

Grunde kann man auch die starke Beschleunigung der Thiosemicarbazid-Bildung durch Säuren und saure Salze ausnützen. Die Beständigkeit der Aldehyd-Thiosemicarbazone gegen Säuren ist so groß, daß es nicht immer gelingt, den Aldehyd zu regenerieren. Dagegen kann man zur Thiosemicarbazon-Bildung anstelle der freien Aldehyde auch deren Oxime, Semicarbazone, Anile usw. verwenden, die in kongosaurer Lösung mit Thiosemicarbazid

glatt Thiosemicarbazone liefern. — Fast alle Thiosemicarbazone bilden mit Laugen Alkalisalze, die sich in Wasser oder verdünntem Alkohol lösen.

Mit den Verbindungen, von denen hier nur die wichtigsten Vertreter genannt wurden, sind zur Zeit eingehende therapeutische Untersuchungen im Gange.

Eingeg. am 16. Dez. 1947. [A 88.]

Beiträge zur Holzchemie III*)

Von Dr. FRANZ SCHÜTZ, Dr. PAULA SARTEN und Dr. HEINZ MEYER.

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Feldmühle A.G. Papier- und Zellstoffwerke, Stettin-Odermünde und Lülsdorf a. Rhein

Der Einfluß der Aufschlußart
Die Lignin-Bestimmung
Lignin-Gehalt und Untersuchung von Fliederjungtrieben

a) Extraktion der Jungtriebe mit Wasser und Wasserdampf
b) Extraktion der Jungtriebe mit organischen Lösungsmitteln
c) Kalischmelze der Jungtriebe

Totale Auflösung des Holzes durch oxydative Dampfextraktion
Oxydative Dampfextraktion von Buchenholz
Oxydative Dampfextraktion von Cellulose und Zellstoffen

Entwicklung der Theorien über den Aufbau des Holzes

Verholzte Pflanzenfasern enthalten in der aschefreien Trockensubstanz regelmäßig rund 50% C, 6% H und 44% O. Diese Tatsache weist auf einen einheitlichen Naturstoff hin. Nach der bisherigen Auffassung besteht jedoch die Holzfaser in der Hauptsache aus 70–78% polymeren Kohlenhydraten, wovon etwa $\frac{2}{3}$ auf Cellulose und $\frac{1}{3}$ auf verschiedene Hemicellulosen entfallen. Die Cellulose liefert bei der Hydrolyse ausschließlich Glucose, während die Hemicellulosen außerdem noch andere Zucker mit 5 und 6 C-Atomen ergeben. Bei dem Verzuckerungsversuch verholzter Fasern erhält man jedoch stets einen nicht verzuckerbaren, dunkelfarbenen Rückstand, den man seit etwa 100 Jahren „Lignin“ nennt. Das Lignin ist methoxyl-haltig und liefert beim Abbau Brenzcatechin sowie Phenol-Derivate, die sich gleich vielen im Pflanzenreich vorkommenden organischen Stoffen vom Brenzcatechin-monomethyläther und Pyrogallol-dimethyläther dadurch ableiten, daß ein C-haltiger Rest in der Para-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe angegliedert ist. So erhält man aus dem unlöslichen Rückstand der Holzverzuckerung sowie aus Zellstoffsulfitablauge auf verschiedenen Wegen außer Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette einige Benzol-Derivate wie z. B. Vanillin und Vanillinsäure. Die gleichen Oxydationsprodukte liefert in entsprechend geringerer Ausbeute das Holz.

Im Jahre 1940 übertrug K. Freudenberg¹⁾ mit großem Erfolg das vier Jahrzehnte zuvor von Bischler²⁾ bei der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel entdeckte, technisch sehr wertvolle Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Isoeugenol durch alkalische Druckoxydation mittels Nitrobenzol auf Lignin und Fichtenholz. Aus Fichtenlignin erhielt er auf diesem Wege bis zu 35% Phenol-Derivate, die u. a. aus Vanillin und Phenolcarbonsäuren bestanden, während Isoeugenol nach dem Verfahren der Ciba über 80% Vanillin liefert. Der gleiche Gedanke, Lignin bzw. Holz anstelle von Nelkenöl als Rohstoff zur Vanillin-Herstellung zu verwenden, kam in einer ebenfalls 1940 bekannt gemachten deutschen Patentanmeldung der Firma Schimmel & Co. in Leipzig-Militz³⁾ zum Ausdruck.

Im Jahre 1875 hatten Tiemann und Mendelsohn in dem Saft des Bildungsgewebes der Nadelhölzer das Glucosid Coniferin entdeckt, das sich durch Emulsion in Glucose und Coniferylalkohol aufspalten läßt. Der Coniferylalkohol ist ein sehr leicht verharzendes Phenol, das sich vom Guajacol ableitet. Es enthält in p-Stellung zum freien Hydroxyl den Rest des Allylalkohols. Die große Neigung dieses ungesättigten Phenolalkohols zur Polymerisation und Kondensation sowie die Tatsache, daß es im Cambialsaft der Nadelhölzer vorkommt, gaben P. Klason 1897 Veranlassung, das Lignin mit diesem Natur-

produkt bekannter Konstitution in Beziehung zu setzen, zumal das Lignin ebenso wie der Coniferylalkohol beim Abbau Brenzcatechin, Guajacol, Protocatechusäure und vor allem Vanillin und Vanillinsäure liefern. Aus den Laubholz-Ligninen entstehen ähnliche Abbauprodukte, die sich jedoch zum großen Teil vom Pyrogallol ableiten, wie z. B. die Syringasäure und die Gallussäure. (Vgl. Tafel B I, Formel 1-9, Seite 116).

Von dieser älteren Auffassung ausgehend, diskutiert Freudenberg seit 1930 für die 3-gliedrige Seitenkette die Formulierungen I, II und III. (vgl. Tafel A). Eine sodann zwischen je einem aliphatischen und aromatischen Hydroxyl erfolgende Verätherung würde zu den Formelbildern IV–VI führen, wobei die Frage offen bleibt, ob die Abdeckung des phenolischen Hydroxyls schon in der lebenden Pflanze oder erst postmortal stattfindet. Durch intramolekulare Wasserabspaltung können sich möglicherweise die noch offenen Ketten zu 5- bzw. 6-gliedrigen heterocyclischen Ringsystemen schließen, indem sich z. B. kondensierte Ketten von Benzo-dihydropyranol VII bzw. Benzodihydromethylfuranol VIII bilden, die vielleicht mit dem Fichtenlignin identisch sind.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Lignin-Formeln die Bildung der eingangs erwähnten aromatischen Abbauprodukte der Brenzcatechin-Reihe (vgl. Tafel B I) in ausgezeichneter Weise erklärt, denn sie ist ja aus diesen experimentellen Beobachtungen abgeleitet. Sie fand später nach Auffindung der Dimethoxyisophtalsäure⁴⁾ der Veratroylameisensäure⁵⁾ und der Veratrum-säure⁶⁾ unter den oxydativen Abbauprodukten des Methyl-lignins durch Freudenberg eine weitere sehr beachtliche Stütze. Hibbert fand durch Alkalibehandlung von Laub- und Nadelholzsulfitablauge Syringin⁷⁾, Acetosyringon⁸⁾ und Acetovanillon⁹⁾. Für die Freudenbergsche Lignin-Formel spricht ferner der Umstand, daß sie dies verschiedenartige Verhalten der Sauerstoffatome befriedigend zu erklären vermag. Der Sauerstoff erscheint zu etwa gleichen Teilen als abspaltbares aromatisch gebundenes Methoxyl, ferner als zur Ester- und Äther-Bildung befähigte alkoholische Hydroxyl-Gruppe und zum letzten Drittel als indifferenten Äthersauerstoff gebunden. An Hand von Modellsubstanzen wurde die bekannte Sulfit-Reaktion des Holzes unter Lösung der Äther-Brücken zu erklären versucht, die beim Fichtenholz sehr glatt zum technischen Zellstoff führt, der sich erheblich von der Cellulose im chemischen Sinn unterscheidet. Bei manchen verholzten Rohstoffen bereitet sie jedoch ganz unerwartete Schwierigkeiten z. B. beim Kiefernholz, beim Stroh und bei vielen Einjahrespflanzen. Sie versagt gänzlich bei allen vorhydrolysierten Holzarten, deren Lignin-Gehalt durch die Entfernung eines Teiles der Hemicellulosen erheblich vermehrt erscheint. Isoliertes Fichten-Lignin reagiert mit Bisulfiten und schwefliger Säure ebenfalls sehr viel schwerer als Holz.

Ein Mangel dieser Formulierung besteht jedoch darin, daß sie nur für die Brenzcatechin-Derivate möglich erscheint, aber nicht auf die Pyrogallol-Derivate übertragbar ist, die aus den Laubhölzern entstehen. Die Trioxy-Verbindungen der

*) Vorgetragen von F. Schütz auf der Tagung der Ges. Deutscher Chemiker i. d. britischen Zone in Mülheim/Ruhr am 8. 5. 1947. 1. u. 2. Mitteilung Cellulose-Chemie 21, 35 [1943] u. 22, 1 u. 114 [1944]. Vgl. auch diese Ztschr. 60, 63 [1948].

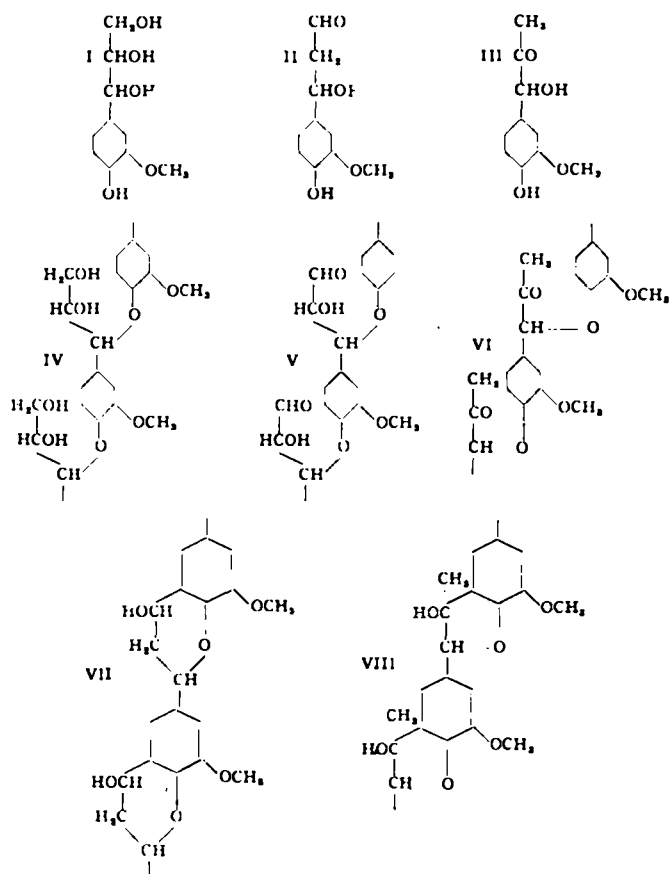
1) Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 167 [1940].

2) A. Bischler, s. Ullmann; Enzyklopädie d. techn. Chemie 2. Aufl. Bd. 8, 817, Berlin 1931.

3) Schimmel & Co., D. Pat.-Anm. Sch. 111993 (1940 veröffentlicht).

Pyrogallol-Reihe sind nur als Abschlußglieder einer solchen polymeren Kette von Guajacyl-Einzelbausteinen denkbar, weil der Ringschluß innerhalb der Phenoläther-Kette ohne Verlust der zweiten OCH_3 -Gruppe nicht möglich ist. Der höhere OCH_3 -Gehalt der Laubholz-Lignine schließt aber die Bildung der he-

dukte Oson sowie ein- und zweibasische Säuren der Zuckerreihe und mit H_2O_2 racemische Weinsäure, Glykonaldehyd und Glykolsäure. Diese Oxydationsprodukte sind weitere Beweise für die nahen Beziehungen des Holzes zu den Kohlenhydraten.

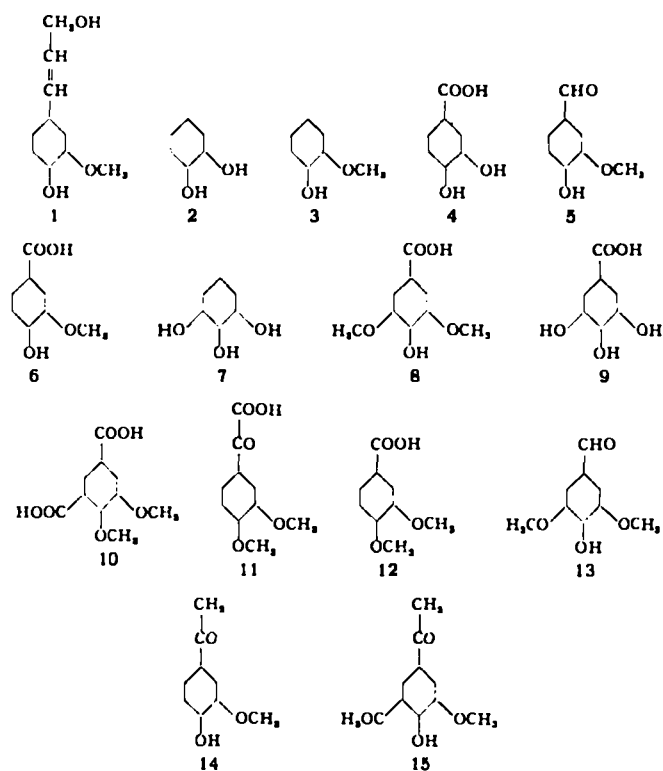


Tafel A
Freudenbergs Lignin-Baustein

terocyclischen Ringe aus. Auch die Analyse des Fichtenlignins (vgl. Tafel C) ergibt nach vielen Untersuchungen Werte, die merklich von der Elementarzusammensetzung des vermuteten Lignin-Bausteins abweichen, während dieser mit dem von mir aus Guajacol und Xylose synthetisch gewonnenen Kunstlignin bis auf den etwas geringeren OCH_3 -Gehalt sehr gut übereinstimmt. (Vgl. Tabellen 5b u. 6).

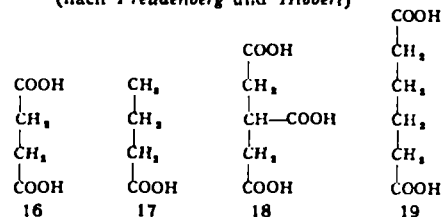
Man darf jedoch keineswegs außer Acht lassen, daß außer diesen Phenol-Derivaten auch rein aliphatische Ligninabbauprodukte (vgl. Tafel B II) beobachtet wurden, deren Bildung weder aus Kohlenhydraten noch aus einem vorwiegend aromatischen Lignin verständlich erscheint^{a)}. Außer Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, die über die Konstitution keinen Aufschluß zu geben vermögen, erhielten wir Bernsteinsäure^{b)} in Bestätigung älterer Beobachtungen von Holmberg und Hägglund. Sarkar isolierte bei der Oxydation von Bambus- und Jutelignin n-Buttersäure¹⁾. E. v. Lippmann hatte im Rübensaft nach Kalkbehandlung Tricarbaldehydsäure neben Spuren von Vanillin gefunden und Melander durch Druckkochen von Ligninsulfosäure u. a. Adipinsäure festgestellt. Alle diese Oxydationsprodukte pflanzlicher Substanzen mit 4-5 und 6-gliedriger C-Kette können weder aus Kohlenhydraten noch Lignin im bisherigen Sinne hervorgegangen sein. Damit bleibt die Konstitution des Holzes nach wie vor in Dunkel gehüllt und ich gehe mit E. Hägglund darin einig, daß „auf keinem Gebiet der organischen Chemie eine derartige Unstimmigkeit der Ansichten über die Konstitution eines Stoffes besteht wie beim Lignin“. Auf manche andere Einwände gegen diese Formulierung möchte ich hier nicht nochmals eingehen, sondern verweise auf frühere Veröffentlichungen.

Beim oxydativen Abbau von Cellulose und Holz mit Hilfe von Diazoverbindungen erhielten wir als normale Abbaupro-



Tafel B I

I. Coniferylalcohol und aromatische Lignin-Abbauprodukte
(nach Freudenberg und Hibbert)



Tafel B II

II. Aliphatische Ligninabbauprodukte

Fichtenlignin nach	C	H	OCH_3	O ber.	Lignin-Ausbeute (% vom Holz)
Freudenberg (1929)	63.6	5.7	16.0	30.3	16
Hägglund (1922)	64.1	5.4	14.7	30.5	28.5
Willstätter, Kalb, Lie- ser (1928)	63.3	6.1	15.9	30.6	25—27
Kalb, Kücher (1932)	64.3	6.3	15.3	29.4	27.6
Staudinger (1936)	62.4	5.8	13.6	31.8	15
Staudinger (1936)	64.2	5.4	14.2	30.3	21
Schütz (1941)	65.2	5.5	14.2	29.3	26
Freudenberg, nachgetrocknet im Vacuum.	66—67	6.1	16.8	27—28	—
Lignin-Baustein nach C. Freudenberg, ber.	67.4	5.6	17.4	27.0	—
Synthetisches Kunstlignin nach F. Schütz, gef. (1944)	67.5	5.6	14.2	26.9	—

Tafel C

Elementarzusammensetzung von
Fichtenlignin^{a)}, Ligninbaustein (Freudenberg) und Kunstlignin (Schütz)

Dies stützt noch mehr die Annahme, daß das Holz kein chemisch einheitliches Gebilde ist, sondern außer hochpolymeren Zuckern solche C-reicheren aromatischen Verbindungen enthält. Der Lignin-Gehalt gilt somit als ein charakteristisches Merkmal verholter Pflanzenfasern und unterscheidet sie von den unverholzten Cellulosefasern und den übrigen polymeren Kohlenhydraten. Während die polymeren Kohlenhydrate 44,4—45,5% C enthalten, entsprechend den Formeln $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$,

^{a)} E. Hägglund: Holzchemie, 2. Aufl. Berlin 1939.

^{b)} Vgl. ¹⁾ S. 164.

¹⁾ W. Fuchs: Chemie d. Lignins S. 59—62, Berlin 1926; E. Hägglund: Holzchemie, 2. Aufl. S. 197, Berlin 1939; F. Schütz u. Mitarb., Holzforsch. 1, 8 [1947].

schwanken die Werte verschiedener Lignine zwischen 60 und 67% C. Die C-ärmeren Lignine erhält man aus Laubhölzern, Gräsern und Einjahrespflanzen, die C-reicheren aus Nadelhölzern. Der C-Gehalt des Lignins ein und derselben Holzart hängt aber außerdem auch noch von dem Verzuckerungsverfahren ab, wobei Differenzen von 2 bis 3% C vorkommen. Der Lignin-Gehalt der Laubhölzer beträgt auf Grund der konventionellen Holzanalyse im allgemeinen 22–23%, derjenige der Nadelhölzer 27 bis 29%. Da aber nach neueren Untersuchungen der Cellulose-Gehalt von Laub- und Nadelhölzern sich nur sehr wenig unterscheiden soll — er wird heute mit etwa 49–50% angenommen — so müßte auf die bisher nicht direkt bestimmbaren Hemicellulosen ein Restbetrag von 22–28% entfallen, wobei das Nadelholz sich der unteren, das Laubholz und die einjährigen Pflanzen sich der oberen Grenze nähern.

Unter Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung der polymeren Kohlenhydrate und der verschiedenen Lignine sollte man auf Grund der Holzanalyse den überraschenderweise so weitgehend übereinstimmenden C—H—O-Gehalt der Hölzer einer rechnerischen Nachprüfung unterziehen können, sofern die notwendigen Voraussetzungen für eine solche Rechnung gegeben sind. Im folgenden werde ich aber zeigen, daß die Voraussetzungen für eine solche Rechnung, die man zur Verteidigung der heutigen Holztheorie bis in die jüngste Zeit immer noch anstellt, teilweise recht unsicher sind.

1. Trotz eingehender Untersuchungen vieler Forscher verfügen wir heute leider immer noch nicht über eine zuverlässige Methode zur direkten Bestimmung des Cellulose-Gehaltes.

2. Die oft verbesserten Verfahren zur Ermittlung des Lignins sind rein konventionell festgelegt und lehnen sich an die präparative Lignin-Gewinnung an. Die Ausbeute und Zusammensetzung der Lignine aus demselben Rohstoff schwankt aber je nach ihrer Herstellung in gewissen Grenzen.

3. Noch unsicherer ist daher die Frage des Hemicellulose-Gehaltes, der sich entweder als analytische Differenz oder aus dem keineswegs eindeutigen Versuch einer partiellen Verzuckerung des Holzes ergibt.

4. In Übereinstimmung mit schwedischen und amerikanischen Forschern haben wir wiederholt festgestellt, daß der OCH_3 -Gehalt, der nach der alten Theorie ausschließlich am aromatischen Lignin gebunden sein soll, sich z. T. auch an wasserlöslichen kohlenhydratähnlichen Reaktionsprodukten des Holzes befindet⁵⁾. Durch nachträgliche Säure-Behandlung erhielten wir aus diesem Zwischenprodukt unlösliches Lignin, das somit im natürlichen Holz vor dem chemischen Eingriff noch nicht als solches vorhanden war⁶⁾.

5. In vorliegender Untersuchung werden wir über einige weitere Beobachtungen berichten, welche die Beweiskraft jenes rechnerischen Verfahrens noch mehr in Frage stellen, als die Unsicherheiten des Lignin-Problems. Die Tatsache, daß man die Zusammensetzung des Holzes mit rund 50% C, 6% H und 44% O aus den Elementaranalysen seiner Reaktionsprodukte unter Berücksichtigung des bis jetzt angenommenen Cellulose-, Hemi- und Lignin-Gehaltes annähernd bestätigt findet, spricht zweifellos nicht gegen die bisherige Holztheorie. Sie ist aber trotzdem kein unbedingter Beweis für diese Annahme, denn sie beruht auf der völlig unbewiesenen Voraussetzung, daß unter den Bedingungen der Holzanalyse eine glatte Trennung etwaiger bereits von Natur aus vorgebildeter Einzelbestandteile des Holzes erfolgen würde. Damit schließt sie sekundäre Vorgänge, die bei der Säurebehandlung des Holzes durchaus denkbar sind, z. B. nachträgliche Kondensationen, von vornherein aus. Es wurde daher schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die Annahme eines für jede Holzart charakteristischen und konstanten Lignin-Gehaltes unhaltbar ist. Gleiches gilt aber auch auf Grund weiterer Untersuchungen vom Kohlenhydrat-Gehalt.

Der Einfluß der Aufschlußart

Über die Mängel der analytischen Lignin-Bestimmung sind sich heute weite Kreise einig. Je nachdem man die eine oder andere Arbeitsweise zur Verzuckerung der polymeren Kohlenhydrate anwendet, d. h. mit stärkeren oder schwächeren Säuren bei verschiedenen Temperaturen arbeitet, erhält man verschiedene Lignin- und Zucker-Zahlen. Man legte daher schon seit vielen Jahrzehnten einzelne Verfahren konventionell fest, um ihre Resultate einigermaßen aufeinander abzustimmen. Dabei trat die Tendenz, möglichst wenig Lignin und dafür umsomehr Zucker zu erhalten, unverkennbar zu Tage. So hatte z. B. das Fichtenholz früher in der Regel mindestens 30% Lignin, später etwa 28% und in letzter Zeit nur noch 26,5% Lignin, während bei

präparativer oder technischer Aufarbeitung dieses Holzes der Lignin-Gehalt manchmal unter 20, meist aber über 30% zu liegen scheint. Auch der C-Gehalt des Fichten-Lignins sank allmählich von 67 auf 64–65% ab, während sich sein Methoxyl-Gehalt gleichzeitig von 15 auf 16,5% erhöhte. Diese Befunde weisen klar auf die Unsicherheit des Lignin- und Holzproblems hin.

K. Freudenberg, dem wir die Konstitutionsaufklärung des isolierbaren Cuproxam-Fichten-Lignins verdanken, vertritt auf Grund eines polarisationsoptischen Vergleichs der Holzfaser mit isoliertem Lignin die allgemein verbreitete Ansicht, daß diese Substanz bereits im Holz fertig vorgebildet sei⁷⁾. Neuerdings fand er aber in diesem Lignin einen geringeren C-Gehalt, als er seinem bekannten Fichtenligninbaustein zukommt und vermutet, daß das Lignin in situ mehr H und O enthält, als den früher von ihm diskutierten Formeln entspricht. Trotz dieser neuen analytischen Befunde, die mit seinem bekannten Lignin-Modell nicht im Einklang stehen, hält Freudenberg aber die alten Ansichten nach wie vor für grundsätzlich richtig⁸⁾. Auch G. Jayme⁹⁾ vermutet auf Grund neuer Verzuckerungsversuche der sogenannten Holocellulose heute im Gegensatz zu seiner früheren Auffassung gewisse Vorstufen des aromatischen Lignins, die er als „Prolignin“ bezeichnet. Diese Vorstufe denkt er sich als eine Verbindung von Zuckern mit Phenolen, die bei der Isolierung des Lignins mit Säure in den Freudbergischen Lignin-Baustein übergeht. Neuerdings hält man wieder eine acetal-artige Verknüpfung des Lignins mit Kohlenhydraten für wahrscheinlich, eine auch schon früher vielfach erwogene Annahme, der aber, ebenso wie allen sonstigen Erklärungsversuchen, vorerst eine überzeugende experimentelle Begründung fehlt. Man nähert sich aber auch andererseits heute wieder der früher von Hilpert¹⁰⁾ und dann von mir¹¹⁾ geäußerten Ansicht, daß das isolierbare Lignin weniger ein Naturprodukt als vielmehr ein Reaktionsprodukt der Holzsubstanz ist, das erst bei der Totalhydrolyse mit Säuren seine allbekannte endgültige Gestalt annimmt.

Zu dieser Auffassung kam R. S. Hilpert durch die Beobachtung, daß sich fein gemahlenes Holz in hochkonzentrierter HCl bei –10 bis –15° fast ohne Rückstand auflöst und der unlösliche ligninartige Körper erst nachträglich entsteht. Ferner zeigte er, daß das Holz in beträchtlichem Umfang in CuO-NH_3 bzw. Äthylendiamin- CuO -Lösung löslich ist, und daß die Elementarzusammensetzung sowie der OCH_3 -Gehalt des gelösten und ungelösten Anteils sehr ähnlich sind, und zwar unabhängig von der in Lösung gegangenen Holzmenge. Schließlich stellte er Acetate und Nitrate des Holzes her, die mehr Essigsäure bzw. HNO_3 enthielten, als man erwarten sollte, falls das Holz außer veresterungsfähigen Kohlenhydraten noch beträchtliche Mengen aromatisches Lignin enthalten würde. Auch das Verhalten des Holzes beim Merkurieren schien ihm gegen das Vorliegen aromatischer Phenol-Derivate im Holz zu sprechen. Diese Beobachtungen mußten ihn davon überzeugen, daß die alte Lignin-Theorie des Holzes nicht mehr uneingeschränkt aufrecht gehalten werden kann. Seine Befunde, vor allem aber die daraus gezogene Lehre wurde von der berufenen Fachwelt glatt abgelehnt, einzelne Befunde sogar als Gegenbeweise umgedeutet.

Ich kam von 1939 an von einer ganz anderen Seite dazu, einige kritische Betrachtungen über das Holzproblem zu veröffentlichen¹²⁾. Über den zweifelhaften wissenschaftlichen Wert vieler technischer Zellstoff- und Holzuntersuchungsmethoden war ich mir schon lange vorher klar geworden, z. B. die α -Cellulose- und Holzgummibestimmung, die Ermittlung des Zucker-Gehalts von Sulfitablaugen und die Lignin-Bestimmung. Dafür hatten manchmal nur wenige Versuche genügt. Eine über 20-jährige Tätigkeit auf diesem Gebiet hat meine Zweifel nur noch mehr verstärkt, wenn ich auch uneingeschränkt zugebe, daß wir heute für technische Betriebskontrollen leider nichts Besseres an ihre Stelle zu setzen haben. Zur Stützung und Verteidigung wissenschaft-

⁷⁾ K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin, S. 139–142, Berlin 1933; Cellulosechem. 21, 95 [1943]; Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1814 [1929], 76, 998 [1943].

⁸⁾ Unsere gegenteilige Auffassung vgl. Cellulosechem. 22, 1 u. 114 [1944].

⁹⁾ G. Jayme, Naturwiss. 31, 275 [1943].

¹⁰⁾ R. S. Hilpert, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1551 [1934]; 68, 380 [1935].

¹¹⁾ F. Schütz, l. c.

¹²⁾ F. Schütz, Cellulosechem. 18, 76 [1940], 19, 33, 87 [1941], 20, 15 [1942].

licher Theorien sollte man solchen Methoden aber keinen uneingeschränkten Wert beimessen, wie dies heute leider noch vielfach geschieht.

Den Anlaß zur kritischen Betrachtung bot die folgende Beobachtung: Ich hatte gefunden, daß man Holz und Stroh mit wasserhaltiger, etwa 80–90%-iger Monochloressigsäure und ähnlichen organischen Mitteln sehr leicht aufschließen kann, wobei man schon nach kurzer Behandlung in einstufiger Kochung und mit bester Ausbeute als Kochungsrückstand sogenannte Edzellstoffe erhält, die früher nur durch mehrstufige Verfahren zugänglich waren. Als Nebenprodukt erhält man rund 60% der Holzsubstanz als ein Gemisch, in welchem im wesentlichen lösliche Zucker und in H_2O unlösliches Lignin vorliegt. Es zeigte sich, daß offenbar eine wechselseitige Beziehung zwischen diesen beiden Nebenprodukten besteht: je reiner der Faserückstand beim längeren Kochen wurde, d. h. je höher bei fortschreitendem Aufschluß der α -Cellulose-Gehalt war, umso weniger lösliche Zucker und umso mehr unlösliches Lignin enthielt die saure Kochflüssigkeit.

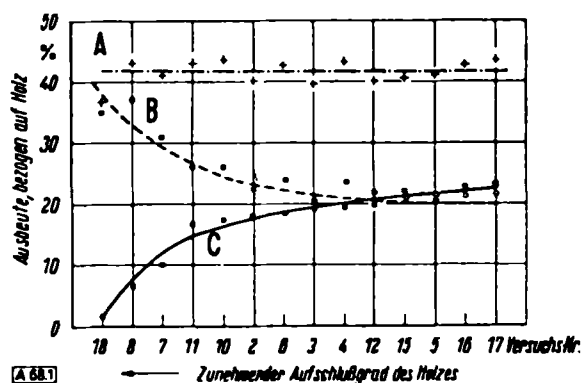


Bild 1

Beziehung zwischen Zucker- und Lignin-Ausbeuten beim Aufschluß von Holz mit Chloressigsäure, 18 Versuche, schematisch nach steigender Zuckerausbeute angeordnet. Cellulose-Chem. 18, 81 [1940]. Linie C: Zuckerausbeute; Linie B: Lignin-Ausbeute; Linie A: Summe Zucker und Lignin = B + C.

Wenn man jedoch auf Grund der Holzanalyse davon ausgeht, daß das Buchenholz von vorneherein außer etwa 50% Cellulose und 28% Hemicellulose 22% Lignin enthält, so kann man sich diesen Befund nicht ungezwungen erklären. Es liegt vielmehr näher anzunehmen, daß ein Teil des Lignins unter Mitwirkung der Zuckerarten erst während des Aufschlusses gebildet wird.

Noch mehr sprechen dafür spätere Versuche. Es war uns gelungen, 25–42% der Holzsubstanz verschiedener Pflanzengattungen durch Behandlung mit strömendem gesättigten Wasserdampf von 100° wasserlöslich zu machen. Diese löslichen Holzextrakte liefern bei Behandlung mit starken Säuren in der Kälte oder verdünnten Säuren bzw. Alkalien in der Hitze, ja sogar schon beim längeren Erhitzen der H_2O -Lösung ohne jegliche Zusätze alkalilösliches Lignin, welches das gleiche Verhalten und nahezu dieselben C-H- und $-OCH_3$ -Werte zeigt wie besonders schonend gewonnenes Lignin. Solches Lignin hatte ich schon früher aus verschiedenen Faserrohstoffen durch Kochen derselben mit Essigsäure von 90° unter Zusatz von etwas Magnesiumchlorid erhalten. Durch energischere Säureeinwirkung wird es alkali-unlöslich, erheblich dunkler, C-reicher und OCH_3 -ärmer und geht in das bisher bekannte Lignin über.

Der im Dampfstrom ausgelaugte unlösliche Holzrückstand hat überraschenderweise noch die gleiche Elementarzusammensetzung, wie sie das Holz vor der Dampfextraktion besaß. Durch kurze alkalische Druckkochung erhält man daraus in guter Ausbeute Edzellstoff von hohem α -Cellulosegehalt. Die Extraktstoffe sind dagegen offenbar durch Aufnahme von Wasser sauerstoffreicher, d. h. C-ärmer geworden als das Holz, denn sie stehen mit 46 bis 47% C zwischen dem Holz mit rund 50% C und den bisher bekannten polymeren Kohlenhydraten mit 44,4 bis 45,5% C. Da sie noch $-OCH_3$ -Gruppen enthalten, könnte man sie nach bisherigem Brauch als lignin- und -methoxyl-haltige Kohlenhydrate bezeichnen.

Die wässrigen Lösungen der neuen löslichen Holzextrakte sind im Gegensatz zu den in der Zellstoffindustrie bisher anfallenden Ablaugen frei von Kalk, Natron, Schwefel, Chlor und Arsen und eignen sich auch schon ohne weitere Hydrolyse zur Nährhefegewinnung. Nach völliger Verzuckerung und weiterer Lignin-Abscheidung kann man die darin enthaltenen Hexosen zu Alkohol vergären.

Setzt man jedoch die Dampfextraktion des Holzes, besonders bei höheren Temperaturen, weiter fort, so bildet sich noch erheblich mehr allerdings methoxyl-ärmeres Lignin, als dem analytischen Befund entspricht. Dies veranschaulichen die folgenden Ligninbilanzen, die bereits veröffentlichten Untersuchungen entnommen sind.

Holzart	A Mit H_2O im Autoklaven ohne Entfernung der Extraktstoffe		B Im Dampfstrom unter laufender Entfernung der Extraktstoffe				
	Birke	Birke	Birke	Buche	Buche	Buche	Buche
Lignin-Gehalt in den Reaktionsprodukten des Holzes nach Behandlung	43,0	64,7	33,0	27,5	32,0	33,1	51,3
Behandlungstemp.	125°	150°	120°	120°–150°		170°	

Tabelle 1

Behandlung von Holz mit Wasser oder Dampf oberhalb 100°. Der methodische Lignin-Gehalt des unbehandelten Holzes analytisch konventionell bestimmt ist in Birke Durchschn. 25%; Buche Durchschn. 22,5%.

Setzt man den methodischen Lignin-Gehalt von Birke und Buche = 100, so ergibt sich folgendes Vergleichsbild:

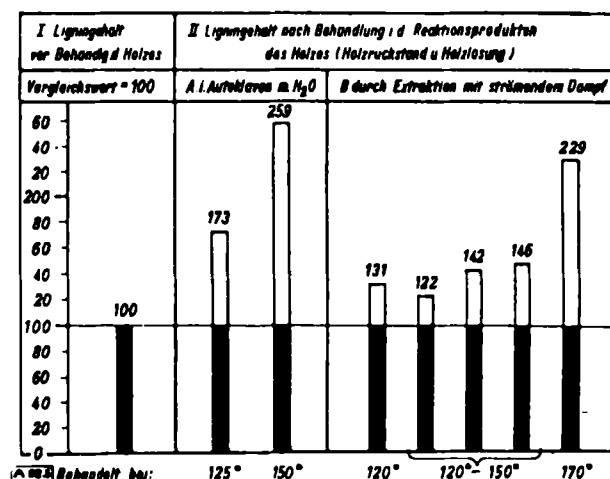


Bild 2
Lignin-Bilanzen

Die Abweichungen sind teilweise sehr beträchtlich und stehen mit der alten Holztheorie im Widerspruch, die einen konstanten Lignin-Gehalt voraussetzt. Man kann diese Beobachtung so deuten, daß sich das Holz unter Erhaltung seiner natürlichen Faserstruktur allmählich in C-ärmere, polymere Kohlenhydrate und in C-reicheres, methoxyl-haltiges Lignin disproportioniert. Diese Lignine, deren C-Gehalt ohne Ausnahme mehr als 60% beträgt, wurden durch verschiedene Lösungsmittel in Einzelfractionen (L_1, L_2) zerlegt, die sämtlich analysiert wurden. Der OCH_3 -Gehalt der ersten Fractionen liegt mit 23–24% um etwa 2% über der bisher beobachteten oberen Grenze, dafür sind die späteren Anteile OCH_3 -ärmer¹³⁾. Dies wird weniger mit allmählicher Entmethylierung als vielmehr mit dem Hinzutreten weiterer Holzsubstanz zusammenhängen.

Die Lignin-Bestimmung

Wir wandten uns daher den Methoden der Lignin-Bestimmung zu, um zunächst einmal festzustellen, von welchen Faktoren sie beeinflusst wird. Bisher kennt man als Spaltstücke beim Abbau des Holzes nur Kohlenhydrate und ihre weiteren Umwandlungsprodukte sowie Phenol-Derivate (vgl. Tafel B, 2–15). Wir setzten daher bei der konventionellen Lignin-Bestimmung entweder Zucker oder solche Phenole zu und stellten

¹³⁾ Vgl. Cellulosechem. 22, 8 [1944] Tafel 3.

fest, daß die untersuchte Holzprobe je nach der Zusatzmenge erheblich mehr unlösliches Lignin ergab als ohne diese Zusätze.

Im Falle des Zuckersatzes liegt schon eine ältere Untersuchung von A. Norman vor, die wir bestätigt fanden¹⁴⁾. Norman nahm Stroh und setzte bei der Lignin-Bestimmung mit H₂SO₄ von 72% nach Klason Xylose zu.

Xylose	Stroh vorhydrol.	Lignin %	Umrechnung
0	100	22,1	100
20	100	25,0	113
50	100	29,0	131
100	100	34,5	156

Tabelle 2
Erhöhung des Lignin-Gehaltes durch Zuckersatz
Methode: H₂SO₄, 72%, 16 h, 20°, auf 3% verdünnt, 2 h 100°

Der Lignin-Gehalt erhöhte sich dadurch je nach den Versuchsbedingungen um 10–50%.

Wir gingen beim absichtlichen Zusatz von Phenolen von Buchenholzmehl aus, dessen Lignin-Gehalt mit konz. HCl nach der von Halse modifizierten Willstätterschen Methode zu 22,5% bestimmt ist, und setzten 10 bzw. 20% der folgenden 5 Phenole bzw. Phenoläther zu.

Phenol-Einwaage:		0,1 g	0,2 g
Holzeinwaage (Buche):		1,0 g	1,0 g
% Lignin	1. Brenzcatechin	31,84	32,54
	2. Phloroglucin	44,08	62,74
	3. Pyrogallol	31,40	37,42
	4. Pyrogalloldimethyläther	34,40	37,69
	5. Guajacol	33,52	34,61
% Ligninausbeute bez. auf Lignin im Holz	1. Brenzcatechin	141,51	144,70
	2. Phloroglucin	195,92	278,90
	3. Pyrogallol	139,61	166,40
	4. Pyrogalloldimethyläther	152,90	167,50
	5. Guajacol	148,91	153,82

Tabelle 3
Einfluß von Phenolen auf die Lignin-Bestimmung von Buchenholz.
Lignin-Gehalt 22,5%

Die Lignin-Ausbeuten stiegen hierdurch auf etwa 140%–160% der normalen Werte an, im Falle des Phloroglucins noch erheblich darüber hinaus.

A. Einfluß der Reaktionsdauer auf die Ausbeute			
11 n HCl, 20° Mol. Verh. 1:1	Ausbeuten je 100 Teile Zucker nach		
	24 h	48 h	72 h
Glucose	44,4	76,1	88,9
Mannose	97,2	111,1	109,5
Galaktose	105,1	106,7	109,4
Fruktose	97,2	105,5	108,3
Arabinose	120,0	124,7	120,0
Xylose	114,7	126,6	126,7

B. Einfluß des Molverhältnisses auf die Ausbeute			
Xylose-Konzentration 2%, Xylose: Phloroglucin, Mol.	11 n HCl, 1:0,5	20° 1:1	48 h 1:2
Ausbeute je 100 T. Xylose	71,3	126,6	186,7

C. Einfluß der Säurekonzentration auf die Ausbeute				
Xylose-Konzentration 1%, HCl-Konzentration	100°, 0,5 n	6 h 1,0 n	2,0 n	3,3 n
Ausbeute je 100 T. Xylose ..	104,6	113,3	116,7	120,0

Tabelle 4
Kondensation von Zuckern mit Phloroglucin durch Salzsäure

Schließlich ließen wir das Holz ganz weg und kondensierten die Phenole mit verschiedenen Hexosen und Pentosen (A und B), und zwar sowohl unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung mit kalter konz. Säure als auch (C) unter den Bedingungen der Holzzuckergewinnung mit verd. Säuren in der Hitze, ein Verfahren, das auch zur Vorbehandlung von Holz zwecks Gewinnung von Edelmetallen in der Technik üblich ist, wobei die anfallenden zuckerhaltigen Maischen in unserer Industrie zur Spirit- und Hefegewinnung benutzt werden. In der Tabelle 4 kommen die

Ergebnisse der Kondensation des Phloroglucins mit 6 Monosen zur Darstellung. Ähnliche Versuche hatten schon vor langer Zeit E. Fischer und Counciler¹⁵⁾ angestellt. Es ist auffallend, daß die Glucose die geringste Kondensationsneigung hat.

1. Bei 20° in 24 h in 1%-Lsg.					
HCl-Konzentration	12 n	10 n	8 n	6 n	
Ausb. aus 100 Tl. Furfurol	12,1	7,6	4,8	0,6	
2. Bei 100° in 3 h in 1%-Lsg.					
HCl-Konzentration	6 n	3,3	2 n	1 n	0,5 n
Ausb. aus 100 Tl. Furfurol	70,7	12,9*	5,2	1,2	0,6

*) 3,3 n entspr. etwa der HCl-Konzentration b.d. Furfurol-Best. n. Tollens

Tabelle 5a
Selbstkondensation von Furfurol durch Salzsäure

A mit Furfurol, Mol-Verh. 1:1 (Bakelitartige Kunstharze)		
Ausb. aus 100 Teilen	HCl 11 n, 20°, 48 h	HCl 1 n, 100°, 3 h
Brenzcatechin	116	85
Guajacol	204	108
Pyrogalloldimethyläther	209	112
B mit Xylose, Mol-Verh. 1:1 (Synthetische Lignine)		
Ausb. aus 100 Teilen	HCl 11 n, 20°, 48 h	HCl 1 n, 100°, 3 h
Brenzcatechin	92	115
Guajacol	103	80
Pyrogalloldimethyläther	107	32

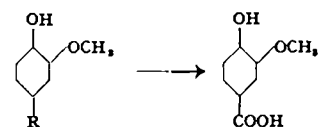
Tabelle 5b
Kondensation von Brenzcatechin, Guajacol und Pyrogalloldimethyläther

Da aus den Pentosen mit Säure in der Wärme bekanntlich Furfurol entsteht, und dieser Stoff mit Säuren im Gegensatz zum Benzaldehyd sehr leicht verharzt, andererseits aber Pentosane in allen Pflanzen vorkommen, wurde zuvor die Selbstkondensation des Furfurols bei 20 und 100° in Betracht gezogen. Ferner wurde die Kondensation dieses Abbauproduktes der pflanzlichen Rohstoffe zugleich mit drei verschiedenen Phenolen unter den in Frage stehenden Bedingungen untersucht, denn es war ja denkbar, daß solche bakelitartigen Kondensationsprodukte dem Säurelignin beigemischt sein könnten. Schließlich enthält die Tabelle auch noch die Ausbeuten an den besonders interessanten Kondensationsprodukten, die ich auf die gleiche Weise durch Einwirkung von Xylose auf Brenzcatechin, Guajacol und Pyrogallol-dimethyläther synthetisierte.

	C	H	OCH ₃
A. Fichtenlignin	63–67	5,4–6,1	14–16
Buchenlignin	62–64	5,8–6,3	19–23
Birkenlignin	61–65	5,5–6,2	19–22
B. Guajacol + Xylose	67,55	5,60	14,24
Dimethylpyrogallol + Xylose ..	63,81	5,38	20,15
Guajacol + Furfurol	65,32	5,52	10,2
Dimethylpyrogallol + Furfurol ..	63,27	5,68	16,1
C. Selbstkondensation von Furfurol .	69,97	4,30	—
Furfurol	64,30	4,00	—

Tabelle 6
Elementarzusammensetzung von Ligninen und Kunstligninen

Tabelle 6 zeigt den analytischen Beweis, daß man auf diesem sehr einfachen Weg die Lignin-Synthese in vitro nachahmen kann. Die Übereinstimmung der Elementarzusammensetzung und des Methoxyl-Gehaltes zwischen diesen Kunstprodukten und einer Reihe sogenannter natürlicher Lignine ist angesichts der amorphen Beschaffenheit, die eine Reinigung der Rohprodukte praktisch unmöglich macht, m. E. ausreichend. Der bekannte Abbau des Lignins zur Vanillinsäure nach Kürschner darf als ein weiterer Beweis gelten. Damit ist also erwiesen, daß die



R = Rest d. Furfurols oder d. Xylose
Abbau der Kunstlignine zur Vanillinsäure (nach Kürschner)

Kondensation von Kohlenhydraten in der para-Stellung zur freien Hydroxyl-Gruppe der Phenole erfolgt. Die Kunstlignine

¹⁴⁾ A. Norman: Biochemistry of Cellulose S. 170–175, London 1937.

¹⁵⁾ Counciler, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 25 [1895]; s. a. E. Fischer, Jennings, ebenda, 27, 1395, 1361 [1894].

stimmen also auch in dieser Hinsicht mit den aus Naturstoffen unter den gleichen Bedingungen gewinnbaren Ligninen überein. Die analytischen Daten sprechen nicht dafür, daß eine Beteiligung des Furfurols an der Kondensation in größerem Ausmaß erfolgt.

Lignin-Gehalt und Untersuchung von Fliederjungtrieben

Es liegt nahe, die beträchtlichen Unstimmigkeiten hinsichtlich des Lignin-Gehaltes, denen man bei fast allen großtechnischen Verfahren der chemischen Holzverarbeitung begegnet, und die wir zwischen den Ergebnissen der Dampfextraktion und Heißwasserkochung einerseits und den analytischen Befunden andererseits aufdeckten, auf grundsätzliche Fehler der Holzanalyse zurückzuführen, in welcher die Lignin-Bestimmung einen sehr wichtigen Platz einnimmt, da sie ihre Grundlage bildet. Wir stellten deshalb die Lignin-Bestimmung erneut auf die Probe, indem wir sie auf ein ganz junges, noch nicht verholztes Pflanzenmaterial anwandten.

Wir bitten, uns nicht den Vorwurf zu machen, daß damit eine zunächst nur für das Holz bestimmte analytische Methode auf noch unverholzte Pflanzenteile übertragen wurde, aber man darf dies, wenn auch mit Einschränkungen u. E. wohl versuchen, weil die Lignin-Bestimmung letzten Endes nichts anderes als eine Verzuckerung unlöslicher Kohlenhydrate ist, bzw. sein sollte. Sie wird nicht nur beim Holz sondern auch bei Zellstoffen aller Art angewandt, ferner beim Getreidestroh, beim Kartoffelkraut, bei Sonnenblumenstengeln, Flachsstäben, Hollundermark u. a. m. Diese Untersuchungsobjekte sind aber in botanischer und chemischer Hinsicht so verschieden, daß der mit Säure nicht verzuckerbare „Lignin“-Anteil von Fall zu Fall ebenso verschieden sein wird. Wendet man zur Lignin-Gehaltsbestimmung noch dazu verschiedene Untersuchungsmethoden an, so kann dies selbst bei ein- und demselben Untersuchungsgegenstand zu grundverschiedenen und daher nur scheinbaren Lignin-Gehalten führen, wie es das folgende Beispiel beweist:

Wir nahmen grüne Triebe von Fliedersträuchern, die nur wenige Tage alt waren und aus einer zwischen den Fingern zu einem schleimigen Brei zerdrückbaren Masse bestanden. Unter dem Mikroskop konnte man darin bereits faserähnliche Gebilde (vorzugsweise Gefäße) erkennen. Wir wählten diese jungen Triebe deshalb, um ein garantiert unverholztes Material zu erhalten, das sich später zu normalem Holz entwickelt. Das Laub und die Blattstiele wurden vorher entfernt.

Die Untersuchung hat zu folgenden merkwürdigen Ergebnissen geführt:

1. Das kaum der Knospe entsprossene pflanzliche Material enthält ebenso wie die verschiedenen Holzarten ebenfalls rund 50% C, 6% H u. 44% O.
2. Durch Behandlung mit konz. kalten Säuren kann es ebenso wie das alte Holz in einen verzuckerbaren und nicht verzuckerbaren Anteil zerlegt werden. Letzterer erinnert mit 60-65% C an das sogenannte Lignin. Die entstandenen Zucker können im Lignin-Filtrat nachgewiesen werden. Also findet auch hier schon die grundsätzlich gleiche Disproportionierung statt.
3. Auch bei der Dampfextraktion verhalten sich die Jungtriebe wie ausgewachsenes Holz. Sie liefern löslich werdende Polysaccharide (46% C, 6,2% H, 47,8% O), die lignin-haltig sind und einen lignin-reicheren unlöslichen Rückstand.
4. Durch Extrahieren mit Methanol erhält man u. a. etwa 3% Mannit.
5. Bei der Kalischmelze entsteht nur sehr wenig – vermutlich nicht mehr als 0,1% – Protocatechusäure.

Besonders interessant und kennzeichnend für den fragwürdigen Wert der Lignin-Bestimmung ist das Ergebnis nach drei verschiedenen Methoden. Die Verfahren nach P. Klason und R. Willstätter ergaben beträchtlich höhere Werte (32,5 bzw. 23,5%) als die in letzter Zeit bevorzugte Methode von Halse (13,9%). Eigentlich sollte aber dieses noch unverholzte Material gänzlich lignin-frei sein! Die Summe Lignin und Zucker liegt unabhängig vom Verzuckerungsverfahren wiederum mit 66-67% auf annähernd gleicher Höhe (vgl. Bild 1).

Mit zunehmendem Alter vermehrt sich, wie schon länger bekannt ist, das Lignin ziemlich schnell, und zwar von 14 auf 24%. Obwohl in den ersten Wochen von einer Verholzung noch nicht gesprochen werden kann, nähert sich der Lignin-Gehalt der jungen Triebe schon beträchtlich dem späteren Lignin-Gehalt des Stammholzes. In der Cambialschicht, die von den wenigen Tagen alten Jungtrieben abgeschält wurde, war er im Durchschnitt fast doppelt so groß als in der Gesamsubstanz.

a) Extraktion der Jungtriebe mit Wasser und Wasserdampf.

Bei der Behandlung der frischen Jungtriebe mit strömendem Wasserdampf von 100° gehen innerhalb 15 Tagen allmählich 71,4% der Trockensubstanz in Lösung, also erheblich mehr als vom Holz. Der ausgelaugte Rückstand hat nach Halse 28,7% Lignin, die einzelnen Fraktionen der Holzlösung ergaben 5,8%. Bezieht man die 28,7% Lignin des Rückstandes auf die gesamte nicht extrahierte Substanz, so erhält man die in der Rubrik „Ligninbilanz“ (Tabelle 7) eingesetzten Werte (8,1%). Die Hauptmenge der wasserlöslich gewordenen Extraktstoffe besteht aus lignin-haltigen Kohlenhydraten und gleicht den aus Hölzern gewinnbaren Fraktionen (II bis V). Beim Eindampfen des Extraktes im Vacuum scheidet sich die aus Lignin bestehende Fraktion I ab, indem sich ein Teil der löslichen Lignin-Kohlenhydrate zersetzt. Reduzierende Substanzen treten erst nach einiger Zeit im Extrakt auf. Er zeigt also gegenüber unseren früher ausführlich beschriebenen Holzextrakten keine wesentlichen Unterschiede, abgesehen von den geringen Mengen fettartiger, wasserunlöslicher, schwerflüchtiger Anteile, die sich auf dem Dampfkondensat abscheiden und hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehen. In der wäßrigen Schicht, die 2,8% Essigsäure enthält, konnte auf colorimetrischem Wege mit Hilfe der Benzanthron-Reaktion etwas Glycerin nachgewiesen werden. Schließlich fanden wir in der Endlauge, die nach dem Ausfällen der wasserlöslichen polymeren Kohlenhydrate mit Methanol, Äthanol und Aceton übrig bleibt, einige Zehntelprozente aromatischer Phenolcarbonsäuren. Aus diesem Gemisch erhielten wir nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser 0,1% analysenreine Protocatechusäure. Vanillinsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Bei zweistündigem Kochen der nicht getrockneten Jungtriebe mit Wasser gehen nur 5% der Trockensubstanz in Lösung, einfache Zuckerarten befinden sich nicht darunter. Mit kaltem

Charakteristik				A. Dampfextraktion (71,4%)		B. Benzol-Extrakt (5%)	
Ernte: Anfang Mai 44				1. Flücht. Säuren, H ₂ O-lösl. meist		Wachse, Fp über 100° 1,0	
Alter: 2—3 Tage				Essigsäure 2,8		Wachse, Fp unter 100° 3,5	
Trockengehalt: 19—22%				2. Flücht. Säuren und Fette H ₂ O			
Asche i. Tr. 7,8%				unlösl. davon Palmitinsr. 0,3			
Analyse: C 49,95 H 6,24 O 43,81				3. Glycerin, unter 0,1		C. Methanol-Extrakt (40%)	
Lignin-Bestimmung				4. Lignin (Prod. I) aus Extraktflsg. beim Eindampfen 3,7		Chlorophyll, Fett und Harz 12,8	
Verfahren	Lign.	Zucker	Summe	5. Kohlehydrate, pentosanfrei aus Extrr. m. C ₂ H ₅ O gefällt 32,6		Polymere Kohlehydrate, ligninhaltig etwa 20	
Halse (H)	13,9	—	—	6. Desgl. pentosanhaltig aus Lauge 5 m. Aceton gefällt 14,8		Mannit, Fp 166° 3,0	
Willstätter (W) ..	23,5	42,4	65,9	7. Aus 6 m. Äther gefällt 1,8		Extraktionen mit	
Klason (K)	32,5	34,8	67,3	8. Aus 6 ätherlöslich z. T. Phenol-carbonsäuren, davon reine Protocatechusr. 0,1		H ₂ O, 100°, auskochen 5,0	
Alter und Lignin-Gehalt (H)						H ₂ O, 20°, 3 Tg. Kugelmühle 17,3	
3 Tage alte Triebe	grün	13,9				Dampf (A) 100°, 15 Tage 71,4	
1 Monat alte Triebe	grün	15,0				Benzol (B) Soxleth 3—5	
2 Monate alte Triebe	grün	19,4				Methanol (C) Soxleth 29—41	
1 Jahr alte Triebe	braun	23,9				Lignin-Bilanz	
Cambialschicht	grün	25,8				In ausgelaugten Trieben 8,12	
Flieder-Holz, etwa 25jähr.		21,8				Aus Extrakt Prod. I (H ₂ O) 3,70	
						Prod. II—V (HCl, 1%, 100°) 2,13	
						Summe des Lignins 13,95	

Tabelle 7
Untersuchung von Fliederjungtrieben, blattfreier Stengel, nicht getrocknet.

Wasser erhält man jedoch durch 3-tägiges Vermahlen in einer Porzellankugelmühle wesentlich mehr, nämlich 17,3% lösliche Stoffe, vermutlich infolge eines durch Mikroorganismen oder Enzyme bewirkten Abbaus wie er bei abgestorbenen Pflanzenstoffen in der Natur meist sehr rasch verläuft.

b) Extraktion der Jungtriebe mit organischen Lösungsmitteln.

Mit Benzol erhält man je nach der Dauer der Extraktion bis zu 5% wachsähnliche Stoffe, die sich durch ihren Sauerstoffgehalt und Schmelzpunkt sowie durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden. Sie sind durch etwas Chlorophyll gelblichgrün gefärbt und lassen sich durch Behandeln mit Tierkohle reinigen.

Durch Extrahieren der ungetrockneten Jungtriebe mit Methanol kann man bis zu 40% lösliche Extraktstoffe gewinnen. Hierbei wirkt fraglos das in den sehr feuchten Trieben enthaltene Wasser mit. Andernfalls wäre der beträchtliche Anteil polymerer durch partielle Hydrolyse wasserlöslich gewordener Kohlenhydrate schwer verständlich. Mit Äthanol erhält man viel weniger Extrakt. Die eingedampften Methanol-Extrakte wurden in Wasser gelöst und vom Unlöslichen (Fett, Harz und Chlorophyll) getrennt. Die wäßrige Lösung wurde wiederum im Vacuum verdampft und der zähflüssige Rückstand mit Eisessig verdünnt. Nach einigen Stunden bildeten sich sternförmig gruppierte Kristallnadeln von Mannit. Aus mehreren Versuchen gewannen wir etwa 30 g schmelzpunktne Substanz, die durch das Hexanitrat und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert wurde. Welche Rolle der Mannit bzw. andere fünf- und sechswertige Alkohole im Wachstum der Pflanze spielen, ist vorerst ungeklärt. Es liegt nahe, diese Alkohole als Reduktionsprodukte der einfachen Zuckerarten aufzufassen. Dann muß entweder elementarer Sauerstoff ausgeatmet werden, oder irgendwelche Oxydationsprodukte der Zucker, etwa Glucon- bzw. Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$ oder Oson $C_6H_{10}O_8$ entstehen. Aus dem syrupartigen Rückstand erhielt man nach Zusatz von etwas Wasser durch Ausfällen mit Äthanol die polymeren Kohlenhydrate, die bei der Säurebehandlung, wie oben erwähnt, einfache Zucker und etwas Lignin lieferten.

c) Kalischmelze der Jungtriebe.

Bei der Kalischmelze der getrockneten Jungtriebe tritt bei 190–200° eine sehr lebhaft Wasserstoff-Entwicklung ein. Je Gramm Substanz entstehen regelmäßig 202–203 cm³ H₂, der anscheinend sehr rein ist. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich kaum Wasserstoff. Die stark schäumenden Schmelzen liefern bis zu 30% Oxalsäure, während bei 170–180° kaum Wasserstoff entwickelt wird und die Ausbeute an Oxalsäure auf 0,2% fällt. Statt dessen herrscht Ameisensäure vor. Die H₂-Entwicklung wird also dadurch hervorgerufen, daß die zunächst gebildete Ameisensäure bei stärkerem Erhitzen mit KOH in Oxalsäure übergeht. Ferner fanden wir etwas Essigsäure, wenig Glykolsäure und wiederum Protokatechusäure, der wir bereits bei der Extraktion begegnet waren. Beide Säuren, die im Gemisch mit vielen anderen noch nicht charakterisierbaren Stoffen vorliegen, wurden zunächst als rohe Bleisalze abgetrennt, und dann soweit angereichert bis sich schließlich nach Eliminierung des Bleis die Protokatechusäure durch Umkrystallisieren aus Wasser in völlig reinem Zustand gewinnen ließ. Die sehr leicht lösliche Glykolsäure wurde aus leichter löslichen Bleisalzen als Syrup gewonnen und über das gut krystallisierte Zinksalz schließlich in analysereiner Form erhalten. Angesichts der verlustreichen Aufarbeitung lassen sich vorerst keine genaueren Angaben über die Ausbeute machen. Die Protokatechusäure wurde schon vor über 50 Jahren in geringer Ausbeute beim Kochen von Zucker oder Zellstoff mit 30%-iger Natronlauge erhalten. Wir können diesen älteren, übrigens wiederholt bestätigten Befund dahin ergänzen, daß es uns gelang, eine kleine Menge Phenolcarbonsäuren, darunter auch Protokatechusäure, aus den Produkten der Kalischmelze von Traubenzucker zu isolieren.

Die grünen Triebe enthalten ferner Eiweißstoffe, die bei der Schmelze ein N-haltiges krystallisierbares, noch nicht näher untersuchtes Abbauprodukt liefern, sowie Phosphorsäure und 7–8% Asche in der Trockensubstanz.

Elementaranalysen	C	H	O
1. A Fliederjungtriebe, atro, aschefrei	49,95	6,24	43,81
B Vergleich: Holzarten Ø	50	6	44
2. Lignine			
A aus Jungtrieben			
a) aus Dampfextrakt (Prod. I)*	58,50	5,35	36,15
(30,25 % red. Substanzen)			
b) aus Methanol-Extrakt (Prod. II)* ... 1)	64,66	5,34	30,00
(HCl, 1 %, 100°)	64,78	5,38	29,84
B Vergleich: Holzlignine	65,60	5,43	28,97
(Buche, Birke, Fichte) Ø	64,2	5,8	30,00
a) aus Dampfextrakt (Prod. I, Ø)*	60	5,5	34,5
b) mit Äthanol gefällt (Prod. II, Ø)*	64	5,5	30,5
(HCl, 1 %, 100°)			
3. Wachse, aus Benzol-Extrakt -			
a) Fp über 100°	76,99	10,72	12,29
b) Fp unter 100°	71,65	9,77	18,58
4. Mannit	gef. 39,33	7,73	52,94
Fp 166°, C ₆ H ₁₄ O ₆	ber. 39,57	7,73	52,70
5. Protocatechusäure	gef. 54,40	3,86	41,74
Fp 199–200°, C ₇ H ₆ O ₄	ber. 54,54	3,90	41,56
6. Palmitinsäure	gef. 75,22	12,48	17,37
Fp 62°, C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ber. 75,00	12,50	17,58
7. Glykolsäure	gef. 22,26	2,83	—
(Zn-Salz) (C ₂ H ₂ O ₄) ₂ · Zn	ber. 22,29	2,81	—

*) Bezeichn. s. Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 857 [1942].

Tabelle 8

Fliederjungtriebe, analytische Daten

Die analytischen Belege dieses Teils unserer Arbeit, der die Untersuchung der Fliederjungtriebe betrifft, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die weitgehende Übereinstimmung der Elementarzusammensetzung mit dem Holz, seinen sogenannten Ligninen und den Erzeugnissen der Dampfbehandlung, den Extrakten, ist zweifellos sehr überraschend.

Völlige Auflösung des Holzes durch oxydative Dampfextraktion

Um der chemischen Natur des bisher stets im Holz angenommenen Lignins oder seiner Vorstufen auf den Grund zu gehen, muß man versuchen, das Holz nicht auf Cellulose, Lignin und Zucker zu verarbeiten, sondern es zunächst einmal völlig löslich zu machen. Die Dampfextraktion hat uns ein neues Mittel in die Hand gegeben, namhafte Anteile pflanzlicher Rohstoffe schon bei 100° in schonender Weise aufzulösen. Sie hat aber auch zugleich gezeigt, daß es für jede Holzart eine obere charakteristische Grenze gibt, die auch durch längeres Auslaugen nicht überschritten werden kann. Wir nahmen ein Oxydationsmittel zu Hilfe, und zwar Wasserstoffsuperoxyd, weil es nach Erfüllung seiner Aufgabe zu Wasser wird und somit nicht weiter stört. Die primären Oxydationsprodukte des Holzes mit H₂O₂ sind noch nicht in

Oxydative Dampfextraktion von Hölzern

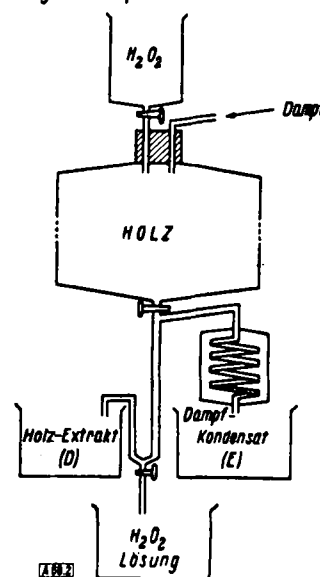


Bild 3

Oxydative Dampfextraktion von Hölzern.

Wasser löslich, sie werden es aber bei anschließendem Auslaugen mit strömendem Dampf von 100°. Man kann sie also auf diese Weise leicht vor einem zu weitgehenden Abbau schützen. Die

Untersuchungen der durch Dampfextraktion in Verbindung mit schonender Oxydation gebildeten Reaktionsprodukte einiger Holzarten konnten durch den Verlust des Odermünder Laboratoriums im Februar 1945 noch nicht zum Abschluß gebracht werden. Wir beschränken uns daher auf die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse.

Arbeitsweise:

Zur Entfernung der Luft werden die Hackspäne 2–3 h mit Dampf von 100° behandelt, dann mit H_2O_2 (10 %) bei 70° bedeckt und 2 h stehen gelassen, wobei die Temperatur auf 40–50° sinkt. Nach Ablassen der H_2O_2 -Lösung, die praktisch frei von gelösten Holzprodukten ist, wird von oben nach unten durch die Holzspäneschicht solange Dampf von 100° geleitet, als das flüssige Kondensat noch merkliche Mengen nicht flüchtiger Extraktstoffe enthält. Dies dauert etwa 8–12 h. Die gleiche Behandlungsfolge – abwechselnd oxydierend und extrahierend – wird bis zur restlosen Auflösung des Holzes fortgesetzt. Das abgelassene H_2O_2 wird solange weiterverwendet, bis es weitgehend aufgebraucht ist, z. B. unter 2%, und dann wieder mit Perhydrol auf 10% aufgefüllt.

Die Holzstückchen werden nach und nach weich und zeigen im Querschnitt eine ständig wachsende Anzahl von Poren und anscheinend unregelmäßigen Kanälen, die unter dem Mikroskop als Löcher erscheinen. Das Volumen der Holzbeschiebung nimmt daher trotz der beträchtlichen Gewichtsverminderung längere Zeit hindurch nicht ab. Eine sichtliche Volumenabnahme erfolgt erst dann, wenn schon $\frac{2}{3}$ – $\frac{3}{4}$ des Holzes aufgelöst ist. Das Holz bekommt eine schwammige, korkartige Beschaffenheit. Beim Trocknen schrumpft es zu einer harten hornartigen Masse zusammen, die in Wasser unter teilweiser Quellung wieder weicher wird.

Geht man von den Erfahrungen der Zellstoffbereitung mit Hilfe oxydativer Aufschlußmethoden aus, so hätte man erwarten müssen, daß zuerst das Lignin der Zerstörung anheimfallen würde. Gleichzeitig hätte die Hydrolyse der Hemicellulosen durch die Dampfbehandlung erfolgen können. Die Cellulose mußte jedoch nach bisheriger Lehre als der allbekannte „von Inkrusten befreite besonders widerstandsfähige Faserrückstand“ im wesentlichen unangegriffen übrig bleiben. Wenn man unter energischeren Bedingungen z. B. mit konz. H_2O_2 , besonders unter Zusatz von etwas Mineralsäure arbeitet, kann die Reaktion tatsächlich einen solchen Verlauf nehmen. Der Holzrück-

Den Verlauf der Auflösung veranschaulicht die graphische Darstellung (Bild 4) am Beispiel des Buchenholzes. Die hauptsächlichsten Ergebnisse des neuen Kombinationsverfahrens sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

1. Das Holz geht bei oxydierender Dampfextraktion viel schneller als ohne H_2O_2 in Lösung.

Versuchsdauer in Tagen:	1	3	8	15	24	35
% gelöste Stoffe mit H_2O_2	18	30	50	67	91	98
% gelöste Stoffe ohne H_2O_2	3	6	13	24	28	28

2. Man kann schließlich 98% also fast alles auflösen. Eine obere Grenze die mit Dampf von 100° allein, also ohne gleichzeitige Oxydationswirkung bei 28% liegt, gibt es nicht mehr.

3. Somit löst sich auch die Cellulose, ebenso wie das Lignin (B) unter diesen Bedingungen vollständig auf. Diese Feststellung ist von entscheidender Bedeutung im Hinblick auf das Verhalten isolierter Cellulose bei gleicher Behandlungsweise.

4. Die Versuchsanordnung nach Bild 3 ermöglicht eine ziemlich weitgehende Trennung der bei 100° mit Dampf flüchtigen Säuren (E), von der im Reaktionsraum gebildeten und flüssig abgeführten Extraktlösung (D). Sie stellt mit 78% löslich gewordenen Stoffen den weitaus größten Teil der Reaktionsprodukte des Holzes dar. Im Hinblick auf eine befriedigende Trennung stellt man beim Extrahieren die Dampfzufuhr so ein, daß sich etwa ein Verhältnis von 1 : 2 Vol. Teilen der Kondensate D und E bildet. Die Addition der Kurvenwerte (D + E) liefert wie zu erwarten war ein fast getreues Spiegelbild der Kurve A.

Die experimentellen Unterlagen des Bildes 4 bilden 12 verschiedene Einzelversuche, die jeweils mit Holzproben von 100–500 g angestellt und nach ½, 1, 3, 4, 8, 10, 12, 16, 18, 24, 30 und 35 Tagen abgebrochen und ausgewertet wurden. Auf diese Weise ergaben sich 3 Tabellenreihen, die den Kurven I–III zu Grunde liegen. Für die Untersuchung des Holzextraktes (D) wurde mehrfach 1,5–2 kg Holz zu 96–98% aufgelöst.

5. Zum Unterschied von den bisher bekannt gewordenen Oxydationsversuchen entsteht bei dem neuen Verfahren fast kein CO_2 . Die Summe der flüchtigen und nichtflüchtigen C-haltigen Reaktionsprodukte einschließlich der 2% nicht gelöster Substanz ergibt an erfaßbaren Stoffen am Ende des Versuchs nach 36 Tagen daher 106% vom eingesetzten Trockengewicht des Holzes.

6. Besonders auffallend ist die Feststellung, daß sich der Lignin-Gehalt (F) des Holzrückstandes (A) während eines großen Teils der Versuchsdauer mit 22–23 % praktisch unverändert auf der ursprünglichen Höhe hält. Erst nachdem 82 % der Holzsubstanz gelöst ist – nach 20 Tagen – wächst er, zunächst allerdings nur langsam, später aber erheblich schneller an. Man darf jedoch nicht außer Betracht lassen, daß von jenem Zeitpunkt an nur noch etwa 5 % und nach 24 bzw. 30 Tagen nurmehr ein kleiner Restbetrag von 3,8 bzw. 1,8 % Lignin nachweisbar ist. (B).

7. Der Methoxyl-Gehalt (G) des Holzrückstandes bleibt während des Auflösungsvorganges mit etwa 5,6–6,0 % bis zum 24. Versuchstag praktisch konstant. Erst wenn die letzten 9% der Holzsubstanz der Auflösung verfallen, vermehrt er sich allmählich bis auf 8,8 %. Man darf wohl annehmen, daß diese letzten Reste des Holzrückstandes durch fortschreitende Kondensationen weitgehend verändert sind, wodurch die Untersuchungsergebnisse von diesem Zeitpunkt an nicht mehr so eindeutig sind wie zuvor. Dies beeinträchtigt jedoch m. E. nicht wesentlich die daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen.

8. Sehr bemerkenswert ist der geringe Verbrauch von aktivem Sauerstoff: er beträgt nur 12 % vom Holzgewicht, einschließlich Verlust durch die unvermeidbare Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds während der langen Versuchsdauer. Man kann das Holz somit auch so behandeln, daß es ohne wesentliche Zerlegung in die bisher angenommenen Bausteine und ohne weitgehende oxydative Zerstörung allmählich ganz in Lösung geht.

Oxydative Dampfextraktion von Buchenholz

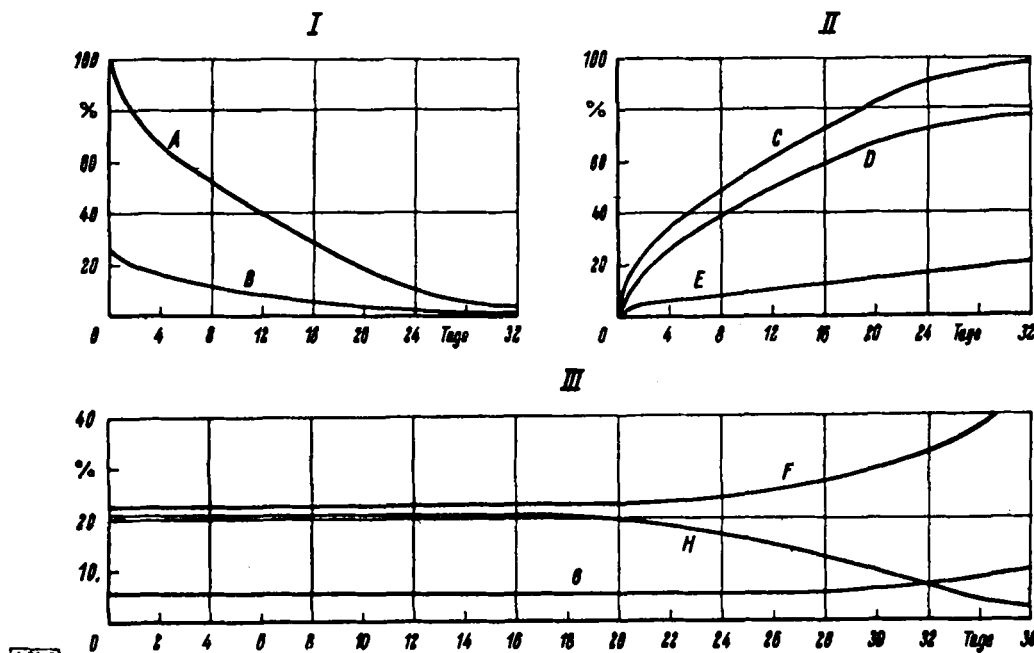


Bild 4

Auflösung von Buchenholz durch oxydative Dampfextraktion. / A Holzrückstand (% vom Holz) / B Lignin in A (% vom Holz) / C Gelöste Substanz (% vom Holz) / D Holzextrakt (% vom Holz) / E Ameisen- und Essigsäure (% vom Holz) / F Lignin im Holzrückstand (% von A) / G Methoxyl im Holzrückstand (% von A) / H Methoxyl im Holzrückstand des Lignin (% von B)

stand wird in diesem Falle weiß und zellstoffähnlich, wie z. B. mit $KClO_3$ und HCl nach Schulz, mit ClO_2 nach E. Schmidt, mit $NaClO_2$ nach dem Verfahren der Madison-Alcaliworks, mit Cl_2 und $NaOH$ nach Pomilio-Cataldi oder De Vains bzw. dem Sulfachlor-Verfahren der Feldmühle A.-G. oder mit HNO_3 nach Kraus bzw. I. G. Wolfen und den bekannten großtechnischen Sulfat- und Natron-Zellstoffverfahren.

Vorerst wurden nur etwa 37% der Oxydationsprodukte etwas genauer untersucht, nämlich diejenigen Teile, die in Äther (5%) bzw. Essigester (32%) löslich sind. Die restlichen 63% wasserlöslicher Substanzen ergeben beim Ausfällen der auf 50% Trockengehalt im Vacuum eingedampften Lösung mit Äthanol bzw. Aceton leicht wasserlösliche polymere Kohlenhydrate (37% v. Holz), die bei der sauren Hydrolyse in guter Ausbeute einfache Zuckerarten liefern. Im Gegensatz zu den entsprechenden Fraktionen der reinen, also nicht oxydativen Dampfextraktion bildet sich bei der Hydrolyse kein unlösliches Lignin. In den restlichen 26% liegen offenbar Gemische von Abbauprodukten der Kohlenhydrate vor, die zumeist aus Säuren bestehen.

Die Aufarbeitung des in Äther- bzw. Essigester löslichen und ebenfalls vorwiegend aus Säuren bestehenden Teils des Holzextraktes geschah mit Hilfe von Barium- bzw. Bleisalzen und Phenylhydrazin-Verbindungen. Die flüchtigen Säuren wurden zuvor durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Die flüchtigen Säuren der Holzlösung bestehen überwiegend aus Ameisensäure, die als solche sowie als Formylphenylhydrazon isoliert wurde. Die Essigsäure tritt hier sehr stark zurück und befindet sich neben wenig Ameisensäure zum größten Teil in dem bei der Dampfextraktion bereits abgetrennten Dampfkondensat E. Die Ausbeute beträgt an Ameisensäure etwa 3,5%, an Essigsäure etwa 18% v. Holz. Den Glykolaldehyd isolierten wir aus dem wäßrigen Holzextrakt D mit essigsaurem Phenylhydrazin als Hydrazon im Gemisch mit Formylphenylhydrazon und dem Hydrazinsalz der Oxalsäure. Die Glykolsäure ließ sich aus dem Ätherextrakt nach Anreicherung mit Barium- und Bleisalzen schließlich als Zinksalz rein gewinnen. Die Ausbeute an Glykolaldehyd bzw. Oxalsäure belief sich jeweils auf weniger als 0,5% vom Holz. Wesentlich größer war die Ausbeute an Bernsteinsäure, die nach wiederholter Reinigung noch 1,5–1,8% vom Holz ausmachte. Sie krystallisierte zum Teil aus der mit Lösungsmitteln extrahierten konz. Holzlösung, ferner aus dem Essigesterextrakt und dem wasserlöslichen Teil des Ätherextraktes nach Anreicherung über das Barium-Salz aus. In den von Kohlenhydraten befreiten Salzgemischen fanden wir neben erheblichen Mengen von Säuren der Zuckerreihe als deren weiteres leicht faßbares Abbauprodukt die Traubensäure, die durch Racemisierung der optisch aktiven Weinsäure entsteht. Die Ausbeute an reiner Traubensäure betrug rd. 2% vom Holz. Da sich alle Ausbeutezahlen nur auf weitgehend gereinigte Substanzen beziehen, kann es sich angesichts der langwierigen und verlustreichen Aufarbeitung nur um Minimalwerte handeln. Aus den leichter löslichen Barium- und Bleisalzen erhielten wir Gemische weiterer Säuren, deren Schmelzpunkte zwischen 150 und 200° liegen. Ihre Trennung mußte bedauerlicherweise unterbleiben.

	Formel	Kp. od. Fp.		C	H
Ameisensäure	CH_3O_2	100°	—	—	—
Formylphenylhydrazon	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$	145°	—	—	—
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	111°	—	—	—
Glykolaldehyd-phenylhydrazon	$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2$	128°	gef. 63,88 ber. 64,00	6,84 6,67	
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	186° (zers.)	gef. 26,88 ber. 26,66	2,70 2,22	
Phenylhydrazinoxalat	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$	175° 185° (zers.)	gef. 55,20 ber. 54,90	6,26 5,89	
Bernsteinsäure	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	185°	gef. 40,75 ber. 40,68	5,13 5,08	
Traubensäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	204°	gef. 32,25 ber. 32,01	4,05 4,03	
Protocatechusäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$	196°	gef. 54,40 ber. 54,04	3,86 3,90	
Vanillinsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	207°	gef. 57,04 ber. 57,14	4,93 4,76	

Tabelle 9
Oxydative Dampfextraktion des Buchenholzes.
Vorläufige Ergebnisse. Analytische Daten.

In den letzten Anteilen des Äther-Extraktes konnten nach mehrfachen Reinigungsoperationen einige Zehntelgramme Pro-

tocatechusäure (Fp 196°) und Vanillinsäure (Fp 207°) in analysenreiner Form gewonnen werden, nachdem die Färbungen mit FeCl_3 schon vorher auf ihre Anwesenheit hindeuteten. Die Ausbeute an diesen für das Lignin als charakteristisch geltenden Abbauprodukten war jedoch außerordentlich gering im Vergleich zum verarbeiteten Holz (1,5 kg).

Oxydative Dampfextraktion von Cellulose und Zellstoffen

Nachdem sich das Holz so leicht und mit auffällig geringem Sauerstoff-Verbrauch in Lösung bringen ließ, versuchten wir in gleicher Weise Cellulose zu lösen. Zuvor hatten wir uns jedoch davon überzeugt, daß Wasserdampf von 100° allein, also ohne H_2O_2 , auf weitgehend gereinigten Holzzellstoff (α -Fibre, α -Cellulose-Gehalt etwa 99%) ohne sichtbare Einwirkung ist.

Da wir aber andererseits bei gleichzeitiger Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Dampf sahen, daß die Reaktion sich auf die gesamte Holzsubstanz erstreckt und somit auch auf die Cellulose übergreift, so mußten wir erwarten, daß die aus dem Holz isolierte reine Cellulose unter den gleichen Bedingungen (H_2O_2 + Dampf) ebenso leicht in Lösung gehen würde. Diese Erwartung hat sich aber eigenartigerweise nicht erfüllt. Die isolierte Cellulose geht nicht mehr in Lösung.

Wir konnten selbst bei 60 Tage andauernder abwechselnder Behandlung von Edzellstoff mit 10%-iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung bei 60–70° und jeweils anschließender Dampfextraktion praktisch so gut wie nichts in Lösung bringen. Die minimale Gewichtsabnahme von 3% ist vermutlich auf Verluste

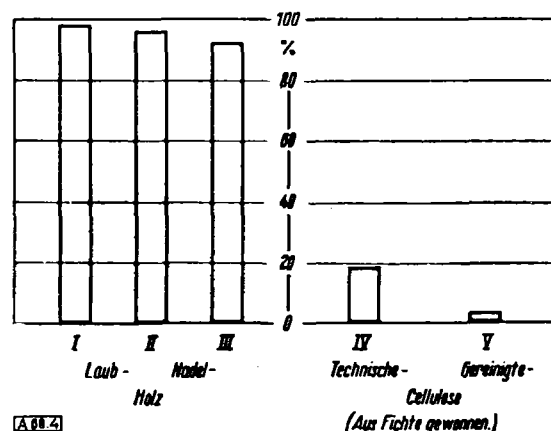


Bild 5

Holz und isolierte Cellulose. / Bei oxydativer Dampfextraktion löslich werdende Anteile, %: I Birkenholz 98% / II Buchenholz 96% / III Fichtenholz 92% / IV Zellstoff (87–88% -Cell.-Geh.) 18% / V Edzellstoff (99% -Cell.-Geh.) 3%.

an Faserbruchstücken und fremden Beimengungen zurückzuführen, die bei der sogenannten α -Cellulose-Bestimmung nicht erfaßt werden.

Ungebleichter gewöhnlicher Druckpapierzellstoff (α -Cellulose-Gehalt etwa 88%) verliert bei der kombinierten Behandlung 18% an Gewicht. Dieser Verlust geht zweifellos zu Lasten nicht-celluloseartiger Beimengungen. Der Rückstand ist eine weiße gereinigte Cellulose, jedoch von geringer Viscosität.

Die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber verholzten Pflanzenfasern unterscheidet sich wesentlich von der Oxydationswirkung der Diazoverbindungen. Bei jenen älteren Versuchen war beobachtet worden, daß sowohl verholzte als auch unverholzte Faserstoffe, also Cellulose ebenso wie Holz, in ähnlicher Weise wie Traubenzucker zu ein- und zweibasischen Säuren der Zuckerreihe bzw. zu Glukoson oxydiert werden. Die Diazokörper wurden hierbei je nach dem pH -Wert der Lösung entweder bis zum primären Amin reduziert oder ganz, bzw. teilweise entamidiert oder in N-freie Di- und Triphenyl-Verbindungen verwandelt¹⁴⁾.

Die Gegenüberstellung des Bildes 5 zeigt nochmals anschaulich den grundsätzlichen Unterschied, wie er sich bei der Behandlung von Holz und Zellstoff nach dem neuen Kombinationsverfahren ergibt. Es ist u. E. ein Ergebnis von grundsätzlicher

¹⁴⁾ F. Schütz u. P. Sarten, Cellulosechem. 21, 35 [1943].

Bedeutung, daß sich die isolierte Cellulose gegenüber dem kombinierten Verfahren ganz anders verhält, als die im Holz angenommene Form. Sie ist also im unbehandelten Holz in der Gestalt, wie wir sie bis jetzt kennen offenbar ebenso wenig enthalten wie das Lignin.

Beim Verestern, Veräthern und Auflösen verhält sich das Holz wie ein chemisch einheitliches ziemlich stabiles Gebilde und nicht etwa so, wie man es von einer lockeren Verbindung oder gar einem mechanischen Gemenge von Cellulose, Hemicellulose und Lignin erwarten sollte. Erst bei energischen Eingriffen liefert es Cellulose, Lignin und eine Reihe einfacher Zucker oder höher polymerer Kohlenhydrate, die man als „Hemicellulosen“ bezeichnet. Es steht fest, daß weder das Lignin noch die sogenannten Hemicellulosen im Holz von Natur aus in der Form und Menge vorgebildet sind, wie man auf Grund der verschiedenen Aufschlußverfahren oder der Holzanalyse annimmt. Die Cellulose, die offenbar das Gerüst der Holzfaser bildet, steht schon im Jugendstadium der Pflanze mit anderen Hexosanen und Pentosanen in chemischer Bindung. Wahrscheinlich sind auch aromatische phenolartige Substanzen am Bau der Holzfaser beteiligt, wenn auch diese Annahme noch nicht mit Sicherheit bewiesen ist. Da die gegebenenfalls freiwerdenden Phenole sich bei der üblichen nichtoxydativen Aufarbeitung des Holzes mit einem mehr oder minder großen Anteil der „Nichtcellulose“ zu lignin-artigen Reaktionsprodukten kondensieren werden, besteht in Anbetracht des großen Kohlenhydrat-Überschusses wenig Aussicht, diese Aromaten in unverändertem Zustand erfassen zu können. Ihr Anteil am Gesamtholz ist aber zweifellos erheblich kleiner, als man bisher aus dem irrtümlich angenommenen Lignin-Gehalt schloß.

Das Lignin und die Kohlenhydrate, die bisher als natürliche Bausteine des Holzes galten, gehen nach unserer Auffassung erst durch nachträgliche chemische Umwandlungen aus der Holzfaser hervor. Diese Umwandlungen bestehen wahrscheinlich in wiederholter Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser, Molekel-Verkleinerungen und wiederaufbauenden Kondensationsvorgängen. Der Weg vom Holz zur Cellulose führt unter Erhaltung der Faserstruktur über mehrere Zwischenstufen, von denen einige erfaßt und näher untersucht werden konnten. Die Zwischenprodukte der Holzerlegung liegen in analytischer Hinsicht teils auf dem Weg vom Holz zu den sauerstoff-reicheren Kohlenhydraten und teils auf dem Weg vom Holz zu den sauerstoff-ärmeren Ligninen. Je nach den Bedingungen kann aber die Disproportionierung des Holzes, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, mit verschiedenem Ergebnis verlaufen, weil sich ein mehr oder minder großer Anteil der Kohlenhydrate an der Lignin-Kondensation zu beteiligen vermag. Dies führt in Verbindung mit nachträglicher Wasserabspaltung und weiteren Veränderungen zu der stark schwankenden Elementarzusammensetzung der Lignine, deren C-Gehalt in extremen Fällen zwischen 60 und 67% liegt und erklärt gleichzeitig die offensichtlich so sehr einander widersprechenden Lignin-Gehalte denen man bei verschiedener Aufarbeitung des gleichen Holzes begegnet. Das bisher konventionell-analytisch festgelegte Lignin-Kohlenhydratverhältnis stellt somit lediglich einen Sonderfall einer bestimmten Aufarbeitungsmethode dar und muß daher in der Praxis unter anderen Versuchsbedingungen auch zu anderen qualitativen und quantitativen Verhältnissen führen. Diese Möglichkeit sieht aber die bisherige Theorie nicht voraus.

Die Disproportionierung des Holzes in sauerstoff-reichere und sauerstoff-ärmere Stoffe zeigt auch die Sulfitzellstoffablaugung, die nach *Strehlenert*¹⁷⁾ bei pH 3–4 und 180° in elementaren Schwefel und nahezu unlösliche C-reiche organische Substanz zerfällt. Viele Eigenschaften des Holzes, die bisher als überraschend galten, weil sie unter den Voraussetzungen einer überholten Holztheorie nicht zu erwarten waren, sind durch diese Auffassung etwas leichter verständlich geworden. Auf einige Beispiele dieser Art möchte ich zum Abschluß kurz eingehen.

Die Industrie der Kunststoffe und der Nitrocellulose, die im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht hat, verarbeitet bekanntlich beträchtliche Mengen von Holz und Zellstoff. Die Gewinnung von Kunststoffen durch unmittelbares Verschweißen von Holz, also ohne Zuhilfenahme irgendwelcher

Bindemittel, wurde durch das amerikanische *Masonit*-Verfahren¹⁸⁾ bekannt.

Zerkleinertes Holz wird in einer Hochdruckkammer 10 bis 20 sec lang mit Sattedampf von 25 bis 30 Atü, also von mehr als 220°, behandelt und unmittelbar darauf durch Öffnen eines Schiebertentils entspannt. Das herausgeschleuderte Holz zerfasert explosionsartig zu einer äußerlich dem Holzschliff gleichenden Stoffmasse. Auf einer Entwässerungsmaschine nach Art der bekannten Papier- bzw. Pappemaschinen formt man daraus endlose Faserstoffbahnen, die in vielen Schichten übereinander liegend mit etwa 5 % Feuchtigkeitsgehalt 1 bis 2 h lang bei 170 bis 180° heiß gepreßt werden. Der neue dunkelfarbige Kunststoff kommt dann fertig aus der Presse heraus. Er ist sehr vielseitig verwendbar und ähnelt in mancher Hinsicht dem allbekannten Bakelit.

Da jeder Fachmann davon überzeugt war, daß das im Holz angenommene Lignin die Verkittung der Faser bewirkt, lag es nahe, das bei uns im Gegensatz zu den USA in großen Mengen als Abfall der Holzzuckeranlagen zur Verfügung stehende Lignin zur weiteren Verbesserung der *Masonit*-Preßmasse in deutschen Fabriken heranzuziehen. Das nach den Verfahren von *Scholler-Paal* oder *Bergius* abfallende Lignin verhielt sich aber etwa ebenso ungünstig, wie der Zusatz anderer indifferenten Füllstoffe. Schon vor Jahren konnten wir die Gründe dieses völlig unerwarteten Mißerfolges darlegen. Wir hatten erkannt, daß die zur Ligninkondensation befähigten Holzbestandteile unter dem Einfluß des Wassers und der Wärme vor der eigentlichen Lignin-Bildung eine Reihe von anfangs noch thermoplastischen C-ärmeren Zwischenstufen durchlaufen, ähnlich wie die Bakelite. Dieser Vorgang ist aber leider nicht umkehrbar, und deshalb nützt auch der nachträgliche, als Bindemittel gedachte Lignin-Zusatz zur Faserpreßmasse nicht das Geringste.

Da das neue Zerfaserungsverfahren viel weniger Energie als die alte Holzschleiferei braucht, wurde es in Schweden unter dem Namen *Asplundfaser* als Ersatz für Holzschliff für die Papier- und Pappenherstellung empfohlen. Die *Asplundfaser* hat sich aber für die Papiererzeugung in der Praxis ebensowenig bewährt, wie für die Zellstoffkochung. Während die Praktiker und Wissenschaftler unseres Fachgebietes die für sie unerwarteten Mißerfolge vorzugsweise auf mechanische Ursachen, z. B. Zertrümmerung der Faser usw. zurückführen, handelt es sich hier vielmehr im wesentlichen um dieselben chemischen Vorgänge, die wir bei der Behandlung verholzter Faserstoffe mit Wasserdampf bei bedeutend tieferen Temperaturen beobachteten. Beim gewaltsamen Zerspanen weit oberhalb 200° wird nicht nur der chemische Bau der Holzsubstanz, sondern zu allererst das kolloidchemische Verhalten der Faser gründlich verändert. Die Quellfähigkeit, welche die Voraussetzung für die Ausbildung einer ohne fremde Hilfe von selber klebenden Faseroberfläche bildet, ist sehr stark verringert. Wahrscheinlich wird auch die erstaunlich hohe Festigkeit der natürlichen Holzfaser sehr unter der hohen Temperatur gelitten haben.

Auf dem Gebiet der Holznitrierung hat die alte Theorie noch viel mehr versagt. Holznitrate, der Ersatz der Nitrocellulose, werden grundsätzlich in gleicher Weise hergestellt, wie die Cellulosenitrate. Sie wurden als Sprengstoffe im letzten Kriege von deutscher Seite für die verschiedensten Zwecke mit gutem Erfolg erprobt und sind im gelösten Zustand zur Herstellung von Klebstoffen anstelle der alten Nitrocelluloselacke durchaus brauchbar. Sie sind im Gegensatz zur rohen Nitrocellulose auffällig stabil. Der maximale N-Gehalt beträgt etwa 12,7–13% und steht in dieser Hinsicht der Nitrocellulose mit 13–13,4% N kaum nach. Der Stickstoff ist ausschließlich esterartig gebunden. Aromatische Nitro-Verbindungen sind nicht vorhanden. In rohstofflicher und wirtschaftlicher Hinsicht ist die unmittelbare Nitrierung des Holzes der Gewinnung von Nitrocellulose über den Umweg der Zellstoffkochung und Bleiche weit überlegen. Aus 100 Teilen Holz erhält man ungefähr 48 Teile ungebleichten Sulfitzellstoff bzw. 45 Teile Bleichstoff und daraus 74 Teile Nitrocellulose. Die direkte Holznitrierung liefert jedoch 135–145 Teile Nitrat, also etwa 90% mehr. Da aber weder das *Freudenbergsche* Lignin-Gerüst noch die von *Jayme* vermuteten Modifikationen desselben zusammen mit dem alsdann noch verbleibenden Kohlenhydrat-Rest so viele durch HNO₃ veresterbare freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen als dieser Nitrat-Ausbeute

¹⁷⁾ *Strehlenert*, Svensk. Kem. Tidskr. 25, 28 [1913].

¹⁸⁾ *Masonite-Process*, Amer. Pat. Nr. 2080077/78 [1937].

entspricht, so kann z. B. das Fichtenholz unmöglich 28% Lignin enthalten. Der Anteil an Kohlenhydraten scheint also in diesem Falle erheblich mehr als 72% zu betragen. Die Blockierung der reaktionsfähigen Gruppen des Holzes durch Veresterung vollzieht sich also viel schneller, als die Disproportionierung in Cellulose und Lignin, die bei 20–30° nur sehr langsam erfolgt. Damit sind die bis in die neueste Zeit so hartnäckig verteidigten älteren Anschauungen von der chemischen Natur des Holzes auch von dieser Seite widerlegt.

Der große Holzzuckerverlust bei der Sulfitkochen des Fichtenholzes hängt z. Teil ebenfalls mit der Kondensation der Zucker unter Bildung beträchtlicher Mengen weiterer lignin-artiger Produkte zusammen. Die Säure, die hohe Temperatur und lange Kochzeit begünstigen die Lignin-Kondensation sehr. Wenn der bisher als Hemicellulose bezeichnete Teil des Holzes bei technischen Prozessen ohne Kondensation quantitativ verzuckerbar wäre, so müßte man z. B. auf Grund der gelösten gärfähigen Hexosen etwa 210 l Sprit je Tonne Fichtensulfit-Zellstoff gewinnen können, während man in der Praxis bis jetzt selten mehr als 60–75 l erhält. Ebenso leidet die technische

Holzverzuckerung unter solchen bisher nicht erkannten nachträglichen Kondensationsvorgängen, die bei der chemischen Aufarbeitung des Holzes unter dem Einfluß von Wasser, Säure und Laugen besonders in der Wärme neben den bereits bekannten Vorgängen der Zuckerzersetzung überhand nehmen. Kürzlich wurden von amerikanischer Seite einige Daten über die Regensburger Holzzuckeranlage veröffentlicht¹⁹⁾. Auch in diesem Falle erreicht die Zuckerausbeute kaum 60% der Theorie.

Der rationelle Weg, den die künftige Holzchemie zu gehen hätte, ist damit vorgezeichnet. Die Aufgabe besteht darin, daß man die zur Lignin-Kondensation befähigten Gruppen der Holzmolekeln noch weiter erforscht und sie sodann, vielleicht schon vor der chemischen Verarbeitung des Holzes unschädlich macht, etwa durch Blockieren wie z. B. bei der Nitrierung oder durch vorherige Entfernung.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Frl. *Annelise Grauert* für die sorgfältige Ausführung der vielen analytischen Untersuchungen zu danken.

Eingeg. am 27. Mai 1947.

[A 68].

¹⁹⁾ Diese Ztschr. B, 59, 22 [1947] (Anm. b. d. Korrr).

Diskussionsbemerkung zum Vortrag des Herrn Fr. Schütz*)

Von K. FREUDENBERG, Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

Es ist zweckmäßig, auf einige Tatsachen der Ligninchemie hinzuweisen.

Morphologisches und Physikalisches.

Das Lignin der Fichte befindet sich vorwiegend in der Mittellamelle. *A. J. Bailey*¹⁾ konnte mit Hilfe des Mikromanipulators aus der Mittellamelle der Douglas-Fichte Präparate isolieren, die 71% Lignin enthielten. Inzwischen hat *P. W. Lange*²⁾ seine weiter unten besprochenen Versuche weitergeführt und mit Hilfe der Mikro-ultraviolett-Spektrographie an Fichtenholzschnitten festgestellt, daß in der Mittellamelle des Fichtenholzes 70% Lignin enthalten sind. In der hauptsächlich aus Cellulose bestehenden Sekundärschicht ist weit weniger Lignin vorhanden; der Gehalt an Lignin nimmt gegen das Lumen hin ab. Im Laubholz ist das Lignin noch mehr in der Mittellamelle angehäuft.

Die Cellulose ist im Holz als solche vorgebildet. Das Holz zeigt die Röntgeninterferenzen der Cellulose. Im Inneren der kristallinen Bereiche der Cellulose ist kein Platz für die Einlagerung fremder Stoffe vorhanden. Das Lignin ist im Holz mit demselben Brechungsindex vorhanden, den das als Phenol-Derivat erkannte Cuproxamlignin besitzt³⁾. Im Quarzmikroskop gibt sich das Lignin im Holze spektrographisch als aromatische Substanz zu erkennen und zwar in der Menge (rund 27%), die dem Lignin-Gehalt des Holzes entspricht⁴⁾. Die Ultraviolett-Absorption der mit heißem Wasser aus Buchenholz hergestellten Auszüge ist dieselbe wie die des Buchenlignins⁵⁾.

Chemische Aufteilung der Holzbestandteile.

Die Cellulose ist ziemlich rein isolierbar, aber in geschrumpftem Zustande mit stark verminderter innerer Oberfläche. Daraus kann das verschiedenartige Verhalten isolierter und im Holzverbände ruhender Cellulose gegenüber Wasserstoffperoxyd erklärt werden⁶⁾. Cellulose und Hemicellulose werden nach *E. Schmidt* mit Chlordioxyd in unverändertem oder nahezu unverändertem Zustand isoliert. Aus der Differenz des Kohlenstoff-Gehaltes dieser Polysaccharide und dem des Holzes läßt sich der C-Gehalt des Lignins berechnen. Er stimmt mit dem des isolierten Lignins überein⁷⁾. Die mit heißem Wasser hergestellten Auszüge des

Buchenholzes lassen sich mit Bleiacetat oder besser mit Aceton in kohlenstoff-ärmere (polysaccharid-reiche) und kohlenstoff-reichere (ligninreiche) Fraktionen zerlegen⁸⁾. Mit den Fermenten der Weinbergschnecke läßt sich aus gewissen Holzsorten und Holzpräparaten ein Teil der Kohlenhydrate in Lösung bringen. Es hinterbleiben Präparate, in denen das Lignin erheblich angereichert ist (*K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*). Nach *K. Wiechert*⁹⁾ kann durch Fluorwasserstoff bei –65° der Polysaccharid-Anteil des Fichten- und Buchenholzes in Lösung gebracht werden. Es hinterbleibt der Lignin-Anteil in der üblichen Zusammensetzung.

Weitere chemische Feststellungen.

In mehr oder weniger veränderter Form läßt sich der Lignin-Anteil des Holzes unter Bedingungen abtrennen, unter denen eine sekundäre Bildung durch Humifizierung von Holzbestandteilen nicht nachweisbar ist. Außer dem erwähnten Flußsäure-Lignin ist das Cuproxamlignin zu nennen, an dem die wichtigeren Lignin-Untersuchungen der letzten Jahrzehnte ausgeführt oder überprüft worden sind. Zu erwähnen ist die Abtrennung veränderten Lignins aus dem Holze mit basischen Mitteln wie Kalium in flüssigem Ammoniak¹⁰⁾, Kaliumhypobromit¹¹⁾ und mit Schwefelwasserstoff in Pyridin und Wasser bei 100°¹²⁾. Gewöhnliche Ligninsulfonsäure und bei 70° hergestellte¹³⁾ hat, von den Sulfogruppen abgesehen, dieselbe Zusammensetzung wie vorsichtig isoliertes Lignin. Das Absorptionsspektrum der Ligninsulfonsäure stimmt nach *G. Aulin-Erdtmann* mit dem des Lignins im Holze überein¹⁴⁾. Isoliertes Lignin, Ligninsulfonsäure und Lignin im Holze liefern fast die gleiche Ausbeute an Vanillin (über 20% bei der Fichte, über 30% Vanillin und Syringaaldehyd bei Laubhölzern).

Es ließen sich noch weitere Argumente dafür anführen, daß das Lignin im Holze, und zwar als aromatische Substanz, vorgebildet ist.

Mit den „Kunstligninen“ und anderen mit starken Säuren herstellbaren Kondensaten hat das Lignin nichts zu tun. Daß derartige Produkte jedoch der Lignin-Bestimmung nach *Klason* (mit starker Schwefelsäure) eine Grenze setzen, ist bekannt.

Eingeg. am 7. Mai 1948.

[A 117].

*) Vgl. Bonner Chemiker-Tagung am 8. Okt. 1947, diese Ztschr. 60, 63 [1948]; einige Zitate sind neueren Datums.

¹⁾ *A. J. Bailey*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 52, 389 [1936].

²⁾ *P. W. Lange*, Svensk Papperstidn. 1945, 241.

³⁾ *K. Freudenberg*, H. Zocher u. W. Dürr, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1814 [1929].

⁴⁾ *P. W. Lange*, Svensk Pappers Tidning 1944, 262.

⁵⁾ *K. Freudenberg*, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie 22, 117 [1944].

⁶⁾ *G. Jayme*, Diskussionsbemerkung in Darmstadt 5. Aug. 1947.

⁷⁾ *K. Freudenberg*, Cellulosechemie 21, 95 [1943].

⁸⁾ *K. Wiechert*, Papierfabrikant 37, 325, 339 [1939].

⁹⁾ *K. Freudenberg*, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1879 [1941].

¹⁰⁾ *Br. Holmberg*, ebenda 75, 1760 [1942].

¹¹⁾ *T. Enkvist*, Vortrag Stockholm 11. März 1948.

¹²⁾ *K. Freudenberg*, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie 22, 97 [1944].

¹³⁾ *G. Aulin-Erdtmann*, Svensk Papperstidn. Hägglund - Festschrift 1947.