

Über den Methoxyl- und Methylglucuronsäuregehalt des Buchenholzes

Von

Anton Wacek und Christian Aas*

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

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 26. Juli 1956)

Es wird die Haftfestigkeit des Methoxyls im Buchenholz bei verschiedenen Behandlungen untersucht und mit der im Fichtenholz verglichen. Während der mit 5%iger Natronlauge in Lösung gegangene Methoxylanteil (1,15%) zirka dreimal so groß ist wie beim Fichtenholz, ist das in den Entgummierungsmutterlaugen befindliche abgespaltene Methoxyl (0,14%) praktisch gleich. Bei Kochung mit 20%iger Lauge ist der Methoxylverlust bei Buchenholz 1,48%, als Methanol liegen in den Mutterlaugen 0,32% vor. Danach würde sich ein Gehalt von Buchenholz an Methyluronsäure von 2,15% ergeben, gegenüber dem für Fichtenholz von 2,47%.

Vor kurzem haben wir eine ausführliche Untersuchung über das Methoxyl des Fichtenholzes und seine Haftfestigkeit bei verschiedenen Behandlungen durchgeführt¹. Bei Einwirkung von 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur wurden 0,175% Methoxyl des atro Holzes (als Methanol) in den alkalischen Mutterlaugen gefunden, bei Einwirkung siedender 20%iger Lauge 0,368%, also etwas mehr als das Doppelte. Bei 3-Methylglucose mit einem Methoxylgehalt von 15,94%, die als Modellsubstanz für ein methyliertes Kohlehydrat in gleicher Weise behandelt wurde, waren die entsprechenden Zahlen 6,67% und 16,06%. Das Methoxyl des Zuckers verhält sich also ganz ähnlich wie dieses leicht hydrolysierbare des Holzes, wobei beim Zucker bei der Behandlung in der Hitze eine quantitative Abspaltung stattgefunden hatte. Aromati-

* Ausführlichere Angaben finden sich in der Diplomarbeit von *Christian Aas*, Technische Hochschule Graz (1955).

¹ *A. Wacek, F. Zeisler und P. Riegelmayr*, Mh. Chem. 85, 499 (1954).

sches Methoxyl war gegen Alkalien viel resistenter und wurde nur spurenweise angegriffen. Bei nativem Lignin (*Brauns*) und dem Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol (*Freudenberg*), bei dem wohl nur aromatisches Methoxyl anzunehmen ist, waren geringe Mengen Methanol in den Mutterlaugen zu finden. Die mit heißer Lauge abgespaltenen 0,368% des Fichtenholzmethoxyls dürften also einen Maximalwert für Methoxyl, dessen Stabilität dem der 3-Methylglucose entspricht, darstellen. Er könnte höchstens für aliphatisches Methoxyl etwas zu hoch sein, wenn vielleicht auch geringe Mengen aromatisches Methoxyl beteiligt sind.

Buchenholz enthält bekanntlich einen wesentlich größeren Anteil Hemicellulosen. Von dem von uns benützten Fichtenholzpulver (mit Benzol-Alkohol entharzt) gingen bei viermaliger Entgummierung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur rund 9% in Lösung, bei ebenso behandeltem Buchenholzmehl rund 28%.

Soweit bisher aliphatisches Methoxyl in Holzbestandteilen sichergestellt werden konnte, gehört es einer in Stellung 4 methylierten Glucuronsäure an. Diese wurde in verschiedenen Hölzern, mit Pentosekomplexen verknüpft, gefunden². *E. Hägglund*, *H. Richtzenhain* und *E. Dryselius*³ haben auch aus Hydrolysaten von Fichtenholzholocellulose, die sie mit Natriumchlorit isolierten, sowie auch aus Fichtenholzhydrolysaten selbst, chromatographisch eine methoxylhaltige Fraktion isoliert. Sie vermuten, daß es sich dabei um eine methoxylhaltige Uronsäure handelt.

Der dreimal größere Hemicellulosenanteil des Buchenholzes könnte eine größere Menge Methyluronsäure vermuten lassen und wir untersuchten aus diesem Grunde die Haftfestigkeit des Methoxyls in diesem Hartholz in der beim Fichtenholz beschriebenen Weise.

Der aus dem Holzmehl durch 4malige, je 48stündige Behandlung mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur in Lösung gegangene Methoxylanteil (Methoxylverlust), der bei Fichtenholz 0,4% (auf ursprüngliches atro Holzmehl gerechnet) betrug, ist beim Buchenholz tatsächlich wesentlich höher, und zwar 1,15%. Die Bestimmung des in den Entgummierungsmutterlaugen befindlichen abgespaltenen Methoxyls ergab aber die überraschende Tatsache, daß diese Menge praktisch gleich war wie im Fichtenholz, sogar eine Spur geringer, nämlich 0,14% (Fichtenholz 0,175%).

Bei Kochung mit 20%iger Lauge war der Methoxylverlust bei Buchenholz 1,48%. Als Methanol wurden in den Mutterlaugen 0,32% gefunden.

² *M. O'Dwyer*, *Biochemic. J.* **33**, 713 (1939); **34**, 149 (1940). — *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*, *J. Chem. Soc. London* **1952**, 1750, 3389, 3598. — *C. M. Stewart* und *D. H. Foster*, *Nature* **171**, 792 (1953); *Austral. J. Chem.* **6**, 431 (1953). — *G. O. Aspinall*, *E. L. Hirst* und *R. S. Mahomed*, *J. Chem. Soc. London* **1954**, 1734. — *A. R. N. Gorrod* und *J. K. N. Jones*, *J. Chem. Soc. London* **1954**, 2522.

³ *Chem. Ber.* **89**, 375 (1956).

Bei Modellsubstanzen wurden unter diesen Bedingungen¹ vom Gesamt-methoxyl der 3-Methylglucose mit 5%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur rund 42%, bei Kochung mit 20%iger Lauge 100% als Methanol in den Mutterlaugen gefunden, bei Substanzen mit aromatischem Methoxyl wurden Spuren bis höchstens einige Prozent als Methanol wiedergefunden, der Unterschied ist also sehr groß.

Eine zweimalige Behandlung des mit 5%iger Natronlauge extrahierten Buchenholzmehles mit 24%iger Kalilauge durch 24 Stdn. verursacht nur mehr eine geringe Veränderung. Es geht bei jeder Behandlung noch etwas Substanz in Lösung, im ganzen etwa 5%, und ebenso steigt der Methoxylverlust noch um 0,2% an, bleibt aber schon nach der ersten Behandlung konstant.

Ein Arbeiten in Stickstoffatmosphäre hat praktisch keinen Einfluß (siehe Tabelle I, E und F).

Methanol war in den Mutterlaugen der Behandlung mit 24%iger Kalilauge nur mehr in Spuren (einige tausendstel Prozent) vorhanden.

Leider steht uns bisher reine 4-Methylglucuronsäure zum Vergleich nicht zur Verfügung. Wenn in dieser die Stabilität der Methoxylgruppe aber nicht eine ganz wesentlich größere ist wie in der 3-Methylglucose, was nicht sehr wahrscheinlich ist, dann würden die in der Hitze mit Lauge abgespaltenen 0,32% Methoxyl einen Maximalwert für den Gehalt des Buchenholzes für an Uronsäure gebundenes Methoxyl darstellen. Der Methoxylgehalt einer Methyluronsäure beträgt 14,9%. Danach würde sich ein Gehalt von Buchenholz an Methyluronsäure von 2,15% ergeben. Für Fichtenholz wäre der entsprechende Wert 2,47%.

Es wurde dann auch eine zweimalige saure Vorhydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure durch je 48 Stdn. bei Zimmertemperatur vorgenommen. Nach den Untersuchungen von *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*⁴ geht die Uronsäurefraktion zum weitaus größten Teil zu Beginn einer Hydrolyse in Lösung, so daß angenommen werden kann, daß auch methylierte Uronsäuren dabei extrahiert werden.

Vom Buchenholzmehl wurden bei dieser Behandlung ebenfalls rund 25% gelöst, der Methanolgehalt der Hydrolysatlaugen war aber minimal. Er betrug (auf atro Ausgangsmaterial gerechnet) nach einer Hydrolyse 0,01%, nach der zweiten 0,05%. Die unerwarteterweise viel größere Resistenz von Zuckermethoxyl gegen saure Behandlung macht dies verständlich, da auch bei 3-Methylglucose¹ unter den viel energischeren Bedingungen der *Klasonschen* Ligninbestimmung nur rund $\frac{1}{7}$ des Methoxyls als Methanol abgespalten wurde, gegen 100% mit heißer Lauge. Für eine Berechnung des Gehaltes an methylierter Uronsäure haben wir, besonders da auch aromatisches Methoxyl bei saurer Behand-

⁴ J. Chem. Soc. London 1952, 2750.

lung sich weniger stabil erwies, diese Ergebnisse nicht herangezogen. Sie sind zwar nur wenig höher als $\frac{1}{7}$ des bei Abspaltung mit heißer Lauge erhaltenen Resultates, doch scheint uns die saure Hydrolyse für diesen Zweck weniger spezifisch zu sein.

Auf jeden Fall ist, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, die im „Lignin“ des Holzes und der verschiedenen Holzrückstände wiedergefundene Methoxylmenge wesentlich kleiner als die ursprünglich im Ausgangsmaterial vorhandene. Der Methoxylverlust ist auch beim Buchenholz nur teilweise durch abgespaltenen Methylalkohol erklärt. Auch wenn man nach den Untersuchungen von *G. Gran*⁵ den Methoxylgehalt des Ausgangsmaterials als zu hoch annimmt, da durch die Kohlehydrate bei der Bestimmung nach *Zeisel* etwas Methoxyl vorgetäuscht wird, so verbleibt ein beträchtlicher Rest. Dieser muß an gelöste Verbindungen gebunden und viel schwerer hydrolysierbar sein, als das Methoxyl der 3-Methylglucose. Durch Vergleich mit weiteren Modellsstoffen hoffen wir hier noch nähere Aussagen machen zu können.

Experimenteller Teil

Bezüglich der experimentellen Durchführung sei im allgemeinen auf die Arbeit mit Fichtenholz verwiesen¹. Es folgen hier nur Angaben über dort nicht oder in anderer Weise ausgeführte Versuche. Dies betrifft vor allem die

Ligninbestimmung

Da bei Laubhölzern die Einhaltung bestimmter enger Grenzen bei der Ligninbestimmung⁶ von besonderer Bedeutung ist und auch die Säurekonzentration nicht zu hoch sein darf, gingen wir genau nach der Vorschrift von *K. Storch* und *O. Müller*⁷ vor, die sich eingehend mit der Analyse des Buchenholzes beschäftigten. Die saure

Vorhydrolyse

wurde in der Weise vorgenommen, daß das Holzmehl (6 g atro) mit 360 ml 5%iger Schwefelsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt und dann 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen wurde.

Nach Filtration über eine Glassinternutsche unter schwachem Absaugen wurde noch 2mal mit je 25 ml Wasser gewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde auf 500 ml in einem Meßkolben aufgefüllt und 50 ml für die Methanolbestimmung verwendet. Der Rückstand wurde schließlich noch mit wenig 1%iger Natronlauge und 1%iger Essigsäure und dann mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Methanolbestimmung

Diese wurde in der von *R. Skrabal*⁸ angegebenen Apparatur nach der Methode von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*⁹ ausgeführt. Wir konnten die

⁵ Svensk Papperst. **56**, 179 (1953).

⁶ *K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 (1940).

⁷ Cellulosechem. **19**, 28 (1941).

⁸ Z. analyt. Chem. **119**, 222 (1940).

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 693 (1925); **59**, 679 (1926).

Apparatur dadurch vereinfachen, daß wir den Stickstoffstrom vor Einleitung in das Veresterungsgefäß durch eine Gaswaschflasche mit unten angebrachter Glasfritte in sehr fein verteilter Form durch eine alkalische Pyrogallollösung leiteten und eine ebensolche vor den Absorptionsgefäßen *A*, *B* und *C* zur Waschung des Methylnitrits mit Hydrogencarbonatlösung verwendeten, wodurch man in praktischen Grenzen von der Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes unabhängig wird und den Strömungsmesser weglassen kann. Die Anordnung ist aus Abb. 1 zu ersehen, in der die Wäscher mit W_1 und W_2 bezeichnet sind. Die Durchführung der Analyse erfolgt ansonsten wie von

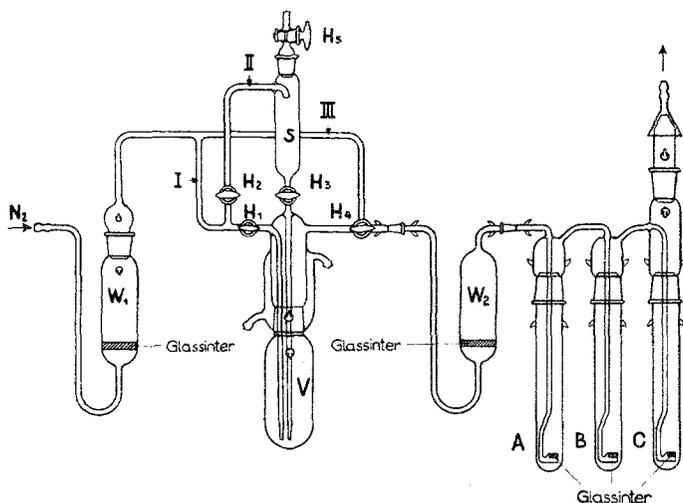


Abb. 1. Der Gesamtfassungsraum der Gefäße entsprach im allgemeinen den Angaben von *R. Skrabal*. W_1 und $W_2 = 230$ cem (40 mm \varnothing), $V = 100$ cem, $S = 40$ cem und *A*, *B* und *C* je 80 cem. In *V* wurden zur Bestimmung 25 g NaNO_2 + 10 ml Wasser eingefüllt, in *A* und *B* je 2 g, in *C* 1 g Kaliumjodid und in alle 3 Absorptionsgefäße je 40 ml 0,5 n Schwefelsäure. Das Ansäuern der Nitritlösung erfolgt im Verlauf einer $\frac{1}{2}$ Std. mit 15 ml Eisessig

R. Skrabal angegeben (bzw. sinngemäß nach der für die mittlerweile entwickelte Mikroapparatur¹⁰ gegebenen genauen Vorschrift). Eine Analyse erfordert 4 bis 5 Stdn., vor allem, weil die mehrfache sorgfältige Durchspülung der bei dieser Apparatur verhältnismäßig großen toten Gasräume viel Zeit benötigt. Die Anwendung der Mikroapparatur bedeutet eine enorme Zeitersparnis. Trotzdem haben wir bei vielen Versuchen der vorliegenden Arbeit diese nicht verwendet, da das Veresterungsgefäß der Mikroapparatur nur für die Untersuchung von etwa 3 ml Flüssigkeit eingerichtet war. Da es sich in unserem Falle, wo ein Großteil der Versuche im präparativen Maßstabe durchgeführt wurde, um die Bestimmung des absoluten Gehaltes weniger Milligramme von Methanol in etlichen 100 oder 1000 ml Mutterlaugen handelt, wäre bei Verwendung einer so kleinen aliquoten Menge jeder Fehler zu sehr vergrößert worden. Am günstigsten dürfte es sein, sich zu diesem Zweck ein zur Mikroapparatur passendes Veresterungsgefäß mit größerem Fassungsraum anfertigen zu lassen. Wo es sich um kleinere Mengen Mutterlaugen

¹⁰ *A. Wacek* und *F. Zeisler*, *Mikrochim. Acta* [Wien] 1955, 29.

handelt, wie insbesondere bei der Behandlung von Modellsubstanzen oder isolierten Ligninpräparaten, ist wegen der Zeit- und Materialersparnis die Mikroapparatur jedenfalls zu empfehlen.

Die Entgummierung

12 g atro mit Benzol-Alkohol entharztes Buchenholzmehl wurden mit 360 ml 5%iger Natronlauge versetzt und unter zeitweiligem Umrühren 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Der Vorgang wurde 4mal wiederholt. Bei den ersten drei Chargen wurden am Ende der Behandlung je zirka 350 ml abdekantiert, in einem Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt und 50 ml davon für die Methanolbestimmung verwendet. Der Rückstand wurde jeweils mit der frischen Lauge versetzt. Bei der vierten, letzten Behandlung wurde der Rückstand noch 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen, das Waschwasser zur Mutterlauge gefügt und dann auf 500 ml aufgefüllt. Der Methanolgehalt (berechnet als g Methoxyl auf 100 g atro Holz) der einzelnen Mutterlauen war folgender:

1. Ansatz	0,1087 g
2. „	0,0180 „
3. „	0,0090 „
4. „	0,0053 „
Summe	0,1410 g

Der entgummerte Rückstand wurde für die weiteren analytischen Untersuchungen noch mit verd. Essigsäure und heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Behandlung mit heißer Lauge bzw. mit 24%iger Kalilauge wurde der Rückstand über eine Glassinternutsche (Schott 17 G 2) abfiltriert und, wie bei der Entgummierung angegeben, gewaschen und getrocknet.

Die Arbeit wurde teilweise mit Mitteln, die von der österreichischen Gesellschaft für Holzforschung zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.