

Über das Verhalten von Fichtenholz und Lignin bei thermischer Behandlung mit Wasser*.

Von
K. Kratzl und H. Silbernagel.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

In der vorangegangenen Mitteilung¹ wurde über einen wasserlöslichen Anteil von Fichtenholz (W. H.) berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß durch mehrmaliges Auskochen vorextrahierten Holzes bei normalem Druck im Gegensatz zur Ansicht von *F. Schütz* und *P. Sarten*² aromatische Ligninanteile in Lösung gehen. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden weitere Beweise gegen diese Ansicht erbracht, sowie das Verhalten des Holzes bei längerer Einwirkung des Wassers und bei verschiedenem pH untersucht. Im zweiten Teil werden Reaktionen des Holzes und des Lignins bei der Einwirkung höherer Temperaturen beschrieben.

I. Teil.

Darstellung der Extrakte.

Vorextraktion. Da für analytische Untersuchungen des Holzes eine Entharzung durchzuführen ist, untersuchten wir zunächst, ob bei der Entharzung mit Benzol-Aceton 1:1 Lignin oder ligninähnliche Substanzen in Lösung gehen. Bei der Extraktion mit Benzol-Alkohol 1:1

* Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sei für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

¹ *K. Kratzl*, Internat. Holzmarkt. Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung, Bd. II, 135 (1950).

² *F. Schütz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 703 (1942). — *F. Schütz* und *P. Sarten*, Cellulosechemie **21**, 35 (1943); **22**, 1 (1944). — *F. Schütz*, Angew. Chem. **56**, 179 (1943). — *F. Schütz* und *P. Sarten*, ebenda **60**, 115 (1948). — Siehe auch *F. Reiff* und *H. Haas*, ebenda **61**, 210 (1949).

werden nach den Untersuchungen von *Chastaignet*³ kleine Mengen Lignin gelöst, die dem „ungeformten“ Lignin *Freudenbergs* entsprechen.

Tabelle 1.

Substanz	Asche %	Wasser %	Ansbeute %	Methoxyl %	Pentosan %	Lignin % (Klason)	Methoxyl d. Lignins %	Vanillin %	i	j	k
Fichtenholz	0,3	9,0	—	5,0	7,4	28,7	15,3	8,0	—	—	28,0
I	5,8	8,7	2,7	5,8	10,9	26,8	14,4	9,8	3,6	3,3	39,0
II	4,0	7,4	3,5	4,8	20,9	21,4	14,4	7,1	3,6	3,0	35,1
III	45,5	7,5	2,4	3,7	9,3	22,2	10,5	5,6	2,0	1,7	36,8
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k

Alle in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind auf absolut trockene und aschefreie Substanz bezogen.

Fichtenholz: Ist entharztes, zur Extraktion mit Wasser verwendetes, fein gemahlene Fichtenholz. Diese Werte sind zum Vergleich aufgenommen.

Substanz I: Wurde durch 5maliges, je 2stündiges Auskochen des harzfreien Holzes und Abdampfen des Wassers bei 20° erhalten (pH des Extraktes 4,5).

Substanz II: Wurde in gleicher Weise, aber durch je 4¹/₂stündiges Auskochen des Holzes gewonnen (pH des Extraktes 4,5).

Substanz III: Wurde durch 5maliges, je 2stündiges Auskochen des entharzten Holzes, aber nach Zusatz von Bariumkarbonat erhalten (pH 7 bis 8).

Die Spalten a bis k geben Durchschnittswerte von Parallelbestimmungen wieder.

Spalte a: Asche = Glührückstand, in Zeile 4 (Substanz III) durch Anwesenheit von Bariumsalzen besonders hoch.

Spalte b: Der Wassergehalt wurde durch Trocknen im Vakuum bei 65° über Phosphorperoxyd ermittelt.

Spalte c: Gibt die Gesamtausbeute aller mit Wasser extrahierten Substanz an.

Spalte d: Der Methoxylgehalt (siehe experimenteller Teil).

Spalte e: Pentosanbestimmung (siehe experimenteller Teil).

Spalte f: Enthält die Werte der Säureligninbestimmung nach *Klason*. Schon in der vorangegangenen Mitteilung¹ wurde darauf hingewiesen, daß die Säureligninbestimmung nur eine recht ungenaue Angabe liefert. Durch die Anwesenheit großer Mengen kondensationsfähiger Substanz können leicht Irrtümer entstehen. Auch enthalten die wäßrigen Extrakte beträchtliche Mengen Stickstoff (bis 0,65%), die bisher nicht beobachtet wurden⁴. Bei 0,65% N wären etwa 4% Proteinkörper bzw. deren hydrolytische Abbauprodukte im W. H. enthalten. Ein beachtlicher Anteil des N (0,45%) findet sich im Lignin wieder, so daß wir bei der Säureligninbestimmung vor ähn-

³ *J. Chastaignet*, Mém. serv. chim. état **34**, 255 (1948); Chem. Abstr. **44**, 7528 (1950).

⁴ *S. I. Aronovsky* und *R. A. Gortner*, Ind. Eng. Chem. **22**, 264 (1930).

lichen Schwierigkeiten stehen wie bei der Erfassung der Ligningehalte protoplasmatischer Gewebe⁵.

Spalte g: Gibt den Methoxylgehalt des in Spalte f erhaltenen Schwefelsäurelignins an.

Spalte h: Gibt die beim oxydativen Abbau⁶ gefundene Menge Vanillin, bezogen auf die Menge der jeweils zum Abbau verwendeten Substanz, an.

Spalte i: Hier wird das Gesamtmethoxyl des zur Bereitung des Extrakts dienenden Materials als Bezugzahl gewählt. Die Zahlen geben an, wieviel von dem Gesamtmethoxyl des Holzes bei den jeweiligen Extraktionsbedingungen in den Trockenrückständen wieder gefunden wird.

Der Methoxylgehalt des Holzes setzt sich nach der bisherigen Ansicht⁷ aus dem Methoxyl des Lignins und dem der Kohlehydrate zusammen, wobei letztere allerdings nur etwa ein Zehntel des Gesamtmethoxyls enthalten sollen. *A. v. Wacek* hingegen ist auf Grund seiner neueren Arbeiten⁸ der Ansicht, daß das Methoxyl des Holzes wahrscheinlich weitaus zum größten Teil dem Lignin zuzuordnen ist. Wie wir im folgenden zeigen, ist in diesem wäßrigen Extrakt jener Anteil an methoxylhaltiger Substanz angereichert, der mit Säure *kein* unlösliches Lignin ergibt (Protolignin I *Waceks*?).

Spalte j: Verbindet die Vanillinausbeute der Menge des Holzes, aus welchem der gesamte zum Abbau verwendete Extrakt gewonnen wurde (100%), mit der Vanillinausbeute, die aus dem einzelnen Extrakt zu erhalten ist.

Spalte k: Hier wurde der aus den Extrakten erhaltliche Vanillingehalt mit dem Ligningehalt des Holzes (28,7% Lignin mit 15,3% Methoxyl) in Beziehung gebracht. Die Zahlen geben somit an, in welcher Ausbeute sich dieses „Normallignin“ des Holzes in den einzelnen Extrakten zu Vanillin abbauen läßt. Zur Berechnung wurde das *Klason*-Lignin der Spalte f auf den Methoxylgehalt von 15,3% reduziert und die in Spalte h erhaltene Vanillinausbeute darauf bezogen. Daraus geht hervor, daß die in den Extrakten vorhandenen Lignine sich in besserer Ausbeute zu Vanillin abbauen lassen als das Lignin des Holzes.

Harz: Das aus der Vorextraktion stammende Harz wurde in einer Ausbeute von 1,73% mit einem Methoxylgehalt von 1,85% erhalten. Es ließ sich bei der Oxydation zu 3,1% Vanillin abbauen. Berechnet auf den Methoxylgehalt des Holzes sind 0,7% dieses Methoxyls in die Harzfraktion übergegangen. Beziehen wir die Vanillinausbeute, die aus dem Harz zu erhalten ist, auf die Vanillinausbeute aus der zugehörigen Holzmenge, so erhalten wir 0,67%. Hier können allerdings auch Lignane anwesend sein, die beim Abbau Vanillin ergeben⁹.

⁵ *K. Kratzl*, Exper. 4, 110 (1948). — *K. Kratzl* und *H. Eibl*, Internat. Holzmarkt. Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung 3, 77 (1951).

⁶ *K. Freudenberg*, *W. Lautsch* und *E. Engler*, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 167 (1940).

⁷ *E. Hägglund*, Chemistry of wood, S. 138, 285. New York: Acad. Press. inc. Publ. 1951.

⁸ *A. Wacek* und *D. Schroth*, Mh. Chem. 81, 1151 (1950); Papier 4, 410 (1950); Holz als Roh- u. Werkstoff 1, 7 (1951).

⁹ *B. Leopold* und *Inga-Lill Malmström*, Acta chem. Scand. 5, 936 (1951).

Diskussion der Ergebnisse.

Bei allen Extrakten werden aromatische Ligninanteile gelöst. Eine längere Kochdauer scheint kaum einen Einfluß auf die Menge des ausgelösten Lignins zu haben, dafür steigt aber in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen^{4, 10} die Menge der Kohlehydrate an. Auch im annähernd neutralen Medium werden Lignin-Kohlehydratkomplexe gelöst. Alle ausgelösten Lignine lassen sich in guter Ausbeute zu Vanillin abbauen.

Säurelignin im W. H.

Schon bei der Bestimmung des Schwefelsäurelignins¹ war uns aufgefallen, daß das Lignin des W. H. eine größere Tendenz hat, bei Säurebehandlung in Lösung zu bleiben, als das Lignin des Holzes selbst. Bestimmt man den Methoxylgehalt des W. H. und den des daraus erhältlichen Schwefelsäurelignins (*Klason*), so ergibt sich ein beträchtlicher Fehlbetrag. So erhält man z. B. aus dem W. H. mit 4,95% Methoxyl (3,2% Asche und 8,65% Wasser) mit 72%iger Schwefelsäure nur 23,0% Lignin mit 14,35% Methoxyl. Das im Lignin gefundene Methoxyl betrug 3,3%. Es fehlen daher 1,65% auf die ursprünglich vorhandenen 4,95%.

Die schon erwähnten Versuche *A. Waceks*⁸ zeigten, daß sich auch beim Holz selbst ein Fehlbetrag von 5,5% des Methoxyls ergibt, der Ligninanteilen zuzuordnen ist, die durch Säure nicht gefällt werden (Protolignin I). Im W. H. beträgt dieser Fehlbetrag 30 bis 33% des Gesamtmethoxyls des W. H. Wir isolierten deshalb diesen löslichen Körper, indem wir das Filtrat der *Klasonschen* Ligninbestimmung mit BaCO₃ neutralisierten und durch Verdampfen des Wassers bei Zimmertemp. einen Zuckersirup erhielten, der noch 1,06% Methoxyl enthielt. Daraus ist ersichtlich, daß bei dieser Aufarbeitung noch 0,5% Methoxyl, also fast 12% des gesamten Methoxyls verlorengegangen waren. Einen Verlust an Methoxyl bei solchen Bilanzen hatte *K. Storch*¹¹ beobachtet, der in Filtraten von Ligninbestimmungen (*Klason*) 5 bis 9% Methanol nachweisen konnte. Außerdem kann man annehmen, daß im W. H. auch pektinartige Substanzen angereichert sind. Die im Zuckersirup befindliche methoxylhaltige Substanz gibt ein typisches „Ligninspektrum“ im Ultraviolett, was aber, wie die folgenden Versuche zeigen, nur ein Hinweis auf das Vorhandensein eines aromatischen Ligninkörpers ist. Der oxydative Abbau ergab aber nur Spuren von Vanillin (0,06%), so daß die Frage nach der Zuordnung dieses Körpers zum Lignin noch offensteht.

¹⁰ *A. J. Corey* und *O. Maass*, *Canad. J. Res.*, Sect. B **13**, 288 (1935). — *A. W. Sohn*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **82**, 230 (1931). — Siehe auch *L. E. Wise*, *Wood chemistry*, S. 762—770. New York: Reinhold Publ. Corp. 1946.

¹¹ *K. Storch*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 2367 (1935).

UV-Absorptionsspektren.

Wie schon oben erwähnt und namentlich aus den Versuchen *W. Sohns*¹² hervorgeht, liefert das UV-Spektrum bei Anwesenheit von Zuckern und Säure kein exaktes Kriterium für aromatisches Lignin. Wir unterwarfen das *W. H.* einer kurzen qualitativen Untersuchung in dieser Richtung, nachdem wir uns schon auf chemischem Wege durch

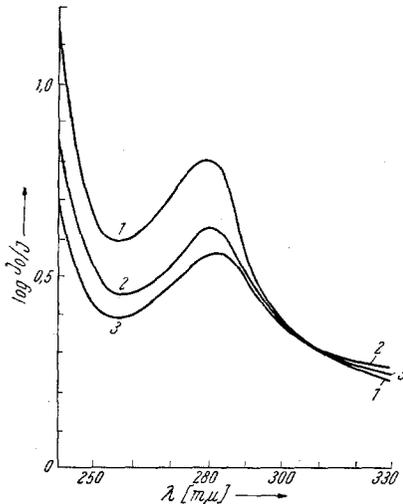


Abb. 1.

- 1: Wässriger Extrakt aus Fichtenholz (150 g pro Liter, 2 Stdn. bei 100°) 1:10 verd.
- 2: 1 nach 10 Min. Einwirkung 3,6% HCl.
- 3: Wie 2, nach 90 Min.

müßte eine Verschiebung von den kurzwelligen Absorptionsbereichen der Zucker gegen dieses Maximum von 2800 Å hin eintreten. Dies ist aber nicht der Fall. Der Kurvenverlauf ist gleichartig, nur nimmt die Extinktion ab, da während der Hydrolyse unlösliche Säureligninkörper ausfallen.

Von den neutralen Extrakten (Substanz III) wurde gleichfalls ein UV-Absorptionsspektrum aufgenommen. Hier zeigte sich ein anderer Verlauf der Kurve: das scharfe Maximum ist verschwunden und wird durch eine breite Stufe ersetzt.

Um zu sehen, ob diese Änderung der Kurve vielleicht eine reversible, vom pH-Wert abhängige Erscheinung ist (Salz- bzw. Ionenbildung), wurde die Lösung vom pH 7 bis 8 mit CH_3COOH auf pH 4,3 gebracht und nochmals spektrographiert, wobei sich das Spektrum nicht änderte.

¹² *A. W. Sohn*, Papier 4, 379 (1950).

¹³ *K. Freudenberg*, Cellulosechemie 22, 117 (1944); Angew. Chem. 60, 125, (1948).

oxydativen Abbau des darin befindlichen Lignins von der aromatischen Natur überzeugt hatten.

*K. Freudenberg*¹³ hatte in einer kurzen Notiz darauf hingewiesen, daß bei ähnlichen Extrakten aus Buchenholz ein für aromatische Substanzen charakteristisches Spektrum zu beobachten ist.

Der von uns frisch hergestellte Fichtenholzextrakt (pH 4 bis 5) zeigte ein typisches Ligninspektrum. Wir setzten zunächst HCl zu und beobachteten den Verlauf der Spektren nach bestimmten Zeiten der Einwirkung.

Eine Änderung der Lage des Maximums bzw. Minimums tritt nicht ein. Sollte nach *F. Schütz* und *P. Sarten*² der aromatische Körper bei Säureeinwirkung erst gebildet werden, so

Aus dem Verlauf des UV-Spektrums bei so komplexen Gemischen, wie sie diese Extrakte darstellen, auf konstitutionelle Feinheiten zu schließen, erscheint uns nicht angebracht. Dies zeigten besonders die folgenden Versuche mit d-Arabinose. Wir kochten diesen Zucker bei dem pH der Extraktion des Holzes (4,5 eingestellt mit 1%iger Essigsäure). Den gleichen Versuch führten wir unter Zusatz von BaCO_3 durch (2 Stdn. bei pH 7 bis 8). Schon äußerlich unterschieden sich die beiden Lösungen, da die schwach alkalisch gekochte Zuckerslösung gelb wurde. Beide zeigten ein breites Maximum bei 2800 Å, aber einen namentlich im kurzwelligen Bereich anderen Verlauf, wobei die Extinktion des sauer behandelten Zuckers wesentlich kleiner ist. Die Kritik W. Sohns¹² erfährt durch die Resultate dieser Versuche eine Bestätigung; demnach kann die Absorption bei 2800 Å für Lignin nicht als charakteristisch gelten, da auch kondensationsfähige Zucker, bei verschiedenem pH behandelt, ähnliche Absorptionserscheinungen aufweisen^{14, 15, 16}. Diese zunächst qualitativen Versuche lassen noch keinen Schluß auf die Höhe der Extinktion, also auf die Menge der absorbierenden Substanz zu. Es läßt sich aber namentlich über die saure Kochung des Holzes sagen, daß das Lignin eine wesentlich stärkere Absorption zeigt als der entsprechend vorbehandelte Zucker. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß die starke Absorption des W.H. bei normaler Kochung durch Umwandlungsprodukte der Zucker allein nicht bedingt wird. Einen weiteren Hinweis auf die aromatische Natur der im W.H. befindlichen Ligninanteile durch physikalisch-chemische Untersuchungen ergaben Aufnahmen der Absorption im Ultrarot, über die wir bereits berichtet haben¹⁷.

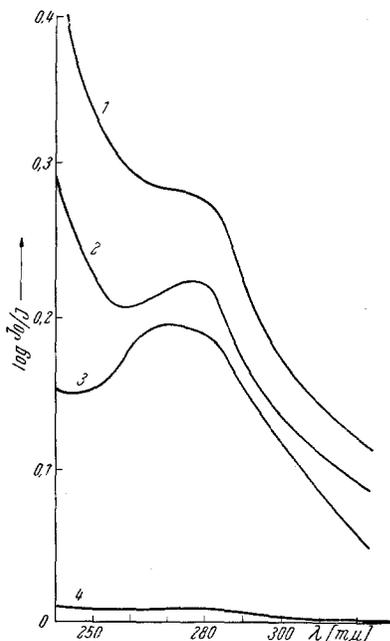


Abb. 2.

- 1: Wäßriger Fichtenholzextrakt, bei pH 7—9, durch 2ständiges Kochen (4 g Holz pro Liter).
- 2: Wie 1, aber bei pH 4,5 gewonnen.
- 3: Arabinose wie 1 behandelt (0,25 g pro Liter).
- 4: Arabinose nach 2 Stdn. Kochen bei pH 4,5 (0,25 g pro Liter).

¹⁴ E. Pacsu und L. A. Hiller, J. Amer. chem. Soc. **70**, 523 (1948).

¹⁵ B. L. Scallett und I. H. Gardner, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1934 (1945).

¹⁶ Bhagot Singh, G. R. Dean und Sidney M. Cantor, J. Amer. chem. Soc. **70**, 517 (1948).

¹⁷ K. Kratzl und H. Tschamler, Mh. Chem. **83**, 786 (1952).

II. Teil.

Die *Behandlung des Holzes mit Wasser bei höherer Temperatur* spielt bei vielen technischen Prozessen eine Rolle. In letzter Zeit hat sich besonders *R. O. Runkel* und Mitarb.¹⁸ mit dem Problem der Erhitzung des Holzes ohne Zusatz von Wasser beschäftigt. Wir erhitzten extrahiertes Fichtenholzmehl nach *F. Schütz* und *P. Sarten*² durch 20 Stdn. mit Wasser auf bestimmte Temperaturen, um das Verhalten des Lignins bei diesen Bedingungen zu studieren. Die Resultate dieser Untersuchungen sind mit Arbeiten *R. O. Runkels* nicht direkt zu vergleichen, stellen aber unserer Meinung nach eine Ergänzung dar. *F. Schütz* und *P. Sarten*² beobachteten, daß durch Wasserbehandlung bei 150° die Ligninausbeute bei Buchenholz um 250% ansteigt. Wenn aus Zuckern bei dieser Behandlung ein dem nativen Lignin ähnlicher Körper entstünde, müßte nach oxydativem Abbau die Vanillinausbeute beträchtlich zunehmen. Unsere Versuche zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist, die Vanillinausbeute sinkt mit Erhöhung der Temperatur rasch ab. Um sowohl gelöstes, als auch unlösliches Lignin zu erfassen, haben wir folgende Versuchsbedingung gewählt:

5 g mit Benzol-Aceton entharztes Fichtenholzmehl wurden im Rührautoklaven mit 400 ccm Wasser 20 Stdn. auf die entsprechende Temperatur erhitzt, dann wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auf 2 n Alkalität eingestellt (8% NaOH), 12 bis 13 ccm Nitrobenzol hinzugefügt und bei 165° 3 Stdn. oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise (siehe exper. Teil), wobei von jedem anfallenden Reaktionsprodukt eine Methoxylbestimmung durchgeführt wurde, um einen Überblick über das Verhalten der Ligninabbauprodukte zu erhalten. Namentlich die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung anfallenden Phenole enthalten bei steigender Temperatur große Mengen Methoxyl. Diese „polymeren Phenolkörper“ nehmen der Menge nach mit steigender Reaktionstemperatur zu, so daß bei 200° 45% des gesamten Methoxyls in ihnen aufscheinen. Die Vanillinausbeute aus dem Gesamtumsatz sinkt in entsprechendem Maße.

Die ausgezogene Kurve (Abb. 3) gibt das Methoxyl des Vanillins, die gestrichelte das Methoxyl des „polymeren Phenolkörpers“ in Prozent des ursprünglich im Holz vorhandenen Methoxyls wieder.

Bei 200° erhält man nur noch ungefähr ein Siebentel, also etwa 15 bis 17% des aus unbehandeltem Holz erhältlichen Vanillins. Der nicht mehr zu Vanillin abbaufähige Phenolkörper enthält 10mal soviel Methoxyl als das Vanillin. Daraus ist zu schließen, daß bei dieser thermischen Behandlung des Holzes mit Wasser eine *Kondensation des Lignins* eintritt.

¹⁸ *R. O. H. Runkel* und *K. D. Wilke*, Holz als Roh- u. Werkstoff 9, 260 (1951).

Dieser „polymere Phenolkörper“ enthält allerdings wechselnde Mengen von Stickstoff (2 bis 3%), so daß größere Mengen der Reduktionsprodukte des Nitrobenzols (Oxyazobenzol usw.) hier mitgefällt werden. Ob eine wirkliche Reaktion des durch die thermische Vorbehandlung „aktivierten“ Lignins mit diesen Reduktionsprodukten eintritt, soll noch untersucht werden. Eine alkalische Schmelze dieser „polymeren Phenolkörper“, die wir in gleicher Weise auch beim unveränderten Holz bzw. Lignin durchführten (Ausbeute 7% Protokatechusäure), ergab nur etwa 0,2 bis 0,5% Protokatechusäure, so daß wahrscheinlich das Lignin eine Selbstkondensation erleidet.

Sollte keine Sekundärkondensation des „aktivierten“ Lignins mit den Reduktionsprodukten des Nitrobenzols die Ursache dieser Erscheinung sein, was, wie oben angeführt, unwahrscheinlich ist und durch weitere Oxydationsversuche ohne Nitrobenzol untersucht werden soll, dann verhält sich das Lignin ähnlich

einem vorkondensierten Phenoplast, der im Verlaufe der thermischen Behandlung allmählich durchhärtet,

was mit unserer Auffassung von der biologischen Struktur^{5, 19} des nativen Lignins übereinstimmt.

Zum Vergleich haben wir Coniferylaldehyd als Modells substanz herangezogen. Er gibt beim oxydat. Abbau 64% Vanillin, somit werden in diesen 74,9% des Gesamtmethoxyls erfaßt. Wird dieser Aldehyd durch 20 Stdn. bei 200° mit Wasser behandelt, so sinkt die Vanillinausbeute auf 48,8%, das sind 57,2% des Gesamtmethoxyls. Coniferylaldehyd

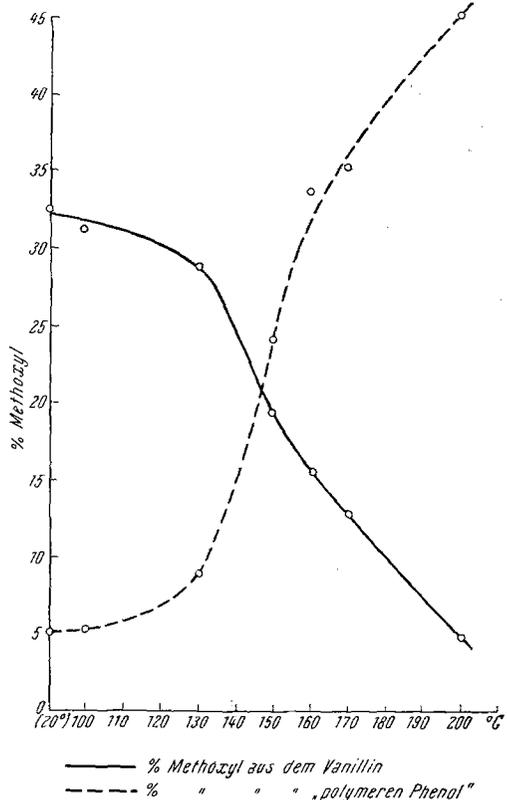


Abb. 3.

¹⁹ K. Kratzl, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 170 (1948).

erleidet somit bei dieser Wasserbehandlung nur in geringem Ausmaß eine Kondensation.

Bei unseren Bedingungen findet sicher ein intensiver hydrolytischer Abbau der Kohlehydrate statt. Es war nun die Frage zu beantworten, ob diese Abbauprodukte der Zucker (Furfurol usw.) mit Lignin kondensieren, oder ob auch das Lignin allein die Fähigkeit besitzt, in so starkem Maß eine Kondensation zu erleiden. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir

1. dem Holz 30% d-Arabinose vor der Kochung zugesetzt. Wie die vorangegangenen Versuche unter Zuhilfenahme der UV-Spektren zeigen, wird d-Arabinose bei sehr milden Bedingungen umgewandelt.

2. Haben wir weitgehend kohlehydratfreies HCl-Lignin (Methoxygehalt 15,3%) bei gleichem pH in gleicher Weise erhitzt und

3. haben wir das gleiche Lignin ohne Wasser thermisch behandelt.

Bei den Versuchen 2 und 3 wurde die extremste Bedingung von 200° bei 20 Stdn. Versuchsdauer gewählt. Bei 1 wurde die Vorbehandlung bei 150° 20 Stdn. durchgeführt. Die nachfolgende Oxydation zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der Befunde untereinander und mit denen des vorbehandelten Holzes.

Der Arabinosezusatz ändert die Vanillinausbeute fast nicht. Lignin, mit und ohne Wasser thermisch behandelt, gibt 18,7% und 15,5% des aus dem Lignin im unbehandelten Holz erhältlichen Vanillins. Das Holz hatte unter gleichen Bedingungen mit Wasser einen Abfall der Vanillinausbeute auf 15% ergeben. Auch beim isolierten Lignin wird der polymere Phenolkörper erhalten, der zum Hauptträger des Methoxyls geworden ist.

Das Lignin muß durch die thermische Behandlung genügend „aktiv“ geworden sein, um diese Kondensation zu erleiden. Bemerkenswert ist, daß diese Kondensation des Lignins, wie aus Abb. 3 hervorgeht, bei 20stündiger Behandlung ab 130° erst richtig einsetzt, um dann von 140 bis 160° rasch anzusteigen. Dabei wollen wir keineswegs behaupten, daß die Umwandlung der Holzpolyosen namentlich bei technischen Prozessen, besonders bei der Erhitzung des Holzes ohne Wasser, keine Rolle spielt, wie es *R. O. Runkel*¹⁸ gezeigt hatte. Im Gegenteil, bei den dort angeführten kurzzeitigen thermischen Behandlungen erleidet das Lignin obige Kondensation noch nicht, was auch aus dem folgenden Versuch ersichtlich ist.

Oxydation eines „Solid-Staypak“.

A. J. Stamm hatte uns ein im Forest Products Laboratory (Madison) hergestelltes „Solid Staypak“ aus Birkenholz für unsere Versuche zur Verfügung gestellt. Die Herstellung dieses Produktes erfolgt durch

kurzzeitiges Erhitzen auf hohe Temperaturen²⁰, dabei tritt eine sehr starke Volumskontraktion ein, die beim untersuchten Produkt 58% ausmachte. Wir unterwarfen dieses Produkt so wie das unveränderte Holz, aus dem dieses Staypak erzeugt wurde, der vergleichenden Oxydation nach *K. Freudenberg*⁶.

Der Methoxylgehalt der Hölzer betrug 5,43 und 5,46%. Das Gemisch Syringaaldehyd-Vanillin (als m-Nitrobenzhydrazon) wurde nicht getrennt. Das Birkenholz ergab 15,4% krist. Hydrazone, das Staypak 15,8%. Die Resultate zeigen, daß bei den Bedingungen der technischen Darstellung dieser Kunsthölzer der oben aufgeführte Effekt, nämlich das Absinken der Vanillin- und Syringaaldehydausbeuten noch nicht auftritt. Allerdings haben wir keine Vergleichsversuche, da die vorhergegangenen Untersuchungen am Fichtenholz durchgeführt wurden, Versuche an Harthölzern aber erst im Stadium der Planung stehen.

Es ließ sich somit zeigen, daß kurze, aber intensive thermische Behandlung das Lignin im Holzverband noch nicht so umformt, daß seine Grundstruktur geändert wird. Hier können wohl im Sinne *R. O. Runkels* die Veränderungen der Hemizellulosen oder Reaktionen der Seitenkette des Lignins die ausschlaggebende Rolle spielen.

Weiters ist bemerkenswert, daß Fichtenholz in der üblichen Weise, aber *ohne Wasser*, 20 Std. n. auf 200° erhitzt, ein Absinken der Vanillin-ausbeute auf nur 46% der des unbehandelten Holzes zeigt, also wesentlich weniger als das System Holz-Wasser oder das isolierte Lignin, mit und ohne Wasser. Das könnte man sich so erklären, daß die Zellwand (das System Kohlehydrat-Lignin) einen gewissen Schutz auf das kondensationsfähige Lignin ausübt. Wird dieser Schutz, sei es durch milde Hydrolyse (Wasserkochung), sei es durch intensive (Darstellung des Säurelignins) gelöst, so tritt diese Kondensation in verstärktem Maße auf. Diese Erscheinungen wären somit ein experimenteller Hinweis auf das so oft diskutierte Problem einer „Ligninaktivierung“²¹. Ob bei den technischen Versuchsbedingungen der Faserplattenherstellung (Asplund, Masonite) solche Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, sollen unsere weiteren Versuche zeigen. In der folgenden Abb. 4 (S. 1032) sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben.

Die Rubriken 1 bis 6 beziehen sich auf Fichtenholz, die von 7 bis 12 auf isoliertes HCl-Lignin. Die *karrierten* Teile betreffen den Methoxylgehalt des Vanillins, berechnet auf das im ursprünglichen Produkt vorhandene Methoxyl, während die *schraffiert* dargestellte Rubrik den Methoxylgehalt des „polymeren Phenolkörpers“, berechnet auf das

²⁰ *A. J. Stamm*, Modern Plastics Encyclopedia, S. 725. 1948. — *A. J. Stamm*, *H. K. Burr* und *A. A. Kline*, Forest Products Labor. Madison Report Nr. R 1621.

²¹ *R. O. H. Runkel*, Holz als Roh- u. Werkstoff 9, 41 (1951).

im ursprünglichen Produkt vorhandene Methoxyl, wiedergibt. 1 und 2 stellt unbehandeltes Fichtenholz, 7 und 8 unbehandeltes HCl-Lignin aus Fichtenholz dar. Die Behandlungstemperatur war immer 200° (20 Stdn.), bei 3 und 4 sowie bei 9 und 10 mit Wasser, bei 5 und 6 sowie bei 11 und 12 ohne Wasserzusatz.

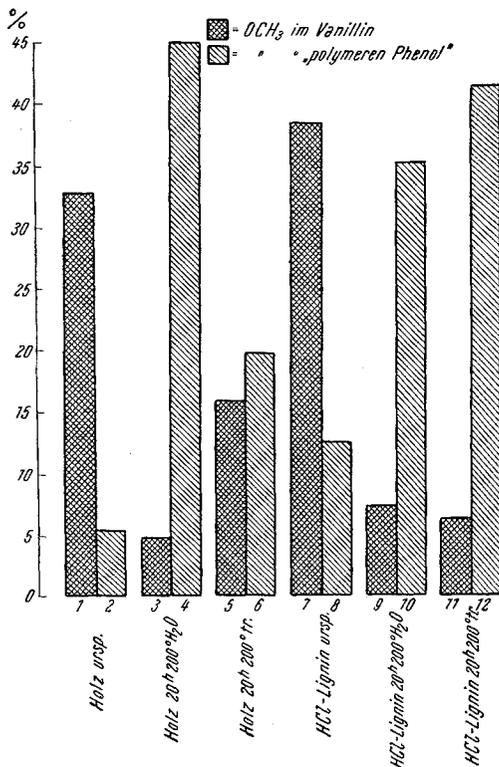


Abb. 4.

Experimenteller Teil.

Vorextraktion. 330 g fein gemahlenes Fichtenholz wurden in lufttrockenem Zustand 24 Stdn. mit einem Gemisch Benzol-Aceton 1:1 in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein harziger Rückstand von 1,73% mit 1,85% Methoxyl. Das Harz zeigte die Farbreaktionen des Fichtenholzes. Der oxydative Abbau⁶ ergab 3,09% Vanillin.

Darstellung des wäßrigen Holzextraktes (W. H.). Diese so erhaltene Menge vorextrahierten Materials wurde mit 2 l dest. Wasser 2 Stdn. gekocht, heiß filtriert, der Filtrierückstand noch 4mal mit je 2 l dest. Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate, insgesamt etwa 10 l, im Vak. bei 20 bis 30° zur Trockene eingedampft.

Pentosanbestimmung nach Tollens. Es wurde die von Kullgren-Tyden modifizierte Destillationsmethode von Chalmot-Tollens²² verwendet,

das Furfurol aber dann nach Unger und Jäger²³ mit Barbitursäure gefällt. Es wurden Substanzeinwaagen von etwa 1 g verwendet und im übrigen die Bedingungen der angegebenen Literatur streng eingehalten.

Methoxylbestimmungen. Die Methoxylbestimmungen wurden in der üblichen Weise nach Zeisel-Vieböck durchgeführt.

Säureligninbestimmungen. Die Ligninbestimmungen erfolgten in der von Klason angegebenen und von Hägglund modifizierten Weise²⁴.

²² G. d. Chalmot und B. Tollens, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3579 (1891).

²³ R. Sieber, Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 58ff. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

²⁴ Siehe auch E. Hägglund, Holzchemie, S. 225. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1939.

Aufarbeitung des bei der Ligninbestimmung in wäßriger Lösung verbliebenen Ligninkörpers.

Das bei Säureligninbestimmung anfallende Filtrat wurde in der Wärme mit Bariumkarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert, letzteres nochmals mit Wasser ausgekocht, wieder filtriert und die vereinigten Filtrate im Vak. bei 20 bis 30° eingeeengt. Der so erhaltene Sirup wurde zu Methoxylbestimmungen, zu oxydativem Abbau und zur UV-Spektroskopie verwendet. Beispielsweise wurde aus 4 g W. H. (I) 3,259 g Sirup, erhalten der einen Methoxylgehalt von 1,31% aufwies.

Oxydativer Abbau von Fichtenholz und Willstätter-Lignin.

Vorbereitung. Es wurde nicht nur Fichtenholz und Lignin oxydativ abgebaut, sondern auch deren Reaktionsprodukte bei Erhitzen mit oder ohne Wasser auf Temperaturen bis 200°. Zu diesem Zweck wurden 5 g entharztes, lufttrockenes Fichtenholz oder 1 g Lignin im Bronzerührautoklaven durch 20 Stdn. mit 400 ccm Wasser auf verschiedene, in folgender Tabelle 2 angeführte Temperaturen erhitzt, dem Reaktionsprodukt dann die zur Erzielung einer 2 n NaOH nötige Menge Alkali zugesetzt, 12 ccm Nitrobenzol zugefügt und dann die Oxydation durchgeführt. Im Falle des Lignins wurde, um übereinstimmende Verhältnisse mit der Holzbehandlung zu erzielen, etwas Ameisensäure zur Wasserbehandlung zugesetzt (pH 4 bis 5).

In den Fällen der Trockenbehandlung wurden wieder 5 g Holz oder 1 g Lignin in einem Glaskölbchen mit nicht zu enger Kapillare 20 Stdn. auf 200° erhitzt, nach der Erhitzung die Kapillare abgeschmolzen und dann der Inhalt des Kölbchens zum Abbau verwendet. In derselben Weise wurden die Gewichtsverluste von Holz und Lignin bei dieser Behandlung festgestellt. Von diesen thermisch behandelten Substanzen wurde der Methoxylgehalt bestimmt.

Der oxydative Abbau selbst wurde in der üblichen Weise⁶ durchgeführt und die Reaktionsprodukte wie folgt verarbeitet:

Das nicht in Lösung gegangene Material wurde durch Zentrifugieren aus dem schon von Nitrobenzol, Anilin u. dgl. durch Wasserdampfdestillation befreiten Lösung abgetrennt. Die Methoxylgehalte dieses Rückstandes waren sehr gering (meist 0,5 bis 5 mg).

Aus dem Filtrat wurden die Phenolkörper durch Säurezusatz bis zum pH 7 zum Teil ausgefällt und abfiltriert, die in Lösung gebliebenen Phenole (Vanillin) wurden mit Äther extrahiert. Die in Wasser unlöslichen Phenole („polymere Phenolkörper“) wurden im Porzellanfiltertiegel gesammelt, getrocknet und deren Methoxyl bestimmt. Die Vanillin enthaltende ätherische Lösung wurde nach *Hibbert*²⁵ aufgearbeitet. Als Reinheitskriterium für das m-Nitrobenzhydrazon des Vanillins wurde der Methoxylgehalt verwendet und daraus das Vanillin berechnet. Die von Vanillin und Phenolen befreite wäßr. Lösung wurde mit HCl angesäuert, durch weitere Ätherextraktion (3 Tage im Extraktionsapparat nach *Schacherl*) die in Äther löslichen Säuren abgetrennt, nach sorgfältiger Entfernung des Äthers die kristalline Masse in Aceton gelöst und nach dessen Abdampfen (Vak.) der Methoxylgehalt der Säuren bestimmt. Zum Herauslösen der Säuren aus dem Destillationskolben eignet sich neben Aceton auch Ameisensäure. Schließlich blieb in der wäßr. Phase neben einer leicht wasserlös. gelben Substanz noch eine

²⁵ *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. 58, 345, 348 (1936).

braune, anscheinend polymere Säure zurück, die im Porzellantiegel abfiltriert wurde. Deren Methoxylgehalt sowie der geringe Methoxylgehalt der aus dem Filtrat gewonnenen Salzmasse wurden ebenfalls zur Methoxylsäurebilanz zugerechnet. Die Resultate der einzelnen Versuche sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Behandlung u. Substanz	I	Ia	Ib	II	IIa	III	IIIa	IV	IVa
Fichtenholz ohne Behandlung	8,03	1,65	32,6	0,26	5,2	2,42	48,8	4,45	89,2
Holz, H ₂ O, 100°, 20 Stdn.	7,66	1,57	31,4	0,26	5,2	2,25	45,3	4,16	83,7
Holz, H ₂ O, 130°, 20 Stdn.	7,07	1,45	29,0	0,44	8,8	2,25	45,3	4,26	86,0
Holz, H ₂ O, 150°, 20 Stdn.	4,73	0,97	19,5	1,20	24,1	1,75	34,9	3,96	79,0
Holz, H ₂ O, 160°, 20 Stdn.	3,73	0,76	15,3	1,61	33,8	1,97	39,4	4,37	88,1
Holz, H ₂ O, 170°, 20 Stdn.	3,06	0,63	12,6	1,75	35,1	1,73	34,8	4,13	83,1
Holz, H ₂ O, 200°, 20 Stdn.	1,18	0,24	4,8	2,24	45,1	1,62	33,4	4,21	84,6
HCl-Lignin. Ohne Behandlung	27,6	5,63	38,9	1,79	12,4	6,58	45,5	14,2	98,0
Lignin, H ₂ O, 200°, 20 Stdn.	5,25	1,07	7,4	5,1	35,3	5,9	40,7	12,3	85,4
Lignin, trocken, 200°, 20 Stdn.	4,33	0,88	6,1	5,7	39,7	5,65	39,1	12,4	85,7
Lignin, trocken, 200° (*).	5,1	1,02	6,3	6,64	41,7	6,57	40,7	14,4	89,2
Holz, trocken, 200°, 20 Stdn.	3,48	0,75	15,2	0,98	19,8	2,29	46,0	4,26	83,5
Holz, trocken, 200°, (*).	4,00	0,80	16,2	1,04	21,2	2,46	49,9	4,42	89,4
Holz + Arabinose, H ₂ O, 150°, 20 Stdn.	4,50	0,91	18,4	1,14	22,8	2,07	41,7	4,30	86,3
Coniferylaldehyd ohne Behandlung .	64,0	13,1	74,9	0,08	0,46	4,32	24,8	17,5	100
Coniferylaldehyd, H ₂ O, 200°, 20 Stdn.	48,85	9,97	57,2	0,32	1,84	5,54	31,8	16,99	97,5
Substanz I ohne Behandlung	9,75	1,96	33,7	—	—	—	—	—	—
Substanz II ohne Behandlung	7,07	1,44	30,1	0,12	2,58	1,96	41,32	3,69	76,8
Substanz III ohne Behandlung	5,63	1,13	29,3	0,09	2,26	1,62	42,37	3,03	79,1

Erklärungen zur Tabelle 2.

Fast alle Versuchangaben sind Mittelwerte aus Parallelbestimmungen. Die Vanillinausbeuten waren innerhalb 0,2% die polymeren Phenolkörper, gerechnet als Methoxyl auf etwa 0,5%, die Säurewerte auf 0,3% reproduzierbar.

Spalte I gibt die Ausbeute an Vanillin in Proz.,

Spalte Ia die in diesem Vanillin gefundene Methoxylmenge, bezogen auf Ausgangssubstanz (Holz oder Lignin, absolut trocken und aschefrei) und

Spalte Ib dieselbe Methoxylmenge, bezogen auf ursprünglich vorhandenes Gesamt-methoxyl (= 100%) an.

Spalte II gibt den Methoxylgehalt der „polymeren Phenolkörper“, bezogen auf Ausgangssubstanz, und

Spalte IIa wieder diesen Methoxylgehalt in Proz. vom ursprünglich vorhandenen Gesamt-methoxyl an.

Spalte III gibt die in allen sauren Bestandteilen (ätherlösliche Säurefraktion, wasser- und ätherunlösliche Säure und wasserlöslicher Rückstand) erhaltliche Methoxylmenge wieder.

Spalte IIIa gibt das in diesen sauren Bestandteilen faßbare Methoxyl in Proz. des im Ausgangsmaterial vorhandenen Gesamt-methoxyls an.

Spalte IV gibt die Summe aller gefundenen Methoxylgehalte der gesamten Abbauprodukte an, bestehend aus unaufgeschlossenem Rückstand + Vanillin + polymere Phenolkörper + in Trichloräthylbenzol lösliche Phenole (sehr geringe Mengen) + Säurefraktionen. Auch hier wurde die Ausgangssubstanz als Bezugseinheit gewählt, während in

Spalte IVa wieder diese Methoxylsumme auf Gesamt-methoxyl der Ausgangssubstanz bezogen wurde.

Die in der Spalte „Behandlung und Substanz“ mit (*) bezeichneten Zeilen haben als Bezugseinheiten der Methoxyle nicht die vor der Trocken-Hitzebehandlung angewendete Substanz bzw. deren Methoxylgehalt wie in den vorhergehenden Zeilen, sondern sie beziehen sich auf Substanz- und Methoxylmenge nach der Behandlung. (Bei Holz und Lignin traten Gewichtsverluste von 14% auf, die Methoxylwerte stiegen bei Holz von 4,56% auf 4,94%, bei Lignin von 14,45% auf 16,15%.)

UV-Spektren.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrophotometer der Fa. Beckman, Modell DU, aufgenommen²⁶.

Es wurden folgende Konzentrationen gewählt:

1. Absorptionsspektrum eines wäßr. Holzextraktes: es wurden 300 g entharztes Fichtenholz mit 2 l Wasser durch 2 Stdn. gekocht und filtriert. Diese Lösung wurde 1 : 10 mit dest. Wasser verdünnt und direkt zur Spektroskopie verwendet (0,173 g Extrakt/l; Methoxylkonzentration 5,3 mg Methoxyl/l; siehe Abb. 1).

2. UV-Spektren während einer Hydrolyse des sub 1 beschriebenen Extraktes mit HCl. 10 ccm konz. HCl ($d = 1,19$) wurden mit 70 ccm Wasser verdünnt, 10 ccm des aus der Holzkochung erhaltenen Extraktes zugesetzt, in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und nach 10 Min. langem Ein-

²⁶ Herrn Prof. F. Wessely danken wir für die Überlassung des Instrumentes. Herrn Prof. A. Wacek möchten wir für die Diskussion der Ergebnisse auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

tauchen in kochendes Wasser von der entstandenen Trübung abfiltriert und nach Erkalten spektroskopiert. Der Rest wurde weitere 80 Min. im Wasserbad erhitzt und erst dann filtriert und spektroskopiert (siehe Abb. 1).

3. UV-Spektren von alkalisch gekochtem Extrakt aus Fichtenholz. 10 g Fichtenholz, entharzt, wurden 2 Stdn. mit 125 ccm Wasser, dem 1 g Bariumkarbonat zugesetzt wurde, gekocht, dann abfiltriert und nach Verdünnen 1 : 20 spektroskopiert (siehe Abb. 2).

Zusammenfassung.

Kocht man mit Benzol-Aceton (1 : 1) vorextrahiertes Fichtenholz je 2 Stdn. 5mal mit Wasser, so erhält man einen Extrakt, der einen Polysaccharid-Ligninkörper darstellt. Der Ligninanteil läßt sich in guter Ausbeute zu Vanillin abbauen und beträgt etwa 3% des Gesamtignins. Verlängert man die Zeit der einzelnen Kochungen auf 4,5 Stdn., werden mehr Hemicellulosen gelöst, während sich die extrahierte Ligninmenge nicht wesentlich ändert. Extraktion bei pH 7 bis 8 führt etwa 1,6% des gesamten Lignins in Lösung. Der Extrakt gibt mit Säuren weniger unlösliches Säurelignin als das Holz selbst. Etwa ein Fünftel (21,4%) der methoxylhaltigen Substanz bleibt bei der Säureligninbestimmung in Lösung. Dieser Anteil dürfte dem Protolignin I *Waceks* ähnlich sein, ergab aber beim oxydativen Abbau kein Vanillin.

Aufnahmen der Absorption im UV von sauren und neutral bzw. alkalisch gewonnenen Extrakten zeigten, daß im sauren Medium typische „Ligninspektren“ zu erhalten sind; im alkalischen hingegen breite Absorptionsbereiche. Ein ähnliches Verhalten zeigte d-Arabinose, so daß hier die Interpretation des UV-Spektrums allein noch keine eindeutige Zuordnung dieser Substanz zu Aromaten zuläßt. Erst das Zusammenreffen der physikalischen und chemischen Befunde läßt einen Schluß auf die aromatische Natur des mit Wasser aus Holz extrahierbaren Lignins zu. Aufnahmen der Absorption im Ultrarot zeigten eindeutig die Anwesenheit aromatischer C=C-Doppelbindungen, wie wir erst kürzlich berichtet haben.

Behandelt man Fichtenholz mit Wasser bei Temperaturen von 100 bis 200° C, so tritt eine Veränderung der Eigenschaften des Lignins auf. Die nachfolgende Oxydation zeigt, daß die Abbaufähigkeit der so vorbehandelten Hölzer zu Vanillin mit der Temperatur der Vorbehandlung abnimmt. Bei Holz, das 20 Stdn. auf 200° mit Wasser erhitzt wurde, ergab die Oxydation nur noch 15 bis 17% der aus unbehandeltem Holz erreichbaren Vanillinausbeute. Etwa die Hälfte des Methoxyls wird in einem „polymeren Phenolkörper“ gefunden, der nicht mehr zu Vanillin abbaufähig ist. Da ein Zusatz von kondensationsfähigen Pentosen (d-Arabinose) bei der Vorbehandlung auf die Vanillinausbeute keinen Einfluß hat, aber auch isoliertes Lignin sowohl mit als auch ohne Wasser

bei gleicher thermischer Behandlung denselben Abfall der Vanillinausbeute zeigt, muß eine Kondensation des Lignins die Ursache dieser Erscheinung sein. Da Holz bei trocken-thermischer Behandlung wesentlich größere Mengen Vanillin ergibt, scheinen die Kohlehydrate eine schützende Wirkung auf das Lignin auszuüben. Erst die Aufhebung dieses Schutzes durch hydrolytische Vorgänge scheint die Ursache dieser Kondensationsfähigkeit des Lignins zu sein. Dieser Vorgang kann als experimenteller Beweis für die sogenannte „Ligninaktivierung“ angesehen werden. Ein „Solid Staypak“ aus Birkenholz zeigt diese Erscheinungen nicht, da bei dessen Oxydation die gleichen Mengen von Vanillin- bzw. Syringaaldehyd erhalten wurden wie beim Birkenholz selbst.