

Ultrarotspektren von Holz und unlöslichen Ligninen.

Von

K. Kratzl und H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Die aromatische Natur des nativen Lignins wird auch heute noch von verschiedenen Seiten angezweifelt¹. Alle chemischen Isolierungsmethoden können Umwandlungen mit sich bringen, obwohl z. B. bei einer Extraktion mit Alkohol bei Zimmertemperatur, die zur Darstellung des nativen Lignins nach *F. Brauns*² führt, kaum wesentliche Veränderungen zu befürchten sind. Deshalb sind physikalische Befunde eine wichtige Ergänzung der chemischen. Das bedeutendste Resultat wurde von *P. W. Lange*³ erhalten. *P. W. Lange* untersucht im botanischen Schnitt im Quarzmikroskop die Absorption im UV und konnte eine für aromatische Substanzen charakteristische Absorption feststellen. Damit ist ihm der Nachweis der Lokalisation von aromatischen Körpern in der Mittellamelle geglückt. *W. Sohn*⁴ hatte in einer kritischen Arbeit gezeigt, daß Zucker bei schwach saurer Behandlung auch schon unter sehr milden Bedingungen in diesem sonst für aromatische Substanzen charakteristischen Bereich von 2800 Å ein Maximum der Absorption aufweisen. Er führt diese Erscheinung auf Entstehung von Polyfurankörpern zurück und kommt insofern zu einer Kritik der Aussagen *P. W. Langes*, indem er schreibt: „Die Aussage *P. W. Langes*, daß die Frage des Lignins

¹ *F. Schütz* und *P. Sarten*, Cellulosechemie **21**, 35 (1943). — *F. Reiff* und *H. Haas*, Angew. Chem. **61**, 210 (1949).

² *F. Brauns*, Paper Trade J. **111**, Nr. 14, 33 (1940); J. Amer. chem. Soc. **61**, 2120 (1939).

³ *P. W. Lange*, Svensk Papperstidn. **47**, 262 (1944); **48**, 241 (1945); Abstr. of communic. Ist. Intern. Congr. of Biochemistry, S. 251. Cambridge. 1949.

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

durch spektrographische Methoden endgültig entschieden sei, erscheint bedenklich und wir möchten sie dahingehend abändern, daß die Frage nach der Einheitlichkeit der Holzkonstituenten in ihrer Gesamtheit durch diese Methoden nicht entschieden werden kann.“

Die Kritik von *W. Sohn* über gelöste Ligninpräparate erscheint uns sehr wertvoll. Zur Kritik an den Versuchen *P. W. Langes* sei bemerkt, daß *P. W. Lange* in seiner Arbeit ja die Frage der Einheitlichkeit der Holzinkrusten nicht aufwarf, er fand nur, daß in der Mittellamelle ein Stoff lokalisiert ist, der von aromatischer Natur ist.

Da in der Mittellamelle das Lignin angereichert ist und dieses UV-Maximum auch für zuckerfreie Lignine (*Brauns' Nativlignin*) in Lösung charakteristisch ist, erscheinen uns die Befunde *P. W. Langes* nach wie vor äußerst wichtig.

Im Verlauf der Arbeiten mit wasserlöslichen Holzextrakten (WH.)⁵ zogen wir auch die UR-Spektroskopie zur Klärung der Frage des Vorkommens aromatischer Einheiten in diesen Extrakten heran. Die UR-Spektroskopie wurde namentlich von der Heidelberger Schule *K. Freudenberg's*⁶ zur Klärung von Konstitutionsfragen des Lignins herangezogen. Aber auch amerikanische Autoren⁷ verwenden heute das differenzierte

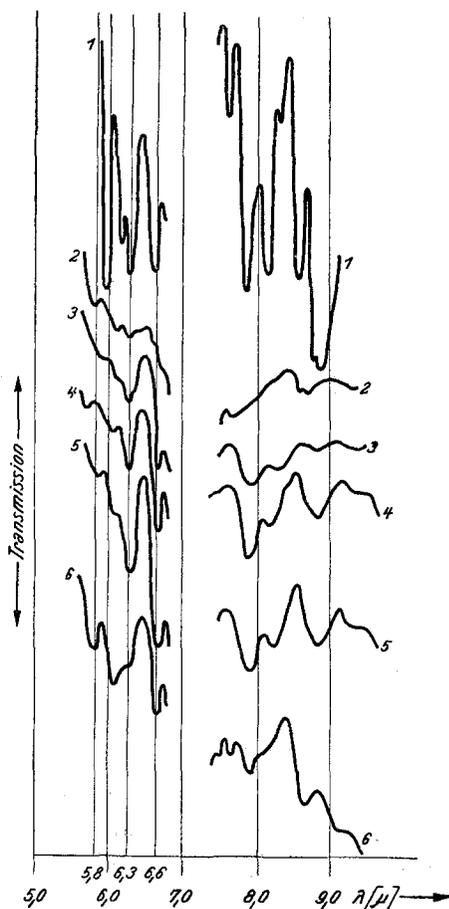


Abb. 1. Ultrarotspektren von: 1. Methylconiferylaldehyd, 2. wasserlöslicher Holzanteil, 3. H_2SO_4 -Lignin aus 2, 4. Nativlignin (*Brauns*), 5. HCl-Lignin, 6. Fichtenholz zwischen 5,7 und 9,0 μ .

⁵ Über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Präparats wird in dieser Zeitschrift demnächst berichtet werden.

⁶ *K. Freudenberg, W. Siebert und W. Heimberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **83**, 533 (1950). — *K. Freudenberg*, ebenda **84**, 961 (1951).

⁷ *W. J. Schubert und F. F. Nord*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3835 (1950). — *S. F. Kudzin und F. F. Nord*, ebenda **73**, 690 (1951). — *R. M. de Bawn und F. F. Nord*, ebenda **73**, 1358 (1951). — *E. J. Jones*, Tappi **32**, 167 (1949).

UR-Spektrum des Lignins zu Fragen der Identifizierung und der Konstitutionsaufklärung.

Die oben genannten Autoren erhielten die UR-Spektren zwischen 3 und 15 μ dadurch, daß sie die verschiedenen *Lignine* zuerst *in Lösung* brachten (Dioxan, Aceton, Alkohol usw.) und das Lösungsmittel nach



Abb. 2. Ultrarotspektren von Fichtenholz (1), 6-Tritylcellulose (2) und Methylcellulose (3) zwischen 5,7 und 9,0 μ .

kolloidhomogenisiertem *Fichtenholz* im Spektralbereich von 2,8 bis 11 μ untersucht wurde. Die Transmissionskurven stimmen mit den unsrigen weitgehend überein. Um einen Vergleich mit einer Modellsubstanz zu haben, wurde in gleicher Weise Methylconiferylaldehyd (3,4-Dimethoxyzimtaldehyd) aufgenommen.

Die UR-Spektren in den folgenden Abbildungen wurden mit Hilfe eines Ultrarot-Spektrometers der Fa. *Perkin-Elmer* (Mod. 12 C) aufgenommen.

In allen Präparaten der Abb. 1 ist die Bande bei zirka 5,8 bis 6 μ , die einer C=O-Dehnfrequenz entspricht, ausgeprägt enthalten. Am

Auftragen auf das NaCl-Fenster der Zelle verdampften. Wir hatten es bei unseren Präparaten mit Stoffen zu tun, die in diesen Lösungsmitteln unlöslich sind und waren deshalb auf die Paraffinölpastenmethode angewiesen; außerdem sollte nur der für eine Aussage über die aromatische Struktur charakteristische Bereich von 6,1 bis 6,8 μ erfaßt werden. Da so gezeigt werden kann, daß auch unlösliche Ligninpräparate charakteristische Absorptionsstellen im UR aufweisen (siehe Abb. 1), untersuchten wir noch andere Ligninpräparate, wie das Schwefelsäurelignin des WH., ein nach *R. Willstätter* dargestelltes Salzsäurelignin aus Fichtenholz, zu Vergleichszwecken (mit der Originalaufnahme) das native Lignin nach *F. Brauns* und schließlich auch noch entharztes Fichtenholz. Inzwischen ist uns eine Arbeit von *F. Brauns* [Tappi 35, 67 (1952)] zur Kenntnis gelangt, in welcher die UR-Absorption von

schwächsten im Lignin des WH., am stärksten im Holz selbst. Beim Holz können noch endständige Aldehydgruppen der Zucker, bzw. die C=O-Banden aus den Karboxylgruppen der Uronsäuren hinzukommen, die sicherlich zur Intensitätssteigerung dieser Banden beitragen. Die beiden Banden bei 6,3 und 6,6 μ , welche bei allen bisher untersuchten Ligninpräparaten auftraten, werden allgemein den aromatischen C=C-Dehnfrequenzen zugeordnet. Grundsätzlich sind aber beide Banden im WH. und im Fichtenholz vorhanden. Beim WH. ist die kurzwelligere stark, die langwelligere Bande schwach ausgebildet; beim Fichtenholz ist dies umgekehrt. Alle Lignine haben diese beiden Banden stark ausgeprägt; dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß der neben dem Lignin im Holz bzw. WH. vorhandene Zuckeranteil entfernt ist. Im Bereich von 7,5 bis 9,5 μ zeigen die Präparate keine eindeutig zuzuordnenden Absorptionsstellen, wie alle bisher untersuchten Ligninpräparate^{6,7}, doch ist eine gewisse Ähnlichkeit auch in diesem UR-Spektralbereich nicht zu verkennen. Zum Vergleich für eine Modellsubstanz mit aromatischem Kern und Carbonylgruppe wurde der Methylconiferylaldehyd untersucht, der eine ausgeprägte C=O-Dehnfrequenz der Aldehydgruppe bei 6,0 μ und die beiden aromatischen C=C-Dehnfrequenzen bei 6,3 und 6,6 μ besitzt. Da die Aufnahmen der UR-Spektren in Paraffinöl erfolgten, wurden die Banden zwischen 6,8 und 7,3 μ in den Abbildungen nicht aufgenommen, weil einerseits Paraffinöl in diesem UR-Bereich zwei starke Absorptionsstellen (CH₂- und antisym. CH₃-Knickschwingung bei \sim 6,8 μ , bzw. sym. CH₃-Knickschwingung bei \sim 7,3 μ) aufweist, andererseits hier keine eindeutigen Absorptionsstellen für Aromaten liegen.

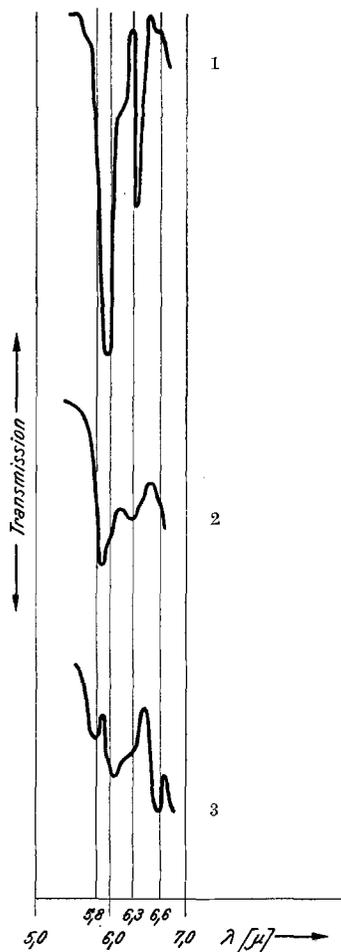


Abb. 3. Ultrarotspektren von Furfurol (1), Furfurolharz (2) und Fichtenholz (3) zwischen 5,7 bis 6,8 μ .

⁸ L. P. Kuhn, *Analyt. Chem.* **22**, 276 (1950).

messenen UR-Spektren von Methyl- und Tritylcellulose vergleichend unserem UR-Spektrum des Fichtenholzes gegenüber. Die Methylcellulose enthält keine Bande zwischen $6,1$ und $6,7 \mu$. Die bei $6,0 \mu$ auftretende Bande führen die Autoren auf bei der Darstellung gebildete COOH-Gruppen zurück. Wird aber die Cellulose mit etwa 50% Aromaten (6-Tritylcellulose) substituiert, so treten die beiden charakteristischen aromatischen C=C-Banden eindeutig auf. Die Tritylcellulose wird somit in diesem Bereich zu einem qualitativen Modell für ein mit Aromaten versehenes Polysaccharid, wie es in ähnlicher Art die unveränderte pflanzliche Zellwand darstellt. Man kann gegen die Zuordnung der $6,3$ - und $6,6\text{-}\mu$ -Banden in den UR-Spektren des Holzes denselben Einwand machen wie gegen die UV-Spektren, daß nämlich auch Zuckermwandlungsprodukte, z. B. Furfurol, in demselben Absorptionsbereich charakteristische Banden besitzt, wie Abb. 3 zeigt.

Nun kann aber Furfurol oder Oxymethylfurfurol selbst in der Zellwand wohl kaum vorhanden sein, man könnte höchstens an Polyfurane denken. Wir haben deshalb Furfurol durch Kochen mit 2%iger Salzsäure polymerisiert und von dem entstandenen Harz ein UR-Spektrum zwischen $5,7$ und $6,8 \mu$ aufgenommen. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß beim Furfurolharz wohl bei $6,3 \mu$ eine Bande auftritt, hingegen sich bei $6,6 \mu$ sicherlich keine Absorptionsstelle befindet. Dieser Befund steht völlig im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen, daß bei Vorliegen von einer oder mehreren nicht kumulierten oder konjugierten C=C-Bindungen nur eine Bande bei zirka $6,2 \mu$ zu erwarten ist. Es ist deshalb die UR-Absorption des Fichtenholzes mit der des in seiner Konstitution ungeklärten Furfurolharzes grundsätzlich nicht vergleichbar. Es soll noch bemerkt werden, daß das Auftreten der $5,9\text{-}\mu$ -Bande (C=O-Dehnfrequenz einer Aldehydgruppe) im Polymerisat weitgehend für eine Polymerisation des Furfurols über die C-Atome des Furankernes spricht. Auf keinen Fall können aber die monomeren oder polymeren Zucker, ihre hydrolytischen Abbauprodukte, wie Furfurol, Reduktinsäure⁹, Oxymethylfurfurol usw., oder deren saure Kondensate (Polyfuroide), bei der Oxydation Vanillin ergeben. Die spektroskopischen Befunde, sei es im Ultraviolett oder nun auch im Ultrarot, sind somit starke Hinweise auf das Vorhandensein von aromatischen Benzolringen im Holz und Lignin, zum Beweis werden sie erst in Verbindung mit den Resultaten des chemischen Abbaues.

Zusammenfassung.

Die Ultrarotspektren verschiedener unlöslicher und löslicher Lignine, sowie des Trockenrückstandes eines wäßrigen Holzextrakts und Fichten-

⁹ A. W. Sohn, Ber. dtsh. chem. Ges. 82; 230 (1949).

holz, lassen Absorptionsbanden bei $6,3$ und $6,6\mu$ erkennen, die allgemein für C=C-Dehnfrequenzen einer aromatischen Verbindung charakteristisch sind. Ein spektroskopischer Hinweis dafür, daß in der unveränderten, verholzten, pflanzlichen Zellwand aromatische Verbindungen vorliegen, liegt weiter darin, daß das UR-Spektrum von Fichtenholz dem der 6-Tritylcellulose im Spektralbereich zwischen $6,2$ bis $6,8\mu$ sehr ähnlich ist, hingegen sich vom UR-Spektrum der Methylcellulose und eines Furfurolharzes wesentlich unterscheidet.