

# Über den Methoxylgehalt des Fichtenholzes\*<sup>1</sup>.

Von

A. Wacek, F. Zeisler und P. Riegelmayr.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie  
und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Ungefähr 85% des nach *Vieböck-Schwappach* bestimmten Holzmethoxyls werden im Lignin wiedergefunden, die Art der fehlenden 15% ist nicht sicher bekannt. Es wird untersucht, wie sich dieser Methoxylfehlbetrag bei verschiedenen Behandlungen des Holzes ändert. Schließlich wird der Anteil des Methoxyls bestimmt, der bei verschiedenen Operationen als Methanol abgespalten wird. Durch Vergleich mit Modells-substanzen wird die Resistenz verschiedenartiger Methoxylgruppen gegen saure und alkalische Einwirkung festgestellt. Das bei Ligninbestimmungen mit Schwefelsäure nicht im Säurelignin vorhandene Methoxyl wird zu zirka 75% (0,6% des Holzes) als Methanol im Hydrolysat wiedergefunden, 25% (0,2% des Holzes) können nach den Untersuchungen von *G. Gran* bei der Bestimmung nach *Zeisel* durch Kohlehydrate vorgetäuscht werden, so daß damit das gesamte Holzmethoxyl erfaßt sein dürfte.

Von dem als Methanol wiedergefundenen Methoxyl werden ungefähr  $\frac{2}{3}$  (0,35% des Holzes) unter Bedingungen abgespalten, unter denen sonst aliphatische Methyläther gespalten werden,  $\frac{1}{3}$  (0,2% des Holzes) nur unter sehr energischen, sonst bei aromatischen Methyläthern beobachteten Umständen.

Von dem im Holz vorhandenen Methoxyl wird im Ligninteil, wie er nach verschiedenen Verfahren isoliert wird, zwar der größte Teil (rund 85%), aber nicht alles wiedergefunden. Einerseits wird offenbar bei der Isolierung des Lignins Methoxyl abgespalten, andererseits wurden

\* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Über einen Teil der Ergebnisse wurde am XIII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Stockholm am 29. Juli und an der Freien Universität in Berlin am 20. November 1953 vorgetragen.

bekanntlich bei Hydrolyse von Kohlehydratanteilen des Holzes geringe Mengen methylierter Uronsäuren nachgewiesen. Auch in verschiedenen Holzzellulosen ist Methoxyl enthalten, das im allgemeinen als direkt an Kohlehydrate gebunden angenommen wird.

So hat *E. Hägglund*<sup>1a</sup> schon vor mehr als 20 Jahren in technisch hergestellten Hydrolysatzuckern aus Fichtenholz Methoxyl gefunden, das auch bei sorgfältiger Reinigung des Zuckers in diesem verblieb und einer echt gelösten Substanz angehörte. Es war durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren in der Hitze, wobei sich ein brauner Körper abschied, abspaltbar, teilweise auch durch Vergärung. Eine Abtrennung der methoxylhaltigen Substanz und eine Entscheidung, ob sie den Lignin-substanzen oder den Zuckern zuzurechnen ist, war nicht möglich.

In einer nach einem etwas abgeänderten Chlorierungsverfahren nach *G. Ritter* und *E. Kurth*<sup>2</sup> hergestellten Holzzellulose fanden *E. Hägglund* und *O. Sandelin*<sup>3</sup> 0,8% Methoxyl, bzw. auf Holz gerechnet 0,56%, das sind rund 12% des Holzmethoxyls. Die Holzzellulose gab mit Phloroglucin-Salzsäure keine Rotfärbung und löste sich in 64%iger Schwefelsäure farblos auf, so daß sie als ligninfrei angenommen wurde, um so mehr, als auch die durch Chlorierung und Extraktion bewirkte prozentuale Gewichtsabnahme des Holzes dem durch Salzsäure bestimmten Lignin-gehalt gut entsprach, ihn sogar etwas übertraf.

Nach Entwicklung der sehr schonenden Methode zur Herstellung von Holzzellulose mit angesäuerter Natriumchloritlösung haben *G. Jayme* und *F. Finck*<sup>4</sup> neuerlich eine möglichst genaue Analyse des Fichtenholzes durchgeführt und fanden in der Holzzellulose, die nur mehr ganz geringe Mengen Lignin enthielt, auf Holz gerechnet 1,24% Methoxyl, das sind 17% des gesamten Holzmethoxyls. Die Autoren betonen besonders, daß anoxydiertes Lignin, selbst wenn es in hohem Prozentsatz (bis 20%) vorhanden ist, die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion nicht mehr gibt. Ein Ausbleiben einer Farbreaktion, besonders da andere noch früher versagen, ist somit kein Beweis, daß eine Substanz ligninfrei ist.

*K. Freudenberg*<sup>5</sup> und ebenso *W. Lautsch* und *G. Piazzolo*<sup>6</sup> nehmen an, daß rund 10% des Holzmethoxyls nicht dem Lignin angehören.

Ein Teil des Holzmethoxyls ist nicht allzu schwer abspaltbar, worüber Angaben bei amerikanischen Hölzern von *G. Ritter* und *L. Fleck*<sup>7</sup> sowie

<sup>1a</sup> Biochem. Z. **206**, 245 (1929).

<sup>2</sup> Ind. Eng. Chem. **25**, 1250 (1933).

<sup>3</sup> Papierfabrikant **32**, 253 (1934). — Weitere Angaben siehe *E. Hägglund*, Chemistry of Wood, S. 331. New York: Academic Press Inc. 1951.

<sup>4</sup> Cellulosechem. **22**, 102 (1944).

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 (1940). — *K. Freudenberg*, *W. Lautsch* und *G. Piazzolo*, Cellulosechem. **22**, 97 (1944).

<sup>6</sup> Cellulosechem. **22**, 48 (1944).

<sup>7</sup> Ind. Eng. Chem. **14**, 1050 (1922).

*G. Ritter*<sup>8</sup> vorliegen. Für Fichtenholz und Buchenholz hat erstmalig *K. Storch*<sup>9</sup> auch quantitative Bestimmungen darüber durchgeführt, wieviel Methoxyl unter den Bedingungen der Ligninbestimmungen nach *Klason* als Methylalkohol abgespalten wird. Er fand bei Fichtenholz nur etwa 5%, bei Buchenholz 9% des Holzmethoxyls als Methylalkohol in Lösung. Da im Fichtenlignin 84% des Holzmethoxyls gefunden wurden, müßten noch 11% (das wären rund 0,5 bis 0,6% auf Holz gerechnet) in löslichen methoxylierten Anteilen vorliegen.

Ein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Methoxyl in Kohlehydraten wäre die Isolierung eines methoxylierten Zuckers, die man allerdings bei den sehr energischen Bedingungen der Säureligninbestimmungen nur erwarten könnte, wenn das Methoxyl in fester Bindung vorliegt.

*M. O'Dwyer*<sup>10</sup> gelang schon vor längerer Zeit durch fraktionierte alkalische Extraktion und Hydrolyse mit Takadiastase aus dem Holz englischer Eiche die Abtrennung methoxylierter Komplexe, die aus etlichen Xylosen und einer methoxylierten Hexuronsäure bestanden. Die kleinsten Komplexe bestanden aus 11 Xylosen und einer Methylhexuronsäure. Das Vorhandensein solcher Komplexe auch in anderen Hölzern wurde von *C. B. Purves*<sup>11</sup> bestätigt, der auch die Art der Verknüpfung der Bausteine und die Stelle der Verätherung feststellte.

*J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*<sup>12</sup> haben im Pappelholz und in jüngster Zeit *M. Stewart* und *D. H. Foster*<sup>13</sup> in der Hemizellulose von *Eucalyptus regnans* ebenfalls größere Komplexe von Xylanen mit 4-O-Methylglucuronsäure gefunden.

Wenn damit auch das Vorhandensein von Methoxyl in Uronsäuren nachgewiesen ist, so kann der bisher gefundene Anteil nur einen sehr kleinen Teil des Holzmethoxyls ausmachen, da von den großen, nur eine Methoxylgruppe tragenden Komplexen selbst nur einige Prozent in der Holzsubstanz vorhanden sind.

Dem Aufschlußverfahren mit Chlorit schrieb man lange Zeit eine streng spezifische Wirkung zu, da besonders bei Modellversuchen mit Kohlehydraten diese praktisch nicht angegriffen wurden. Aber schon *G. Jayme*<sup>14</sup> stellte fest, daß der Chloritaufschluß des Holzes nicht bis zur völligen Entfernung des Lignins getrieben werden darf, da sonst Kohlehydrate in Mitleidenschaft gezogen werden, ein Befund, der dann

<sup>8</sup> Ind. Eng. Chem. **15**, 1246 (1923).

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2367 (1935).

<sup>10</sup> Biochemic. J. **33**, 713 (1939).

<sup>11</sup> Privatmitteilung.

<sup>12</sup> J. Chem. Soc. London **1952**, 2750, 3389.

<sup>13</sup> Australian J. Chem. **6**, 431 (1953).

<sup>14</sup> Cellulosechem. **20**, 43 (1942).

von *L. E. Wise*, *M. Murphy* und *A. D'Addieco*<sup>15</sup> voll bestätigt wurde. Bei Belassung eines kleinen Restgehaltes an Lignin, den *G. Jayme* und *G. Hanke*<sup>16</sup> dann gesondert bestimmten und rechnerisch eliminierten, gelangten diese zu dem „theoretischen“ Gehalt an Holozellulose (100 — Lignin nach *Halse*). Sie<sup>16, 4</sup> fanden jedoch auch in den Aufschlußlaugen gelöste Kohlehydrate, die sie als „Überschußzucker“ bezeichnen und als Teile eines Lignin-Kohlehydrat-Komplexes betrachten.

Schließlich stellte aber *W. J. Bublitz*<sup>17</sup> bei größeren Ansätzen fest, daß in den Mutterlaugen von Chlorit-Holozellulosen, in denen sogar noch bis zu 6% *Klason*-Lignin belassen worden war, ebenfalls schon beträchtliche Mengen Kohlehydrate gelöst sind. Die Anschauung, mittels des Chloritaufschlusses sei eine saubere quantitative Trennung Kohlehydrate-Lignin durchführbar, muß also verlassen werden.

Andererseits haben *A. v. Wacek* und *D. Schroth*<sup>18</sup> nachgewiesen, daß in einer nach der Chloritmethode gewonnenen Holozellulose, die nur mehr 2% Lignin (nach *Halse*), aber noch beträchtliche Mengen Methoxyl enthielt, nahezu der gesamte methoxylierte Anteil mit den Hemizellulosen in Lauge in Lösung geht, nach üblicher Fällung der Hemizellulosen aber in Lösung bleibt und gesondert gefällt werden kann. Die methoxylierte Substanz, eine Säure, erwies sich zweifellos als Ligninkörper und konnte sowohl aus einem Tropenholz als auch aus Fichtenholz gewonnen werden. Sie entsprach in ihren Eigenschaften weitgehend Ligninkörpern, wie sie *J. S. Barton*<sup>19</sup> aus Chloritmutterlaugen isolierte.

In der Chlorit-Holozellulose ist also ein wesentlich größerer Lignin-gehalt vorhanden (bei Fichtenholz rund 5,5% auf Holz berechnet) als nach *Halse* bestimmt wird. Somit wäre auch ein „Überschußlignin“ vorhanden<sup>18b</sup>.

Nach Feststellung der unerwartet großen Löslichkeit von Kohlehydratanteilen in den Chloritlaugen klärt sich dieser Widerspruch wohl zum großen Teil dadurch auf, daß sich diese beiden „Überschuß“anteile kompensieren, das heißt, daß offenbar ebensoviel Kohlehydrate in Lösung gehen als säurelösliches „Lignin“ in der Holozellulose zurückbleibt.

Der mit dem löslichen Ligninanteil der Chloritholozellulose nach Fällung der Hemizellulose in den Mutterlaugen verbleibende Methoxylanteil entspricht mengenmäßig dem auch bei der Säureligninbestimmung nicht im Lignin wiederzufindenden Methoxyl. Da auch die UV-Absorptionskurven von sauren Hydrolysatlösungen des Holzes den bekannten

<sup>15</sup> Paper Trade J. 122, 35 (1946).

<sup>16</sup> Cellulosechem. 21, 128 (1943).

<sup>17</sup> Tappi 34, 427 (1951).

<sup>18</sup> a) Das Papier 4, 410 (1950); b) Holz, Roh- u. Werkstoff 9, 7 (1951).

<sup>19</sup> Tappi 33, 496 (1950).

Ligninkurven entsprachen, vermuteten *Wacek* und *Schroth*, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen, sich vom übrigen Lignin jedoch verschieden verhaltenden Ligninanteil handeln könnte, den sie in Anlehnung an die von *G. Jayme* vorgeschlagene Bezeichnungsweise mit „Proto-lignin I“ benannten.

Es würde also dann ein großer oder der größte Teil des nach der Säureligninbestimmung noch fehlenden Holzmethoxyls einem Ligninanteil angehören, der bei dieser Bestimmung in Lösung bleibt.

Bei Buchenholz hat *O. Müller*<sup>20</sup> ausführliche Untersuchungen über Methoxylverteilung und die durch Chloritaufschluß gewonnene Holzzellulose angestellt. Auch bei diesem Holz verbleiben Ligninfragmente in der Holzzellulose.

Daß gewisse Ligninanteile in starken Säuren löslich sein können, ist lange bekannt. So haben *E. Hägglund* und *C. Björkmann*<sup>21</sup> schon vor 30 Jahren festgestellt, daß mit hochkonzentrierter Salzsäure große Anteile Lignin gelöst werden können, ebenso durch abwechselnde Behandlung mit konzentrierten und verdünnten Säuren. *Hägglund* deutete diese Erscheinung so, daß Ligninkohlehydratkomplexe vorerst in Lösung gehen und erst sekundär hydrolysiert werden. Die gleiche Erklärung wäre bei den Versuchen von *R. S. Hilpert*<sup>22</sup> möglich. Dieser findet auch eine Löslichkeit gewisser Lignine in 72%iger Schwefelsäure bei  $-10^{\circ}$ , also der Schwefelsäurekonzentration, die bei der *Klason*-Ligninbestimmung angewendet wird.

Auch mit Wasser gehen bei höherer Temperatur beträchtliche methoxylhaltige Holzanteile in Lösung. Aus den Lösungen läßt sich durch Druckerhitzung oder mit Säuren Lignin fällen. *F. Schütz* und *P. Sarten*<sup>23</sup>, die hierüber ausführlich berichten, schließen daraus auf eine sekundäre „Bildung“ des aromatischen Lignins aus Kohlehydraten. *K. Kratzl*<sup>24</sup> konnte aus schonend gewonnenen, von ihm „wasserlösliches Holz“ genannten Extrakten durch Abbau Vanillin, auf den Säureligningehalt berechnet in gleicher Menge wie aus Holz, gewinnen. Daraus und aus den UV-Spektren der Lösung ist zu schließen, daß die Aromaten in den wäßrigen Lösungen schon vorliegen.

Auch *F. E. Browns*<sup>25</sup> vertritt auf Grund von UV-Untersuchungen an kolloidalem Holz die Ansicht, daß das Lignin darin tatsächlich schon

<sup>20</sup> Ann. Chem. 558, 161 (1947).

<sup>21</sup> Biochem. Z. 147, 74 (1924).

<sup>22</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 16, 380 (1935). — *E. Hägglund*, Holzchemie, S. 171. Leipzig: Akad. Verlagsges. m. b. H. 1939.

<sup>23</sup> Cellulosechem. 21, 35, besonders 43 (1943); 22, 1 (1944).

<sup>24</sup> Intern. Holzmarkt 41; Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung 2, 135 (1950).

<sup>25</sup> Das Papier 7, 446 (1953).

als solches vorhanden ist und nicht erst sekundär bei der Isolierung aus Kohlehydraten gebildet wird.

Man kann also ersehen, daß auch vom Säurelignin noch Anteile in konzentrierten Säuren löslich sein können.

Die Frage nach der Natur des bei Hydrolysen in Lösung verbleibenden Methoxyls betrifft nun einerseits die analytische Bestimmung und die Definition des Lignins, andererseits auch das Problem der chemischen Bindung Lignin-Kohlehydrate und des Vorhandenseins methylierter Kohlehydrate.

Es wurde oft beobachtet, daß die Ligninbestimmung mit 72%iger Schwefelsäure, die bei Fichtenholz unter strenger Einhaltung bestimmter Bedingungen reproduzierbare Werte liefert, wahrscheinlich nicht den wahren Ligningehalt angibt und insbesondere bei Laubhölzern ganz versagen kann. Bei den letzteren müssen verschiedene Vorbehandlungen des Holzes vorgenommen werden, deren Durchführungsart den „Ligningehalt“ stark beeinflussen. Sehr ausführliche und mühevollere Untersuchungen liegen hier besonders von *W. E. Cohen*<sup>26</sup> an verschiedenen australischen Hölzern vor. *W. E. Cohen* und *E. Harris*<sup>27</sup>, auch *A. Norman* und *S. Jenkins*<sup>28</sup> sowie *W. G. Campbell* und *K. Bamford*<sup>29</sup> stellten fest, daß eine Vorhydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure bei verschiedenen verholzten Substanzen manchmal die Ligninausbeute vermindert, manchmal steigert. Es soll hier nicht näher auf die vielen Versuche eingegangen werden, durch Modifikation der Bestimmungsmethoden mit starken Mineralsäuren zu einem einwandfreien Verfahren zu gelangen. Eine kritische Studie zum Vergleich verschiedener Methoden bringen *Th. Brynmor* und *A. Armstrong*<sup>30</sup>.

*K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*<sup>31</sup> haben die Bestimmungsmethoden mit konzentrierter Schwefelsäure einer systematischen Untersuchung unterzogen, indem sie die Konzentration der Säure von 4 zu 4%, von 62% an steigerten. Bei Fichtenholz erhielten sie bei bestimmter Konzentration (75%) ein Minimum an Ligninausbeute mit maximalem Methoxylgehalt, und definierten diesen Anteil als Lignin. Bei Lindenholz war ein konstanter Anstieg der Ligninausbeute feststellbar, so daß sie hier nur die Ausbeute mit dem höchsten Methoxylgehalt als „Lignin“ bezeichneten.

Fichtenborke verhält sich, wenn sie nicht mit Wasser extrahiert wurde, ähnlich wie ein Laubholz<sup>32</sup>; unter den wasserlöslichen Stoffen

<sup>26</sup> Council f. Scient. a. Ind. Research, Australia, Pamphlet Nr. 51 u. 62.

<sup>27</sup> Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 234 (1937).

<sup>28</sup> Nature **131**, 729 (1933).

<sup>29</sup> Biochemic. J. **30**, 419 (1936).

<sup>30</sup> J. Agric. Sci. **39**, 335 (1949).

<sup>31</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 (1940).

<sup>32</sup> Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 21 (1941).

sind also offenbar Substanzen enthalten, die bei der Säureligninbestimmung mit ausfallen und das Resultat verfälschen. Bei etlichen Laubböhlzern<sup>18</sup> führt dies dazu, daß ohne vorherige Entgummierung Säureligninbestimmungen vollkommen unbrauchbar werden.

In verschiedenen Vorschriften zur Ligninbestimmung wird daher Extraktion mit Wasser<sup>33</sup> oder bei Harthölzern, besonders bei australischen Eucalyptusarten, mit verdünnter Natronlauge<sup>34</sup> vorgenommen. Beide Arten der Extraktion sind aber nach den früher erwähnten Befunden nicht harmlos, da dabei Ligninkörper in Lösung gehen.

Eine Feststellung der Natur des bei saurer Hydrolyse nicht im Säurelignin auffindbaren Methoxyls könnte hier Klärung bringen.

Der Befund von *Wacek* und *Schroth*, daß nach Chloritaufschluß in der Holozellulose ein beträchtlicher Ligninanteil, der, weil großteils in konzentrierter Säure löslich, sich nicht als Säurelignin bestimmen läßt, zurückbleibt, wurde mittlerweile von *J. R. C. McDonald* und *W. G. Campbell*<sup>35</sup> bestätigt. Die Löslichkeit kann hier aber durch die oxydative Behandlung verursacht sein. *W. E. Cohen*, *D. H. Foster* und *G. Schwerin*<sup>36</sup>, die diese Frage bei *Eucalyptus regnans* untersuchten, sind ebenfalls der Meinung, daß die Ligninbestimmung nach *Klason* bei Chloritholozellulose von zweifelhaftem Wert ist.

*L. Paloheimo*<sup>37</sup> hat schon vor vielen Jahren festgestellt, daß man bei den Bedingungen der Ligninbestimmung besonders bei Gräsern säurelösliche Lignine erhält. Er nennt sie „hydrolysierbare Lignine“. Die Löslichkeit hat er durch unterschiedliche Molekelgröße zu deuten versucht. Auch er hält die „Gesamtliguinbestimmungen“ für unsicher.

In konzentrierten Säuren zuerst in Lösung gehendes Lignin fällt nach einiger Zeit oder bei Verdünnung mit Wasser bzw. Kochen der verdünnten Lösung wieder aus, worauf schon *E. Hägglund*<sup>38</sup> hinwies. Bei den genormten Bestimmungsmethoden ist daher auch diese Kochung nach der Verdünnung üblich.

Später haben *Migita* und *I. Kawamura*<sup>39</sup> eine Ligninfraktion festgestellt, die auch aus verdünnter Lösung nicht ausfällt und die sie durch

<sup>33</sup> Vgl. z. B. *G. J. Ritter*, *R. Seborg* und *R. Mitchell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 4, 202 (1932).

<sup>34</sup> Council f. Scient. a. Ind. Research, Australia, Division of Forest Products, Sub-Projekt C 1—2 u. April 1945.

<sup>35</sup> J. Chem. Soc. London 1952, 2644, 3180. — *J. R. C. McDonald*, ebenda 1952, 3183.

<sup>36</sup> Privatmitteilung von *W. E. Cohen*.

<sup>37</sup> Teknillinen Aikakanslekti 9, 402 (1927), zitiert nach Cellulosechem. 9, 35 (1928).

<sup>38</sup> Papierfabrikant 23, 406 (1925).

<sup>39</sup> J. Agric. Chem. Soc. Japan 20, 348, 507 (1944), zitiert nach einer Privatmitteilung von *W. E. Cohen*.

Butanolextraktion zu isolieren versuchten, ohne einen wirklich befriedigenden Erfolg zu erzielen. Eine ähnliche Fraktion haben in allerletzter Zeit bei Jute auch *W. G. McMillan*, *A. B. Sen Gupta* und *A. Roy*<sup>40</sup> erhalten.

*Wacek* und *Schroth* hatten schon versucht, den methoxyhaltigen Körper aus den Hydrolysaten einer *Klason*-Ligninbestimmung auf ähnliche Art zu gewinnen wie das „Protolignin I“. Da nur sehr wenig Substanz neben vielen Zuckern und einem sehr großen Überschuß an Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, stößt die Abtrennung auf Schwierigkeiten. Einmal gelang die Fällung eines Körpers, dessen Methoxygehalt auf ungefähr 10% angereichert war, der sich auch ligninartig verhielt. Die Menge war aber viel zu gering, um Abbauprobe durchzuführen zu können. Eine Reihe von Hydrolysatlaugen, die mit Bariumcarbonat neutralisiert worden waren, wurden auf ihre UV-Absorption untersucht, ohne ein klares Ergebnis zu zeigen. Das für Aromaten charakteristische Maximum war manchmal mehr, manchmal weniger ausgeprägt, die durch Abbauprodukte der Zucker auftretenden Überlagerungen trübten aber das Bild außerordentlich.

*Th. Ploetz*<sup>41</sup> stellte eine erstaunliche Unterschiedlichkeit der Kohlehydrate des Holzes in bezug auf Hydrolysierbarkeit durch Säuren nur wenig verschiedener Konzentration fest, die wir voll bestätigen können. Es sind deshalb vielleicht ganz geringe, nicht leicht auffindbare Unterschiede bei der experimentellen Durchführung der Hydrolyse schon für den Abbaugrad der Zucker bzw. eines Lignin-Kohlehydratkomplexes oder für die Bildung eines „Sekundärlignins“ im Sinne von *A. W. Sohn* und *P. O. Lessel*<sup>42</sup> maßgebend. *A. W. Sohn*<sup>43</sup> hat auch die UV-Absorptionskurve von durch Säurebehandlung erhaltenen Zuckerumwandlungsprodukten untersucht und weist auf ähnliche Befunde von *E. Jonas* hin, wonach solche Kurven ähnlich wie Ligninkurven verlaufen können, so daß bei Vorliegen beider Substanzen eine klare Entscheidung nicht getroffen werden kann.

Vor kurzem haben auch *H. Richtzenhain* und *E. Dryselius*<sup>44</sup> verschiedene Kohlehydrate unter den zur Ligninbestimmung üblichen Hydrolysenbedingungen mit Schwefelsäure behandelt und festgestellt, daß nach Kochung des verdünnten sauren Hydrolysats sich ein Extinktionsmaximum im gleichen Bereich wie das Maximum von Ligninsubstanzen bildet.

---

<sup>40</sup> J. Textile Inst. 43 T, 103 (1952), zitiert nach Das Papier 6, L, 81 (1952).

<sup>41</sup> Mitt. d. dtsh. Ges. f. Holzforschung 35, 16 (1944); Papierfabrikant 41, 17 (1943); Cellulosechem. 21, 14 (1943).

<sup>42</sup> Das Papier 3, 109 (1949).

<sup>43</sup> Das Papier 4, 383 (1950).

<sup>44</sup> Svensk Papperst. 1953, Nr. 9.



Die Extinktion (bei zirka 280  $m\mu$ ) steigt sowohl bei Kohlehydraten wie bei Fichtenholzhydrolysaten in den ersten Stunden ziemlich genau proportional der Kochdauer. In nicht gekochten Hydrolysaten ließe das Maximum höchstens auf ganz kleine Mengen gelöster Lignin-substanzen schließen.

Schließlich versuchten wir einen oxydativen Abbau der gesamten, in den Hydrolysatslaugen vorhandenen Substanz mit Alkali-Nitrobenzol nach *Freudenberg* durchzuführen. Auch hier waren die Resultate nicht eindeutig. Obwohl bei etlichen Versuchen intensiver Vanillingeruch auftrat, war eine Fällung nur in Spuren möglich.

Aus all diesen Gründen unternahmen wir eine neuerliche Untersuchung über die Natur des im Säurelignin nicht auffindbaren Methoxyls und versuchten eine möglichst genaue Bilanz über dessen Verbleib bei den verschiedenen Operationen der Ligninbestimmung aufzustellen.

#### Methoxyfehlbetrag bei „Lignin“bestimmungen von Fichtenholz mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Führt man nach der Arbeitsweise von *K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*<sup>31</sup> Ligninbestimmungen bei stufenweise ansteigender Schwefelsäurekonzentration durch und bestimmt das im Rückstand („Lignin“) noch vorhandene Methoxyl, so ergibt sich gegenüber dem ursprünglichen Holzmethoxyl ein Methoxylverlust wechselnder Größe. Der im Hydrolysenrückstand nicht mehr auffindbare Methoxylanteil (immer auf 100 ursprüngliches Holz gerechnet) beträgt bei niedrigeren Konzentrationen (bis rund 61%) der Schwefelsäure 0,4%. Bei einer Säurekonzentration zwischen 60 und 61% tritt erst bei sehr langer Einwirkungszeit (120 Stdn.) der letzte der von *Th. Ploetz*<sup>41</sup> beobachteten, auffallend scharf begrenzten Hydrolysen-schritte ein, der zu einem totalen Zusammenbruch des Kohlehydratanteiles führt. Bei der bei Ligninbestimmungen nach *Klason* üblichen Einwirkungszeit der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur von 48 Stdn. erfolgt dieser Zusammenbruch bei einer minimal höheren Konzentration, nämlich zwischen 61 und 62% (Tabelle 1). Gleichzeitig steigt in diesem Bereich der Methoxyfehlbetrag sprunghaft auf 0,7% an, um dann zwischen 64 und 74% bei gleichbleibender Ausbeute an Holzrückstand („Lignin“) konstant bei 0,8% zu bleiben. Bei noch höherer Säurekonzentration tritt dann unter Zunahme des Hydrolysenrückstandes starker Methoxylverlust ein.

Trotz Konstanz von Ausbeute und Methoxygehalt vertieft sich aber auch in dem Bereich von 64- bis 74%iger Schwefelsäure der Farbton des Lignins von lichtbraun bis nahezu schwarz.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial: Mit Alkohol-Benzol (1:1) entharztes Fichtenholzmehl  
 $-\text{OCH}_3 = 5,20\%$ .

Konzentration der $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\pm 0,1\%$ )	Mittelwerte aus 2 bis 4 Bestimmungen			
	Holz- bzw. Lignin- rückstand in % ( $\pm 0,1\%$ )	Methoxyl vom Rückstand in % ( $\pm 0,07\%$ )	Methoxyl vom Rückstand auf 100 g Holz gerechnet	Methoxylverlust in g
1	2	3	4	5
52%	69,00	6,960	4,802	0,398
60%	62,64	7,639	4,771	0,429
61%	53,53	8,481	4,539	0,461
62%	41,20	11,00	4,491	0,709
63%	31,52	14,20	4,476	0,724
64%	27,25	16,13	4,396	0,804
65%	27,30	16,10	4,395	0,805
66%	27,31	16,07	4,387	0,813
68%	27,30	16,07	4,387	0,813
70%	27,44	16,00	4,389	0,811
72%	27,39	16,04	4,393	0,807
74%	28,70	15,30	4,391	0,809
75%	30,00	14,43	4,329	0,871
76%	31,60	13,50	4,266	0,934
78%	34,80	12,00	4,176	1,024
80%	35,10	11,70	4,107	1,093

### Alkalische Behandlung von Fichtenholz.

Es wurde nun untersucht, ob das nach verschiedener energischer Vorbehandlung im entgummierten Holz verbleibende Methoxyl bei der Ligninbestimmung nach *Klason* im Lignin ebenfalls nur teilweise wiedergefunden wird oder ob dann keine Verluste mehr auftreten. Falls das ungeklärte Methoxyl an alkalilösliche Hemizelluloseanteile gebunden ist oder alkalisch verseift wird, müßte man erwarten, daß nach Entfernung dieser Anteile das gesamte Restmethoxyl im isolierten Schwefelsäure-Lignin enthalten sei. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, enthält aber das Lignin auch bei alkalisch extrahierten Holzproben, obwohl bei dieser Behandlung schon ein bedeutender Anteil des Methoxyls entfernt wird, wesentlich weniger.

Bei Entgummierung mit 5%iger Lauge gingen von entharztem Fichtenholz mit 5,2% Methoxyl 8,11% in Lösung. Der Rückstand (91,89%) hatte 5,47% Methoxyl und enthielt 29,7% Lignin (nach *Klason*) mit einem Methoxylgehalt von 15,62%. Auf 100 g nicht entgummiertes Holz gerechnet sind dies 5,026 g Methoxyl im Holz und 4,258 g im Lignin (27,11 g). Der Methoxylverlust durch die Entgummierung betrug also bei dieser Charge rund 0,2 g. Die im Lignin nicht wiedergefundene Methoxylmenge betrug 0,768 g und ist gleich groß wie bei unbehandeltem

Mittelwerte aus 2 Bestimmungen

Art der Behandlung des Holzes	Mittelwerte aus 2 Bestimmungen									
	Holzrückstand in %	im Rückstand			auf 100 g Ausgangsholz umgerechnet			Methoxyverlust in g auf A ber.		
		% —OCH <sub>3</sub>	% Lignin	% —OCH <sub>3</sub>	g —OCH <sub>3</sub>	g Lignin	g —OCH <sub>3</sub>	bei der Behandlung mit Alkali	bei der Ligninbest. (f—h)	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
1 Ausgangsholz (A) .....	100	5,273	28,77	15,65	5,273	28,77	4,502	—	0,771	
2 Entgummert mit 5%iger NaOH .....	91,89	5,470	29,70	15,60	5,026	27,30	4,258	0,247	0,768	
Entgummertes Holz, weiterbehandelt mit:										
3a 24%iger KOH unter N <sub>2</sub> , 24 Stdn. bei Zimmer-temp. ....	85,45	5,360	29,22	15,60	4,580	24,97	3,894	0,693	0,686	
3b Behandlung von 3a wiederholt .....	85,33	5,349	29,18	15,59	4,564	24,90	3,880	0,709	0,684	
4a 24%iger KOH im Becherglas, 24 Stdn. bei Zimmer-temp. ....	86,51	5,374	29,48	15,59	4,649	25,51	3,978	0,624	0,671	
4b Behandlung von 4a wiederholt .....	86,25	5,350	29,35	15,60	4,615	25,31	3,948	0,658	0,667	
5 24%iger KOH unter N <sub>2</sub> , 12 Stdn. am Wasserbad .....	71,62	5,400	29,70	15,99	3,867	21,27	3,401	1,406	0,466	

Tabelle 3.

Art der Behandlung des Holzes	Mittelwerte aus 2 Bestimmungen									
	Holzrückstand	im Rückstand			Auf 100 g Ausgangsholz umgerechnet			Methoxyverlust in g auf A ber.		
		% —OCH <sub>3</sub>	% Lignin	% —OCH <sub>3</sub>	g —OCH <sub>3</sub>	g Lignin	g —OCH <sub>3</sub>	bei der Vorhydrolyse	bei der Ligninbestimmung	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nr. 1. Ausgangsholz A .....	100	5,237	27,99	16,00	5,237	27,99	4,476	0	0,761	
Nr. 2. Hydrolyse mit 5%iger H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 48 Stdn. bei Zimmertemp. ....	83,92	5,850	32,57	16,20	4,910	27,33	4,426	0,327	0,484	
Nr. 3. Hydrolyse mit 5%iger H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 12 Stdn. bei 100° .....	69,52	6,495	35,61	16,95	4,529	25,10	4,254	0,708	0,275	
Nr. 4. a) Hydrolyse bei Zimmertemp. (2): b) Hydrolyse mit 5%iger H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 12 Stdn. bei 100°:	67,26	6,518	36,13	16,90	4,386	24,30	4,108	0,851	0,176	

Holz. Auch bei Extraktion mit 24%iger Lauge und selbst mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wird sie nur wenig kleiner.

Bei einem späteren Ansatz einer anderen Holzprobe betrug der Methoxylverlust bei der Entgummierung 0,4 g. Ebenso war der Methoxylverlust nach der Ligninbestimmung nach *Klason* um 0,2 g kleiner und betrug 0,53 g.

Selbst bei Behandlung mit konzentrierter Lauge bei 100°, wo schon ein tiefgreifender Angriff auf die Holzsubstanz erfolgt, wird immer noch ein beträchtlicher Teil (8,8% des Gesamt-methoxyls) nicht im Säurelignin gefunden.

Übrigens nimmt der Gehalt an *Klason*-Lignin des nach wiederholter alkalischer Behandlung verbleibenden Holzurückstandes prozentual ungefähr im gleichen Maße ab wie dessen Methoxylgehalt, Methoxyl- und Ligningehalt der Holzurückstände schwanken daher nur wenig. Dies spricht dafür, daß Methoxylverluste bei alkalischer Behandlung zum Großteil auf gelöstes Lignin zurückzuführen sind.

Jedenfalls ist aber durch konzentrierte Schwefelsäure in Lösung gehendes oder abspaltbares Methoxyl, das gegen Alkalien sehr resistent ist, im entgummierten Holz noch reichlich vorhanden.

#### Vorhydrolyse von Fichtenholz mit verdünnter Schwefelsäure.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei Ligninbestimmungen von sauer vorhydrolysiertem Holz. Auch hier wird ein Teil des Holzes gelöst und dabei Methoxyl entfernt. Wie *J. K. Jones* und *L. E. Wise*<sup>45</sup> feststellten, wird die Uronsäurefraktion zum weitaus größten Teil zu Beginn einer Hydrolyse gelöst, somit war zu vermuten, daß auch methylierte Uronsäuren dabei extrahiert werden. Trotzdem wird bei der Ligninbestimmung im Rückstand wieder nicht das gesamte Restmethoxyl im Lignin gefunden. Die Verluste sind allerdings geringer und gehen besonders bei sehr energischer saurer Vorbehandlung auf einen kleinen Betrag zurück.

Bestimmung des als Methylalkohol abgespaltenen Methoxyls.

Der größte Teil des Methoxylfehlbetrages muß, wie schon erwähnt, darauf zurückzuführen sein, daß methoxylierte Substanzen in den Hydrolysaten in Lösung bleiben und Methoxyl als Methylalkohol abgespalten wird. Ein Weg zur quantitativen Isolierung oder Bestimmung sehr kleiner Mengen ersterer in den großen Mengen Hydrolysatlaugen ist bisher nicht gefunden worden, sie sind daher direkt nicht erfaßbar. Bei Methylalkohol hingegen besteht diese Möglichkeit und man hat dadurch

<sup>45</sup> J. Chem. Soc. London 1952, 2750.

ein wichtiges Hilfsmittel in der Hand, um wenigstens indirekt auf das noch in Lösung befindliche Methoxyl rückzuschließen.

*W. Ender*<sup>46</sup> hat erstmals versucht, nach einer von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*<sup>47</sup> entwickelten Methode den Methoxylgehalt des Holzes durch Abspaltung als Methylalkohol zu erfassen. Das Verfahren beruht auf der momentanen Veresterung auch sehr verdünnter Alkohollösungen mit salpetriger Säure zu den Nitriten und Verseifung dieser Ester in angesäuerter Jodkalilösung, worauf das ausgeschiedene Jod titriert wird. *K. Storch*<sup>9</sup> hat die Ergebnisse mit einer verbesserten Apparatur überprüft, korrigiert und einen Teil des Methoxyls als Methylalkohol in Hydrolysaten von *Klason*-Ligninbestimmungen gefunden.

*R. Skrabal*<sup>48</sup> hat dann weitere wesentliche Verfeinerungen an der Methodik vorgenommen und sie für die Bestimmung kleiner Mengen geeignet gemacht.

Eine weitere Verbesserung konnten wir dadurch erzielen, daß wir das Verfahren von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases unabhängig machten.

Bei der Testung der Methode konnten wir noch 0,4 mg Methanol (durch Verseifung des kristallisierten *m*-Nitrobenzoesäuremethylesters genau dosiert) in 10 ccm wäßriger Lösung mit ausgezeichneter Genauigkeit bestimmen (z. B. berechnet für  $C_8H_7O_4N$  17,69%  $CH_3OH$ ; gefunden bei 8 Analysen  $17,69\% \pm 0,1\%$ ). Die Bestimmung aromatischen Methoxyls durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure war uns allerdings auf diesem Wege nicht möglich und wir können daher die diesbezüglichen Angaben von *Ender* und *Storch* nicht bestätigen. Trotz sehr vieler unter allen denkbaren Varianten durchgeführter Versuche erhielten wir hier immer zu tiefe Resultate, obwohl Ester, unter gleichen Bedingungen behandelt, theoretische Werte ergaben. Der Grund muß also in der Ätherspaltung selbst liegen<sup>49</sup>. Für die Bestimmung des Gesamtmethoxyls des Holzes und eine Kontrolle, ob bei den Methoden mit Jodwasserstoffsäure von irgendwelchen Substanzen Methoxyl vorgetäuscht werden kann, ist das Verfahren also leider nicht brauchbar. Hingegen ist es sehr geeignet, durch genaue Bestimmung des Methylalkohols in Hydrolysatlösungen die Resistenz des Holzmethoxyls gegen Abspaltung als Methanol bei verschiedenen Behandlungen festzustellen.

Versuche zur abgestuften Abspaltung verschieden gebundenen Methoxyls wurden von *K. Freudenberg* und *K. Soff*<sup>50</sup> durchgeführt, wobei glukosidisches Methoxyl, das mit Salzsäure abgespalten wird,

<sup>46</sup> *Angew. Chem.* **47**, 227, 257 (1934).

<sup>47</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926).

<sup>48</sup> *Z. analyt. Chem.* **119**, 222 (1940).

<sup>49</sup> Über die Methodik wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

<sup>50</sup> *Ann. Chem.* **494**, 68 (1932).

neben ätherischen bestimmt werden konnte. *K. Freudenberg, W. Belz* und *Chr. Niemann*<sup>51</sup> untersuchten auch die Resistenz verschiedener aromatischer und aliphatischer Methyläther sowie von isoliertem Lignin gegen Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen im Methoxylapparat, wobei sich das Ligninmethoxyl qualitativ wie ein aromatisches verhielt.

Wir wollten nun den Einfluß verschiedenster Behandlungen auf das Holzmethoxyl feststellen und dessen Verhalten mit Modellsubstanzen vergleichen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir die Einwirkung von Alkali, von Schwefelsäure verschiedener Konzentration, von Schwefelsäure in den einzelnen Phasen der Ligninbestimmung nach *Klason* und von Salzsäure.

#### Durch verdünnte Natronlauge aus Fichtenholz abgespaltener Methylalkohol.

Die Behandlung des mit Benzol-Alkohol entharzten Fichtenholzes wurde in der zur „Entgummierung“ üblichen Weise vorgenommen. 65 g Holz (5,12% —OCH<sub>3</sub>) wurden 4mal je 48 Stdn. bei Zimmertemp. mit 1850 ccm 5%iger Natronlauge stengelassen. Der Rückstand betrug 91,11% und hatte einen Methoxylgehalt von 5,17%, das sind auf 100 g atro ursprüngliches Holz gerechnet 4,72 g. Durch die Entgummierung sind also 0,4 g Methoxyl entfernt worden. Die einzelnen Entgummierungslaugen wurden jetzt auf Methanolgehalt untersucht und dabei (also g —OCH<sub>3</sub> auf 100 g atro Holz gerechnet) gefunden:

1. Ansatz	.....	0,134 g
2. „	.....	0,021 „
3. „	.....	0,011 „
4. „	.....	0,009 „
	<u>          </u>	
Summe	....	0,175 g

Von den entfernten 0,4 g Methoxyl finden sich also nicht ganz die Hälfte als Methylalkohol in den Laugen, wobei praktisch fast die ganze Menge schon nach zweimaliger Behandlung abgespalten wurde.

Wird das Holz mit 20%iger Lauge bei Siedehitze behandelt, so werden 0,37 g Methanol (als —OCH<sub>3</sub> auf 100 atro Holz gerechnet) in den Mutterlauge gefunden.

Bei Modellsubstanzen zeigte sich, daß bei 3-Methylglucose unter „Entgummierungs“bedingungen der Methyläther ungefähr zur Hälfte, bei Erhitzung mit konzentrierter Lauge aber quantitativ gespalten wird. Aber auch einige rein aromatische Methyläther geben, selbst bei sehr milder alkalischer Behandlung, etwas Methylalkohol ab, ebenso auch Lignin nach *Klason*. Nur das Methoxyl der Vanillinsäure ist stabil.

<sup>51</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1560 (1929).

Besonders interessant ist der Vergleich mit dem Dehydrierungs-polymerisat (DHP) *K. Freudenberg*<sup>52</sup> und dem nativen Lignin von *F. E. Brauns*<sup>53</sup>. Wir sind Herrn Prof. *Freudenberg* sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns von seinem „synthetischen Lignin“ und ebenso Herrn Dr. *Brauns*, daß er uns von seinem nativen Lignin Proben zur Verfügung stellte.

Im DHP liegt ein Produkt vor, das dem natürlichen Lignin sicher sehr nahesteht, oder mit ihm identisch ist und bei dem infolge seiner fermentativen Bildung aus Coniferylalkohol aller Erfahrung nach nur aromatische Methoxylgruppen vorhanden sein können. Auch die Stellung der Substituenten, falls diese für die Abspaltung von Methylalkohol von Bedeutung ist, dürfte wohl der Stellung im natürlichen Lignin weitgehend entsprechen.

Das Präparat hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 5,85% (getrocknet bei 105°) und atro einen Methoxylgehalt von 16,57%.

Das native Lignin von *Brauns* verlor bei der Trocknung (105°) 5,8% und hatte atro einen Methoxylgehalt von 15,02%.

Tabelle 4. Alkalische Behandlung einiger Modellsubstanzen.

Behandelte Substanz	Abgespaltenes —OCH <sub>3</sub> in % der ursprünglichen atro-Substanz	
	5%ige NaOH Zimmertemp.	20%ige NaOH Siedetemp.
1. 3-Methylglucose (15,94% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	6,67	16,06
2. Vanillinsäure (18,46% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	0,04	0,09
3. α-Methoxy-propioveratron (41,52% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	1,12	1,55
4. Lignin nach <i>Klason</i> (15,91% —OCH <sub>3</sub> ) .	0,17	0,28
5. DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH <sub>3</sub> ).	0,45	1,31
6. Natives Lignin von <i>Brauns</i> (15,02% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	0,45 (korr.)	0,57 (korr.)

Beide Präparate verwendeten wir für unsere Versuche und Analysen *lufttrocken*, um bei der unberechenbaren Empfindlichkeit mancher Lignine einer Veränderung durch die Trocknung vorzubeugen. Da im Gegensatz zum DHP das native Lignin bei seiner Gewinnung wiederholt mit Alkohol behandelt wird, konnte bei diesem ein Teil des Feuchtigkeitsgehaltes aus Alkohol bestehen, da bekanntlich manche Ligninpräparate Alkohol äußerst hartnäckig festhalten. Tatsächlich ergab eine Methoxylbestimmung nach *Vieböck-Schwappach* vor und nach der Trocknung einen Methoxylverlust von 0,38% durch die Trocknung. Diesen Betrag

<sup>52</sup> *K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg und D. Raseneck*, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 641 (1952).

<sup>53</sup> *F. E. Brauns und H. F. Lewis*, Paper Trade J. 119, 34 (1944).

brachten wir von den in den Lösungen gefundenen Werten für abgespaltenen Methylalkohol in Abzug und bezeichnen deshalb in den Tabellen die Werte für natives Lignin als korrigiert.

Beide Präparate geben schon bei milder alkalischer Einwirkung Methylalkohol ab. Sie verhalten sich übrigens auch bei anderen Behandlungsweisen (Tabellen 7, 8 und 9) im allgemeinen sehr ähnlich.

#### Durch Schwefelsäure aus Fichtenholz abspaltbarer Methylalkohol.

Diese Versuche wurden sowohl mit nur entharztem als auch mit entharztem und entgummiertem Holz vorgenommen. Einerseits (A) wurde das Holz den üblichen Bedingungen einer Ligninbestimmung unterworfen. Diese Bedingungen sind im experimentellen Teil genau angegeben. Dann wurde teils *ohne* das Lignin abzufiltrieren, teils *nach* Filtration ein großer Teil (800 ccm) der Hydrolysatlösung abdestilliert und im Destillat der Methylalkohol bestimmt. Andererseits (B) wurde nur bei Zimmertemp. mit der 72%igen Schwefelsäure durch 48 Stdn. behandelt, ohne Verdünnung der Hydrolysatrückstand („Lignin“) in der Kälte abfiltriert und das Hydrolysat für sich untersucht.

In der Tabelle 5 sind zuerst die Mengen Methoxyl angegeben, die sich in den Hydrolysatrückständen („Lignin“) von Gesamtmethoxyl des Holzes, beide bestimmt nach *Vieböck-Schwappach*, nicht wiederfinden.

Tabelle 5. Methoxyl (nach *Vieböck-Schwappach*) im entharzten Fichtenholz, entharzten und entgummierten Fichtenholz und Hydrolysatrückständen.

	—OCH <sub>3</sub> auf 100 g atro entharztes Holz	
	nicht entgummiert	entgummiert
A. Übliche Ligninbestimmung nach <i>Klason</i> :		
a) im Holz .....	5,2	4,72
b) im Lignin von a .....	4,46	4,18
Methoxylfehlbetrag .....	0,74	0,54
B. Mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp.:		
c) im Holz .....	5,2	4,72
d) im Hydrolysatrückstand („Lignin“) von c .....	4,13	4,19
Methoxylfehlbetrag .....	1,07	0,53



*Nicht entgummiertes Holz:*

Zu A b: Lignin .....	28,07%	mit 15,9%	—OCH <sub>3</sub>
Zu B d: Hydrolysatrückstand nach Behandlung des Holzes mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp.....	30,5%	mit 13,53%	—OCH <sub>3</sub>

*Entgummiertes Holz (91,11% des entharzten Holzes):*

Zu A b: Lignin .....	30,84%	mit 14,86%	—OCH <sub>3</sub>
Zu B d: Hydrolysatrückstand nach Behandlung des Holzes mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp.....	32,05%	mit 14,35%	—OCH <sub>3</sub>

Bei nicht entgummiertem Holz kommen demnach 0,3% des Methoxyls bei der Bestimmung nach *Klason* A erst nach dem Verdünnen der Schwefelsäure und Kochen zum Lignin und waren vorher in Lösung, obwohl die Ligninausbeute hier (28%) wesentlich geringer ist als bei B (30,5%).

Bei entgummiertem Holz ist dieser Unterschied nicht vorhanden. Der Methoxylverlust bei der sauren Hydrolyse ist hier von vornherein kleiner, bleibt aber auch nach der Kochung gleich (0,53%). Die bei der Kochung zusätzlich zum Lignin kommende Methoxylmenge stammt also offenbar aus Substanzen, die bei der alkalischen Entgummierung entfernt wurden.

In den Hydrolysatlösungen während der Ligninbestimmung nach *Klason* schon abgespaltener und zusätzlich abspaltbarer Methylalkohol.

Wir untersuchten nun, wieviel Methoxyl schon während der üblichen Ligninbestimmung als Methanol abgespalten wird, bzw. wieviel sich bei energischer Weiterhydrolyse der Mutterlaugen noch abspalten läßt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Die in Klammer angeführten Zahlen sind die bei zwei verschiedenen Ansätzen erzielten Resultate und zeigen die Genauigkeit der Reproduzierbarkeit (Tabelle 6, S. 516).

Aus I a und b ist zu ersehen, daß nach der bei der Bestimmung üblichen 4stündigen Kochung bei nicht entgummiertem Holz weder aus dem Lignin noch aus Substanzen der Mutterlaugen bei weiterem Erhitzen Methanol abgespalten wird, da auch nach Abtrennung des Lignins und Neutralisation (I b) derselbe Wert erhalten wird.

Erst wenn man nach Abtrennung des Lignins auf hohe Säurekonzentration einengt und dann noch längere Zeit kocht, wird neuerlich etwas Methylalkohol gefunden, der einer sehr resistenten Methoxylgruppe entstammen muß. Der gesamte Methoxylfehlbetrag wird allerdings auch da nicht erreicht.

Tabelle 6. Verhalten der bei üblicher Ligninbestimmung nach *Klason* erhaltenen Hydrolysatlösungen.

Behandlungsweise der Hydrolysatlösung	Methanol gefunden (als $-\text{OCH}_3$ auf 100 g atro ursprüngliches, entharztes Holz berechnet)	
	nicht entgummiert	entgummiert
	Im Hydrolysat vorhandenes „freies Methanol“	
1. a) Aus dem sauren Gesamtansatz (ohne Lignin abzufiltrieren) abdestilliert ...	(0,38; 0,40) 0,39	0,21
b) Lignin abfiltriert, neutralisiert, abdestilliert .....	(0,40; 0,39) 0,39	0,26
	„Freies“ + nachträglich im Hydrolysat abspaltbares Methanol	
2. Aus einem Gesamtansatz 500 bis 800 ccm abdestilliert (wie bei a), dann Lignin abfiltriert, Hydrolysat auf 50 ccm konzentriert und 1 Std. gekocht, verdünnt und abdestilliert (c) Insgesamt in den Destillaten (a + c):	(0,61; 0,50) 0,55	0,39
Das ungeklärte Methoxyl nach Tabelle 5 betrug .....	0,74	0,54
Es verbleiben daher ungeklärt .....	0,19	0,15

Bei verschiedenen Phasen der Ligninbestimmung nach  
*Klason* abgespaltener Methylalkohol.

Zur Feststellung der in einzelnen Phasen der sauren Hydrolyse abgespaltenen Mengen Methylalkohol wurde nach 48stündigem Stehen mit Schwefelsäure der Hydrolysenrückstand ohne zu erwärmen abfiltriert. Vom Hydrolysat wurden aliquote Teile in der aus der Tabelle ersichtlichen Weise weiterbehandelt. Die in Klammern befindlichen Werte sind Parallelwerte, die aber nicht von aliquoten Teilen erhalten wurden, sondern von zwei gesondert durchgeführten Ansätzen stammen (Tabelle 7).

Man kann aus den Resultaten entnehmen, daß im Holz verschieden fest haftendes Methoxyl vorhanden ist. Neben sehr leicht schon in der Kälte abspaltbarem Methoxyl ist noch durch Erhitzen in neutraler, dann in saurer Lösung hydrolysierbares und schließlich fest gebundenes enthalten, das erst durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure abgesprengt wird. Bei dem nicht entgummierten Holz ist der noch verbleibende Fehlbetrag an Methoxyl verhältnismäßig hoch. Da in diesem Falle in der kalt abfiltrierten Hydrolysatlösung die gelösten Anteile des Holzes, die erst bei Kochen der verdünnten Lösung mit dem Lignin aus-

Tabelle 7. Verhalten der mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmer-temp. aus Fichtenholz erhaltenen Hydrolysatlösungen.

Behandlungsweise der Hydrolysatlösungen	Methanol (als % —OCH <sub>3</sub> auf atro ursprüngliches, entharztes Holz gerechnet)	
	nicht entgummiert	entgummiert
a) verdünnt, neutralisiert, Methanol direkt im Hydrolysat bestimmt Ohne Erhitzen abgespaltenes Methanol.	(0,135; 0,132) 0,13	0,08
b) verdünnt, neutralisiert, Methanol abdestilliert und im Destillat bestimmt = a + bei Erhitzen in neutraler Lsg. abgespaltenes Methanol.....	(0,21; 0,25) 0,23	—
c) verdünnt, sauer 4 Stdn. gekocht, neutralisiert, Methanol abdestilliert und im Hydrolysat bestimmt = a + bei Erhitzen in saurer Lsg. abgespaltenes Methanol.....	(0,331; 0,334) 0,33	0,12
d) Lsg. unverdünnt gekocht (1 Std.), Methanol abdestilliert und im Destillat bestimmt = a + bei Erhitzen mit konz. Schwefelsäure abgespaltenes Methanol.....	(0,421; 0,40) 0,41	0,33
Das „ungeklärte“ Methoxyl nach Tabelle 5 betrug .....	1,07	0,53
Es verbleiben daher ungeklärt .....	0,66	0,20

fallen, noch vorhanden sind, enthalten offenbar diese vorerst löslichen Ligninanteile das schwer hydrolysierbare Methoxyl.

Beim entgummierten Holz werden geringere Mengen Methylalkohol in den Mutterlaugen gefunden. Der ungeklärte Methoxylfehlbetrag ist aber hier durch die alkalische Extraktion der löslichen Ligninanteile auch wesentlich geringer; er beträgt nach Bestimmung des Methanols 0,2%.

O. Müller<sup>54</sup> hat auch bei Buchenholz Versuche unter verschiedenen Bedingungen (besonders denen bei der Ligninbestimmung) zur Erfassung verschieden resistenten Alkoxyls gemacht und letzteres nach einer kolorimetrischen Methode bestimmt. Er fand in Holozellulosen Methoxylanteile, die offenbar einem Ligninfragment entstammen.

F. E. Brauns<sup>55</sup> berichtet über verschiedene Bindungsfestigkeit von Methoxyl im Lignin.

Bei dem DHP von Freudenberg findet man bei Behandlung nach b 0,30% beim nativen Lignin von Brauns 0,46% Methanol in den Destillaten.

<sup>54</sup> Ann. Chem. 558, 170, 169 (1947).

<sup>55</sup> Angew. Chem. 65, 493 (1953).

Abspaltung von Methylalkohol aus methoxylierten  
Substanzen unter den Bedingungen der Ligninbestimmung  
nach *Klason*.

Verschiedene Modells-substanzen mit aromatischen und aliphatischen Methoxylgruppen wurden mit Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen behandelt wie Holz bei der Ligninbestimmung nach *Klason*. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8. Verschiedene Substanzen 48 Stdn. mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp. stehen gelassen, auf 5% verdünnt und 4 Stdn. gekocht.

Substanz	% —OCH <sub>3</sub>	Abgespaltenes Methanol in der Lösung in % —OCH <sub>3</sub> der ursprünglichen Substanz gerechnet
1. Isoeugenol .....	18,91	1,85; 1,77
2. Vanillinsäure .....	18,46	5,74; 6,02
3. $\alpha$ -Methoxypropioveratron .....	41,52	2,48; 3,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{OCH}_3 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$		
4. 3-Methylglucose .....	15,94	2,23; 2,16
5. Lignin nach <i>Klason</i> .....	15,80	0,28
6. Rückstand von 5 .....	15,85	0,14
7. DHP von <i>Freudenberg</i> .....	16,57	0,39
8. Natives Lignin von <i>Brauns</i> .....	15,02	0,42 (korr.)

Von allen Methoxylgruppen wird ein beträchtlicher Anteil abgesprengt, auch aromatische sind keineswegs beständig. Hier scheint die Resistenz auch von der Stellung zu anderen Substituenten abhängig zu sein, so daß wie bei der Vanillinsäure sogar bis zu einem Drittel des ursprünglichen Methoxyls als Methylalkohol abgespalten wird.

Bemerkenswerterweise ist auch Lignin nach *Klason*, wenn es wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen wird, noch weiter angreifbar, da in den Hydrolysatlaugen immer wieder Methanol festzustellen ist.

Nach dreimaliger Einwirkung der Schwefelsäure wurde etwas weniger als 1% des Ligninmethoxyls als Methanol gefunden, es gingen aber 8,5% Substanz in Lösung. Da der Methoxylgehalt der Rückstände („Lignin“) unverändert bleibt, müssen methoxylierte Anteile in Lösung gehen.

Hydrolyse nach *Willstätter*.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei Behandlung verschiedener Methyläther mit 44%iger Salzsäure nach Art der Ligninbestimmung von *Willstätter*.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, wird bei aromatischen Methyläthern in den Hydrolysatlaugen nur spurenweise Methanol gefunden, während bei aliphatischen ein Großteil, bei einer verätherten Glucose bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur sogar nahezu quantitativ das Methoxyl als Methanol abgespalten wird. Zum Vergleich wurde auch reine Glucose in gleicher Weise behandelt, die erwartungsgemäß den Wert 0 ergab.

Bei der direkten Bestimmung von Methylalkohol, wie sie hier angewendet wird, kann also kein Methoxyl vorgetäuscht werden, während dies, wie besonders *G. Gran*<sup>56</sup> in letzter Zeit genau untersuchte, bei den üblichen Bestimmungen mit Jodwasserstoffsäure der Fall sein kann. Kohlehydrate und verwandte Verbindungen geben dabei flüchtige Jodverbindungen und nur durch direkte Bestimmung des Jodmethyls über das Tetramethylammoniumjodid konnte *G. Gran* dieses vorgetäuschte Methoxyl vermeiden.

Auch Formaldehyd, von dem bekannt ist, daß er unter bestimmten Bedingungen aus Ligninbruchstücken abgespalten wird, stört bei der von uns angewandten Methode in keiner Weise. Bei Testsubstanzen, denen ein Vielfaches an Formaldehyd zugesetzt worden war, wurden absolut richtige Werte erhalten.

Tabelle 9. Verhalten von Modellsubstanzen und Fichtenholz unter Bedingungen des Aufschlusses nach *Willstätter*.

Substanz	% abgespaltenes —OCH <sub>3</sub>	
	nach <i>Willstätter</i>	nach <i>Willstätter</i> , aber ohne nach 4 Stdn. zu verdünnen, 22 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen
1. Vanillinsäure (18,46% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	0,033	0,122
2. Vanillalcumaranon (11,57% —OCH <sub>3</sub> ) ..	0,04	—
3. 3-Methylglucose (15,94% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	7,41	14,20
4. Glucose (0% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	0,00	—
5. $\alpha$ -Methoxypropioveraton (41,52% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	—	7,72
6. Fichtenholz (5,1% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	0,173	0,326
7. DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH <sub>3</sub> )	—	0,30
8. Natives Lignin von <i>Brauns</i> (15,02% —OCH <sub>3</sub> ) . . . . .	—	0,31 (korr.)

<sup>56</sup> Svensk Papperst. 56, 179 (1953).

Nach diesen Ergebnissen wird voraussichtlich auch das Ligninmethoxyl, zumindest wenn nur aromatisches im Lignin vorhanden ist, viel weniger als bei der Bestimmung mit Schwefelsäure angegriffen und das Lignin nach *Willstätter* würde weniger verändert sein. Dies stimmt ja auch mit den Beobachtungen überein, daß dieses Lignin, besonders frisch bereitet, noch ziemliche Reaktionsfähigkeit besitzt und sich z. B. mit Sulfit „aufschließen“ läßt.

In unserem entharzten Fichtenholz (5,15% —OCH<sub>3</sub>) wurden nach *Willstätter* 28,46% Lignin mit 15,59% —OCH<sub>3</sub> gefunden. Das sind (auf 100 atro Holz gerechnet) 4,44 g Methoxyl. Im Hydrolysat wurden nach Neutralisation und Abdestillieren 0,173 g als Methanol wiedergefunden, so daß auch bei der Methode nach *Willstätter* rund 0,5% ungeklärt sind (lösliche Ligninanteile?).

In Tabelle 10 ist schließlich vergleichsweise das Verhalten von Fichtenholz und von typischen Modells-substanzen bei verschiedenen alkalischen und sauren Behandlungen zusammengefaßt.

Tabelle 10. Vergleich des Verhaltens von Fichtenholz und einigen Modells-substanzen bei verschiedenen Behandlungen.

Behandlungsart	Holz (5,1% —OCH <sub>3</sub> )	3-Methylglucose (15,94% —OCH <sub>3</sub> )	Vanillinsäure (18,46% —OCH <sub>3</sub> )	Gemischt arom- aliphat. Methyl- äther (41,32% —OCH <sub>3</sub> )	DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH <sub>3</sub> )	Natives Lignin von <i>Brauns</i> (15,02% —OCH <sub>3</sub> )
Natronlauge:						
a) 5%ige, Zimmertemp. ....	0,175	6,67	0,04	1,122	0,45	0,45
b) 20%ige, Siedehitze .....	0,368	16,06	0,09	1,55	1,31	0,57
Überkonz. Salzsäure:						
a) nach <i>Willstätter</i> .....	0,175	7,41	0,03 bis 0,04	—	—	—
b) nach 24 bis 30 Stdn. bei Zimmertemp. ....	0,326	14,20	0,12	7,72	0,30	0,31
Mit konz. Schwefelsäure (72%):						
a) bei Zimmertemp. ....	0,14 0,21	—	—	—	0,30	0,46
b) nach <i>Klason</i> .....	0,33 0,39	2,23	2—6	2,5—3	0,39	0,42

Zusammenfassend ergibt sich, daß ein kleiner Teil (zirka 0,17%) des Holzmethoxyls bei sehr milder, ein ungefähr doppelt so großer (zirka 0,35%) bei etwas energischerer Einwirkung als abgespaltenes Methanol

in den Mutterlaugen gefunden wird, und zwar sowohl bei alkalischer wie saurer Behandlung. Ganz ähnlich verhält sich das Methoxyl der 3-Methylglucose, so daß die 0,35% des Holzmethoxyls einer derartigen Bindung entstammen könnten. Beweisend ist dieser Befund aber nicht, da auch aromatisches Methoxyl sich bei ähnlicher Beanspruchung als nicht stabil erwies.

Von den noch ungeklärten, im Schwefelsäurelignin nicht vorhandenen 0,4% sind zirka 0,2% unter sehr energischen Bedingungen verseifbar, was eher für aromatisches Methoxyl sprechen würde. Die dann noch fehlenden 0,2% könnten entweder als sehr schwer abspaltbare Gruppen an Hydrolysenspaltstücke gebunden sein, oder sie sind zum Teil auf Analysenverluste zurückzuführen.

Nach den Untersuchungen von *G. Gran*<sup>56</sup> enthält jedoch Fichtenholz nach der Bestimmungsmethode mit Trimethylamin überhaupt nicht 5,07, sondern nur 4,85% Methoxyl, 0,2% werden von den Kohlehydraten vorgetäuscht, wenn man mit Jodwasserstoffsäure arbeitet.

Da sämtliche Methoxybestimmungen in den Hydrolysaten von uns durch direkte Methanolbestimmung gemacht wurden und nur die des Lignins, in dem kaum Spuren Kohlehydrate vorhanden sein können, nach *F. Vieböck* und *A. Schwappach*<sup>57</sup>, so fielen auch bei unserer Bilanz die Bildung flüchtiger Jodverbindungen als Fehlerquelle weg und wir glauben daher, das gesamte wahre Methoxyl des Holzes im Lignin und den Hydrolysaten erfaßt zu haben.

Aus den Versuchen mit Modellsubstanzen, besonders solcher, die wie das Dehydrierungspolymerisat *Freudenbergs* oder das native Lignin von *Brauns* dem natürlichen Lignin sehr nahe stehen, muß man schließen, daß ganz wider Erwarten bei manchen Verbindungen auch aromatisches Methoxyl wesentlich weniger stabil ist, als man bisher angenommen hat. Diese Äther sind zwar im allgemeinen viel resistenter als aliphatische, doch sind einige zu einem kleinen Teil schon unter sehr milden Bedingungen verseifbar. Auch die Art der Hydrolyse und wahrscheinlich auch Art und Stellung weiterer Substituenten spielt hier eine große Rolle. Während Vanillinsäure z. B. gegen Lauge und überkonzentrierte Salzsäure praktisch stabil ist, spaltet sie unter den Bedingungen der Ligninbestimmung nach *Klason* bis zu einem Drittel ihres Methoxyls ab.

Die Befunde sind für die Holzanalyse in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll. Man kann nicht allen leicht abspaltbaren Methylalkohol bzw. jeden Methoxylverlust Estern oder Äthern kohlehydrathaltiger Verbindungen zuschreiben. Es ist aber auch anzunehmen, daß schon bei der Isolierung des Lignins Teile des Ligninmethoxyls verlorengehen. Durch die Freilegung phenolischer Gruppen wird dann einerseits die Kondensationsfähigkeit, andererseits die Löslichkeit dieser Ligninanteile gefördert werden.

<sup>57</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).

## Experimenteller Teil.

### 1. Ligninbestimmung.

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen mit Benzol-Alkohol entharztes, lufttrockenes Fichtenholzmehl, dessen Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknung bei 105° bestimmt wurde.

Die Ligninbestimmung mit Schwefelsäure nach *Klason* wurde im Laufe der Zeit wiederholt abgeändert. Die dabei anfallenden großen und daher sehr verdünnten Hydrolysatenmengen erschweren das Auffinden und die Bestimmung sehr kleiner Anteile von Abbauprodukten. Um diesen Übelstand soweit als möglich zu verringern, haben wir uns in bezug auf Schwefelsäuremenge und Verdünnung auf die im folgenden genau beschriebene Ausführungsform festgelegt, die wir dann bei allen Versuchen eingehalten haben. Wir haben uns überzeugt, daß dabei die übliche Ligninausbeute erhalten wird und die Werte gut reproduzierbar sind.

1 g lufttrockenes, entharztes (Benzol-Alkohol 1:1) Fichtenholzmehl wurde auf die 4. Dezimalstelle genau eingewogen und auf atro umgerechnet. Hierauf wurde aus einer Bürette Schwefelsäure, deren Konzentration titrimetrisch bestimmt war, zugeführt, und zwar genau der 15fache Betrag der atro-Einwaage in cem. Es wurde gut durchgerührt, in einem Exsikkator mehrmals evakuiert und entspannt und 48 Stdn. unter öfterem Rühren bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurde mit dest. Wasser auf 5% Säurekonzentration verdünnt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, durch einen gewogenen Glasfildertiegel filtriert und mit 100 cem dest. Wasser nachgewaschen.

Der Rückstand wurde im Trockenschrank bei 60° und dann im Vakuumtrockenschrank über Chlorkalzium bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zu Ligninbestimmungen wurde immer 72%ige Schwefelsäure verwendet. Die Versuche mit Säuren anderer Konzentration wurden in gleicher Weise vorgenommen (Tabelle 1).

Bei Versuchen zur Bestimmung des in Hydrolysaten befindlichen Methylalkohols wurde nach Zufügung der Schwefelsäure zum Holz nicht evakuiert und entspannt, damit keinesfalls Verluste an Methylalkohol auftreten können. Ansonsten war die Aufarbeitung die gleiche.

### 2. Methoxylbestimmung.

Die Methoxylbestimmungen bei Holz und Lignin wurden nach *F. Vieböck* und *A. Schwappach*<sup>57</sup> durchgeführt.

### 3. Entgummierung.

Lufttrockenes, entharztes Fichtenholz wurde mit der 30fachen Menge 5%iger Natronlauge versetzt und unter öfterem Umrühren 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde durch eine Glassinternutsche filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Filtrate (+ Waschwasser) wurden in einem Meßkolben auf 2000 cem aufgefüllt. Davon wurden 60 cem mit Schwefelsäure (Phenolphthalein) neutralisiert, einige Tropfen verd. Lauge zugeführt und darin der Methylalkohol bestimmt. Nach der letzten Laugenbehandlung wurde der Holzrückstand mit viel destilliertem Wasser und schließlich mit 5%iger Essigsäure und Wasser von 70° ausgewaschen und an der Luft getrocknet.



Vom Rückstand wurden Wassergehalt, Methoxyl und Lignin in üblicher Weise bestimmt.

Ein Teil des so entgummierten Holzes wurde noch auf gleiche Weise 24 Stdn. mit 24%iger Kalilauge in Luft und in Stickstoffatmosphäre behandelt, ein weiterer Teil unter Stickstoff mit 24%iger Kalilauge durch 12 Stdn. am siedenden Wasserbad (Tabelle 2).

Für die Bestimmung des durch heiße Lauge abspaltbaren Methylalkohols wurden 0,7 g Holz mit 10 ccm 20%iger Natronlauge 1 Std. zum Sieden erhitzt und nach Neutralisation unter Zugabe von jeweils 5 ccm Wasser abdestilliert. Im Destillat wurde das Methanol bestimmt. Die Modellsubstanzen wurden auf gleiche Weise behandelt (Tabelle 4).

Da die Möglichkeit bestand, daß mit Benzol-Alkohol entharztes Holz schwer vollkommen alkoholfrei zu erhalten ist, wurde ein Ansatz probeweise mit Benzol-Aceton extrahiert. Es wurden dabei genau die gleichen Werte erhalten.

#### 4. Saure Vorhydrolyse.

Zu dieser Hydrolyse wurde das Holz mit der 60fachen Menge 5%iger Schwefelsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt und dann 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, bei Versuch 3 und 4 der Tabelle 3 12 Stdn. zum Sieden erhitzt und 36 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen.

#### 5. Erfassung des während der Ligninbestimmung abgespaltenen Methanols.

a) Mit 2,4962 g atro Holz wurde in der unter 1 angegebenen Weise eine Ligninbestimmung durchgeführt (34,26 ccm 72%ige Schwefelsäure nach 48 Stdn. mit 750 ccm Wasser verdünnt, 4 Stdn. gekocht). Von dem gesamten Ansatz wurden, ohne das Lignin abzufiltrieren, zirka 700 ccm abdestilliert, wobei das Destillat, um jeden Verlust an Methylalkohol zu vermeiden, durch Eintauchen des Kühllervorstoßes unter Wasser aufgefangen wurde. Dann wurde in einem Meßkolben aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Methylalkohol bestimmt (Tabelle 6 a).

b) Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Versuch wurde vor dem Abdestillieren das Lignin abfiltriert und die Lösung neutralisiert. Es wurden dabei die gleichen Werte erhalten (Tabelle 6 b).

a bzw. b entspricht der bei der Ligninbestimmung abgespaltenen Menge Methylalkohol.

c) Schließlich wurden die Destillationsrückstände von b noch bis zu einer Konzentration der Schwefelsäure von zirka 60 bis 70% eingengt und noch 1 Std. weiter zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugeführt und neuerlich abdestilliert (zirka 200 ccm), im Destillat wurde Methanol bestimmt (Tabelle 6 c).

Schon bei a und b, mehr noch bei der sehr rigorosen Behandlung von c färbt sich das Hydrolysat nach und nach dunkelbraun bis schwarz und wird schließlich zu einer viskosen, schäumenden und teerigen Masse. Die Destillation muß daher in genügend großen Kolben vorgenommen werden.

Die Ligninausbeute betrug 28,24% mit 15,87% Methoxyl.

In gleicher Weise wurden entgummiertes Holz und Modellsubstanzen behandelt, bei letzteren wurde nach der Hydrolyse neutralisiert und, ohne zu destillieren, in der Lösung der Methylalkohol bestimmt. Auch bei *Klason*-Lignin wurde wie bei den Modellsubstanzen vorgegangen, nur nach der Hydrolyse auch noch abfiltriert (Tabelle 8).

### 6. Bestimmung des abgespaltenen Methanols bei den einzelnen Stufen der Hydrolysen mit 72%iger Schwefelsäure.

Die quantitative Gewinnung der Hydrolysatlösung nach 48stünd. Einwirkung der Schwefelsäure bei Zimmertemp. wäre ohne Absaugen und gründlichem Nachwaschen mit Säure der gleichen Konzentration nicht möglich gewesen. Wir befürchteten dabei aber Verluste an Methylalkohol und hätten auch eine weitere Verdünnung der sowieso nur sehr wenig Methanol enthaltenden Lösungen in Kauf nehmen müssen. Wir wogen daher die dem lufttrockenen Holz (11,0019 g lutro) zugefügte Menge Säure genau ein (245,38 g) und filtrierten nach 48 Stdn. durch eine Glassinternutsche, ohne zu saugen und nachzuwaschen. Erst nach Entfernung des Filtrats, das dann zu den Bestimmungen verwendet wurde, erfolgte ein Nachwaschen zuerst mit 72%iger Schwefelsäure und dann mit Wasser. Der Rückstand wurde schließlich bei 60° im Vak. zu Konstanz getrocknet. Das Gewicht des in Lösung gegangenen Holzanteiles wurde zu dem Gewicht der ursprünglich zugesetzten Schwefelsäure zugerechnet und so das Gesamtgewicht der Hydrolysatlösung ermittelt. Von dem Filtrat wurden dann gewichtsmäßig aliquote Teile den weiteren Behandlungen unterworfen. Der Rückstand betrug 3,0708 g, es waren also 7,9311 g Holz (+ Feuchtigkeit) in Lösung gegangen, so daß das Gesamtgewicht der Lösung 253,31 g betragen mußte.

Der Rückstand entspricht auf atro Holz gerechnet 30,5% und hatte einen Methoxylgehalt von 13,53% (Tabelle 5).

Aliquote Teile (32,4 g) des Filtrats wurden wie folgt behandelt:

a) Unter sehr guter Kühlung mit Natronlauge (Phenolphthalein) neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Gehalt an Methylalkohol bestimmt. Bei diesem Versuch war also ohne jede Erhitzung gearbeitet worden (Tabelle 7 a).

b) Verdünnt, neutralisiert und unter portionsweiser Zugabe von Wasser 500 ccm abdestilliert. In aliquoten Teilen des Destillats wurde der Methylalkohol bestimmt (Tabelle 7 b).

c) Mit Wasser auf 5% Säurekonzentration verdünnt und 4 Stdn. in saurer Lösung unter gutem Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde neutralisiert und abdestilliert, im Destillat das Methanol bestimmt (Tabelle 7 c).

d) Ohne Verdünnen 1 Std. zum Sieden erhitzt, dann wurden unter Zugabe von Wasser 200 ccm abdestilliert und im Destillat das Methanol bestimmt (Tabelle 7 d).

### 7. Hydrolysen nach Willstätter.

a) 10,9467 g lutro Holz (= 9,9780 g atro) wurden in einem verschlossenen Rundkolben mit 200 ccm überkonz. Salzsäure ( $d = 1,21$ ) bei Zimmertemp. 4 Stdn. stengelassen. Dann wurden 65 g fein zerstoßenes Eis und nach weiterem 18stünd. Stehen 65 ccm Wasser zugefügt. Das Lignin wurde hierauf abfiltriert, erst mit 110 ccm Salzsäure (1 : 1) und dann mit 200 ccm Wasser gewaschen, schließlich in 400 ccm kochendem Wasser aufgeschlämmt und die Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach neuerlicher Filtration wurde mit 200 ccm Wasser gewaschen und bei 60° im Vak. getrocknet.

Die vereinigten Filtrate wurden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, 1000 ccm davon abdestilliert und in einem aliquoten Anteil das Methanol bestimmt (Tabelle 9).

Aus dem Destillationsrückstand ließen sich mit Äther 0,6 g Substanz extrahieren, die 0,865% Methoxyl (nach *Zeisel*) enthielten, was auf Holz umgerechnet 0,05% ergibt.

b) Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verdünnen nach 4stünd. Stehen unterlassen und die konz. Salzsäure 30 Stdn. bei Zimmertemp. einwirken gelassen (bei Modellsubstanzen 22 Stdn.). Nach Verdünnung wurde wie unter a) aufgearbeitet.

Einen Teil der Methanolbestimmungen hat Frau Dr. *L. Kollmann* durchgeführt, wofür wir ihr sehr zu Dank verpflichtet sind; ebenso danken wir der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, die einen Teil der Mittel beigestellt hat.