₁₀; CH₃O 5·21⁰/₁₀ und 5·17⁰/₁₀.

Hydrolyse der Harze mit hochkonzentrierter Salzsäure:

5 g feinpulverisierte Harze wurden mit einem großen Überschuß konzentrierter Salzsäure ($d = 1.2$) unter zeitweisem Umrühren 10 Stunden hydrolysiert. Zurückgewonnenes Harz 4.75 g. Verlust 5⁰/₀.

Analyse des Harzmaterials nach der Hydrolyse:

3.868 mg Substanz geben 2.118 mg H₂O, 9.395 mg CO₂.

Gefunden: C 66.240⁰/₀; H 6.130⁰/₀.

Entgummierung des Holzes.

Zur Entgummierung des Holzes wurde das entharzte Material in der 20fachen Gewichtsmenge fünfprozentiger Lauge aufgeschwemmt und unter zeitweisem Umrühren 48 Stunden stehen gelassen. Die Lauge wurde dann entfernt und durch frische ersetzt. Nach viermaliger Extraktion zu je 48 Stunden zeigte die Lauge beim Versetzen mit Alkohol keine Gummifällung mehr. Von 100 g Ausgangsmaterial verblieben nach der Entharzung und Entgummierung rund 70 g lufttrockenes Material. Gummigehalt, bezogen auf das Ausgangsmaterial 27⁰/₀.

Entharztes und entgummirtes Holzmehl (lufttrocken):

6.299 mg Substanz geben 3.000 mg AgJ, 6.280⁰/₀ CH₃O.

5.117 mg » » 2.510 mg AgJ, 6.480⁰/₀ CH₃O.

55.341 mg » » 8.487 mg Furfuroolphloroglucid, berechnet auf Pentosan
14.130⁰/₀.

Die Hydrolyse des vorbehandelten Holzes.

Für jeden Hydrolysenversuch wurde die angegebene Holzmenge in der beschriebenen Weise vorbehandelt, das Holz nach Entfernung der Lauge mit Wasser, Essigsäure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen, auf dem Absaugtrichter trockengesaugt, dann bei 70° weiter getrocknet. Nach jeder Hydrolyse wurde das salzsaure Material 12 Stunden mit der zehnfachen Menge Alkohol zur Extraktion des Primärlignins am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung des Lignins wurde auf ein Drittel eingeeengt, dann mit der zehnfachen Menge Wasser zur Fällung des Lignins versetzt. Die bei den folgenden Hydrolysenversuchen angegebenen Holz mengen sind nicht vorbehandeltes Holz, sondern ursprüngliches Ausgangsmaterial.

Hydrolysenversuche.

I. Primärlignindarstellung ohne Vorhydrolyse des Holzes.

50 g Material mit 50 g 16prozentiger HCl verrieben und sogleich mit 500 cm³ Alkohol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Ausbeute: 2·25 g; Primärlignin: 5⁰/₁₀.

3·320 mg Substanz geben 1·730 mg H₂O, 7·288 mg CO₂.

3·841 mg > > 2·006 mg H₂O, 8·438 mg CO₂.

3·891 mg > > 8·126 mg AgJ.

3·431 mg > > 7·161 mg AgJ.

Gefunden: C 59·87⁰/₁₀; H 5·83⁰/₁₀; CH₃O 27·59⁰/₁₀.

C 59·88⁰/₁₀; H 5·85⁰/₁₀; CH₃O 27·57⁰/₁₀.

II. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 3 Stunden.

20 g Material mit 20 g 16prozentiger HCl verrieben, 3 Stunden sich selbst überlassen, dann mit 200 cm³ Alkohol extrahiert.

Ausbeute: 1 g; Primärlignin: 5⁰/₁₀.

3·165 mg Substanz geben 1·727 mg H₂O, 6·987 mg CO₂.

4·983 mg > > 2·750 mg H₂O, 10·940 mg CO₂.

3·975 mg > > 8·172 mg AgJ.

4·272 mg > > 8·800 mg AgJ.

Gefunden: C 60·21⁰/₁₀; H 6·11⁰/₁₀; CH₃O 27·16⁰/₁₀.

C 59·88⁰/₁₀; H 6·17⁰/₁₀; CH₃O 27·21⁰/₁₀.

Der getrocknete Holzrückstand wurde neuerlich mit 20 cm³ 16prozentiger CHI einer 15stündigen Hydrolyse unterworfen.

Ausbeute: 1·5 g; Primärlignin: 7·5⁰/₁₀.

Gesamtausbeute: 12·5⁰/₁₀.

5·199 mg Substanz geben 2·636 mg H₂O, 11·531 mg CO₂.

3·165 mg > > 1·727 mg H₂O, 6·987 mg CO₂.

3·677 mg > > 7·485 mg AgJ.

4·106 mg > > 8·512 mg AgJ.

Gefunden: C 60·33⁰/₁₀; H 5·67⁰/₁₀; CH₃O 26·89⁰/₁₀.

C 60·21⁰/₁₀; H 6·11⁰/₁₀; CH₃O 27·39⁰/₁₀.

III. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 6 Stunden.

20 g Material ergeben 1·5 g Primärlignin = 7·5⁰/₁₀. Holzrückstand neuerlich 18 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 1·2 g; Primärlignin: 6⁰/₁₀.

Gesamtausbeute: 13·5⁰/₁₀.

IV. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 9 Stunden.

20 g Material ergeben 1.8 g, Primärlignin = 9⁰/₁₀. Holzrückstand neuerlich 21 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 1 g Primärlignin = 5⁰/₁₀.

Gesamtausbeute 14⁰/₁₀.

V. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 12 Stunden.

50 g Material ergeben 4.5 g Primärlignin = 9⁰/₁₀.

4.810 mg Substanz geben 2.609 mg H₂O, 10.608 mg CO₂.

3.104 mg » » 1.695 mg H₂O, 6.798 mg CO₂.

4.795 mg « « 10.009 mg AgJ.

6.083 mg » » 12.577 mg AgJ.

Gefunden: C 60.16⁰/₁₀; H 6.07⁰/₁₀; CH₃O 27.72⁰/₁₀.

C 59.73⁰/₁₀; H 6.11⁰/₁₀; CH₃O 27.32⁰/₁₀.

VI. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 24 Stunden.

50 g Material geben 4.5 g Primärlignin = 9⁰/₁₀.

4.300 mg Substanz geben 2.365 mg H₂O, 9.480 mg CO₂.

5.417 mg » » 2.953 mg H₂O, 11.981 mg CO₂.

3.899 mg » » 7.990 mg AgJ.

Gefunden: C 60.02⁰/₁₀; H 6.15⁰/₁₀; CH₃O 27.17⁰/₁₀.

C 60.32⁰/₁₀; H 6.10⁰/₁₀.

VII. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 48 Stunden.

200 g Material ergeben 18 g Primärlignin = 9⁰/₁₀.

6.114 mg Substanz geben 3.200 mg H₂O, 13.540 mg CO₂.

5.356 mg » » 2.982 mg H₂O, 11.760 mg CO₂.

6.802 mg » » 13.838 mg AgJ.

5.595 mg » » 11.490 mg AgJ.

Gefunden: C 60.28⁰/₁₀; H 5.87⁰/₁₀; CH₃O 26.88⁰/₁₀.

C 59.73⁰/₁₀; H 6.16⁰/₁₀; CH₃O 27.13⁰/₁₀.

Der Holzrückstand wurde in zwei gleiche Teile geteilt. Die erste Hälfte wurde neuerlich 24 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 4 g Primärlignin = 4⁰/₁₀.

Gesamtausbeute: 13⁰/₁₀.

5.046 mg Substanz geben 2.755 mg H₂O, 11.200 mg CO₂.

3.687 mg » » 2.028 mg H₂O, 8.195 mg CO₂.

5.662 mg » » 11.178 mg AgJ.

4.660 mg » » 9.067 mg AgJ.

Gefunden: C 60.54⁰/₁₀; H 6.11⁰/₁₀; CH₃O 26.08⁰/₁₀.

C 60.62⁰/₁₀; H 6.15⁰/₁₀; CH₃O 25.67⁰/₁₀.

Die zweite Hälfte wurde neuerlich 48 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 4.5 g Primärlignin = 4.5⁰/₀.

Gesamtausbeute: 13.5⁰/₀.

3.904 mg	Substanz	geben	2.072 mg	H ₂ O,	8.705 mg	CO ₂ .
5.099 mg	»	»	2.790 mg	H ₂ O,	11.360 mg	CO ₂ .
4.419 mg	»	»	8.447 mg	AgJ.		
3.895 mg	»	»	7.563 mg	AgJ.		

Gefunden: C 60.81⁰/₀; H 5.94⁰/₀; CH₃N 25.25⁰/₀.

C 60.76⁰/₀; H 6.12⁰/₀; CH₃O 25.65⁰/₀.

VIII. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 96 Stunden.

50 g Material geben 5.25 g Primärlignin = 10.5⁰/₀.

4.187 mg	Substanz	geben	2.383 mg	H ₂ O,	9.375 mg	CO ₂ .
4.710 mg	»	»	2.609 mg	H ₂ O,	10.608 mg	CO ₂ .
5.013 mg	»	»	8.953 mg	AgJ.		
4.198 mg	»	»	7.310 mg	AgJ.		

Gefunden: C 61.24⁰/₀; H 6.38⁰/₀; CH₃O 23.61⁰/₀.

C 61.35⁰/₀; H 6.20⁰/₀; CH₃O 23.00⁰/₀.

IX. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 48 Stunden bei Anwendung einer Salzsäure von der Dichte 1.17.

20 g Material geben 2.25 g Primärlignin = 11.25⁰/₀.

4.865 mg	Substanz	geben	2.367 mg	H ₂ O,	10.862 mg	CO ₂ .
4.132 mg	»	»	2.094 mg	H ₂ O,	9.171 mg	CO ₂ .
4.425 mg	»	»	8.192 mg	AgJ.		
3.589 mg	»	»	6.488 mg	AgJ.		

Gefunden: C 60.89⁰/₀; H 5.44⁰/₀; CH₃O 24.46⁰/₀.

C 60.50⁰/₀; H 5.68⁰/₀; CH₃O 23.88⁰/₀.

Untersuchung der beim Ausfällen des Primärlignins aus den alkoholischen Extraktionslösungen in Lösung verbleibender Stoffe.

Anschließend an den Hydrolysenversuch VII wurden die beim Fällen des Lignins in Wasser in Lösung bleibenden Stoffe untersucht. Das nach Absaugen des gefällten Lignins erhaltene klare Filtrat beginnt sich nach 24 Stunden zu trüben, nach drei Tagen setzt sich eine geringe Menge Niederschlag ab.

Ausbeute: 0.5 g = 0.25⁰/₀.

3.677 mg	Substanz	geben	1.992 mg	H ₂ O,	8.311 mg	CO ₂ .
3.815 mg	»	»	7.245 mg	AgJ.		
4.252 mg	»	»	8.107 mg	AgJ.		

Gefunden: C 61.64⁰/₀; H 6.06⁰/₀; CH₃O 25.07 und 25.19⁰/₀.

Die Analyse des Materials weist darauf hin, daß es sich zum Teil um verseiftes Primärlignin (Estermethoxyl) handelt, welches beim Fällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser sich schwerer abscheidet als das Primärlignin, zum Teil jedoch kondensiertes Primärlignin vorliegt, was sich aus dem erhöhten Kohlenstoffwert ergibt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach weiterem zweiwöchigem Stehen $0.25 \text{ g Lignin} = 0.12\%$ aus.

3.957 mg Substanz geben $2.012 \text{ mg H}_2\text{O}$, 8.910 mg CO_2 .

3.192 mg » » 6.014 mg AgJ .

Gefunden: C 61.41% ; H 5.69% ; CH_3O 24.89% .

Das Filtrat von diesem Anteil wurde eingeeengt und dann mit Chloroform erschöpfend extrahiert.

Ausbeute: $0.2 \text{ g} = 0.1\%$.

4.831 mg Substanz geben $2.561 \text{ mg H}_2\text{O}$, 10.943 mg CO_2 .

3.813 mg » » 7.260 mg AgJ .

3.667 mg » » 7.069 mg AgJ .

Gefunden: C 61.76% ; H 5.93% ; CH_3O 25.09 und 25.46% .

Die Gesamtmenge der beim Fällen des Primärlignins in Lösung bleibenden Ligninsubstanzen beträgt somit rund 0.5% , bezogen auf das ursprüngliche lufttrockene Holz. Diese Lignine sind von tiefbrauner Farbe.

Untersuchung des Holzes nach Entnahme von Primärlignin.

Holzrückstand nach Entnahme von 13.5% Primärlignin (Hydrolysenversuch VII).

12.988 mg Substanz geben 0.620 mg AgJ , 0.63% CH_3O .

18.612 mg » » 1.01 mg AgJ , 0.71% CH_3O .

Die angegebene Menge des entnommenen Primärlignins ist die nach der Reinigung durch dreimaliges Umfällen aus Alkohol mit Wasser erhaltene Menge. Bei der Gewinnung und Reinigung des Lignins ist mit einem Verlust von 1 bis 2 g Lignin pro 100 g Holz zu rechnen, somit die tatsächliche Ausbeute auf 14.5 bis 15 g Lignin sich beläuft.

Bestimmung der Pentosane nach Tollens:

68.553 mg Holzrückstand geben 3.897 mg Furfuroolphloroglucid, Pentosan = 5.40% .

Gewinnung des im Holzrückstand verbleibenden Lignins nach der Methode von Willstätter und Zechmeister.

6 g Holzrückstand wurden mit $100 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ ($d = 1.2$) unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, dann die

Salzsäure entfernt und durch die gleiche Menge frischer Salzsäure ersetzt. Nach weiterem Stehenlassen von 24 Stunden wurde das Lignin abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Material ist von tiefbrauner Farbe und nur in Lauge löslich.

Ausbeute 0·26 g.

4·105 mg Substanz geben 2·073 mg H₂O, 8·908 mg CO₂.

5·298 mg » » 2·616 mg H₂O, 11·560 mg CO₂.

3·606 mg » » 3·636 mg AgJ.

6·478 mg » » 6·560 mg AgJ.

Gefunden: C 59·150₀; H 5·610₀; CH₃O 13·320₀.

C 59·500₀; H 5·510₀; CH₃O 13·380₀.

Gewinnung des im Holzurückstand verbleibenden Lignins durch energische Hydrolyse.

20 g Holzurückstand wurden in dem dreifachen Volumen hochkonzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt und unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas 10 Stunden hydrolysiert. Das gewaschene und getrocknete Material ist ein tiefbraunes, amorphes Pulver, welches nur in Lauge löslich ist.

Ausbeute: 0·7 g.

3·020 mg Substanz geben 1·615 mg H₂O, 6·785 mg CO₂.

4·540 mg » » 2·411 mg H₂O, 10·209 mg CO₂.

5·796 mg » » 6·873 mg AgJ.

6·108 mg » » 7·384 mg AgJ.

Gefunden: C 61·270₀; H 5·980₀; CH₃O 15·670₀.

C 61·340₀; H 5·940₀; CH₃O 15·970₀.