

**306. R. S. Hilpert und E. Littmann: Über die Verharzung der Zucker durch Säuren und ihre Beziehung zur Lignin-Bestimmung.**

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. August 1934.)

Unter „Lignin“ versteht man ursprünglich den Bestandteil der Pflanzen, der bei der Verholzung auftritt und durch seine Anwesenheit verholzte und nicht-verholzte Teile unterscheiden läßt. In chemischer Beziehung ist Lignin dadurch charakterisiert, daß es nicht wie die Kohlehydrate durch Hydrolyse in lösliche Produkte übergeführt werden kann und bei der Behandlung von pflanzlichen Stoffen mit starken Säuren zurückbleibt. Sind die Wachse vorher entfernt, ist der Lignin-Gehalt gleich dem Rückstand. Zur Hydrolyse benutzt man nach der Vorschrift von König und Rump<sup>1)</sup> 72-proz. Schwefelsäure oder nach Willstätter und Zechmeister<sup>2)</sup> wäßrige Salzsäure mit 42 % HCl. Außerdem sind verschiedene Variationen vorgeschlagen worden, welche am Prinzip der Methode nichts ändern. Die nach beiden Verfahren untersuchten Substanzen weichen im allgemeinen nicht weit voneinander ab. Die Voraussetzung für die Richtigkeit der erhaltenen Zahlenwerte beruht aber allein darauf, daß die Zucker selbst mit den angewandten Agenzien nicht unter Bildung unlöslicher Stoffe reagieren. Wir haben nun gefunden, daß diese Voraussetzung nicht zutrifft. Dunkelfärbungen und Abscheidungen der Zucker mit Säuren sind schon oft beobachtet worden, aber man hat ihnen im allgemeinen keinen Wert beigelegt und die unerwünschten schwarzen Flocken aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Unter der Bezeichnung „Humin-säuren“ sind sie sogar mehrfach chemisch bearbeitet worden, ohne daß man die Beziehungen zum Lignin erwähnt hat.

Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß hier keineswegs eine unkontrollierbare Zersetzung stattfindet, sondern daß in gleichen Zeiten aus den Zuckern immer wieder dieselben Mengen an schwarzen Körpern gebildet werden. Dabei verhalten sich die Zucker in charakteristischer Weise verschieden: In der Reihe der Hexosen ist die Galaktose am wenigsten empfindlich. Auch Glucose und Mannose geben zwar gelb gefärbte Lösungen, sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salzsäure, aber die Fällungen sind nur gering, etwa 0.9 % von der angewandten Substanz. Sehr empfindlich gegen Säuren ist dagegen die Fructose. Sie färbt sich momentan braun und scheidet auch aus verd. Lösungen nach kurzer Zeit Niederschläge ab, die nach der für Lignin-Bestimmungen vorgeschriebenen Behandlung eine konstante Menge ergeben, nämlich 25 % von der angewandten Fructose. Am raschesten ist der Verlauf mit Schwefelsäure, die schon nach 48 Stdn. zum Endwert führt, etwas langsamer mit Salzsäure.

Die entsprechende Menge erhält man auch aus Polyosen, die Fructose enthalten. Führt man die normale Lignin-Bestimmung z. B. mit Rohrzucker und Schwefelsäure aus, so findet man 13—14 % „Lignin“, entsprechend dem Fructose-Gehalt des Rohrzuckers, während Inulin als Polyfructose den vollen Wert von 25 % ergibt.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß irgendeine Lignin-Bestimmung, welche auf der Total-hydrolyse durch Säuren beruht, zu falschen Ergebnissen führen muß, wenn die zu hydrolysierenden Kohlehydrate Fructose enthalten. Ebenso

<sup>1)</sup> Siehe: Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in d. Zellstoff- u. Papier-Industrie, Berlin 1931, S. 123. <sup>2)</sup> B. 46, 2401 [1913].

ist es schwierig oder unmöglich, Fructose in resistenteren Polyosen durch Hydrolyse mit Säuren freizumachen und festzustellen.

Nach der Elementaranalyse besitzt das Fructose-Lignin einen geringeren Wasserstoff-Gehalt als die aus Pflanzen hergestellten Lignine. Trotzdem fällt seine Zusammensetzung so in den Rahmen der für Lignin angegebenen Analysenzahlen, daß seine Anwesenheit durch Elementaranalyse nicht festgestellt werden kann. Ein wesentlicher Unterschied ist natürlich der Methoxylgehalt, der bei den aus Holz isolierten Ligninen etwa 15 %  $\text{OCH}_3$  beträgt und sich durch Methylierung bis auf etwa 28 % steigern läßt. Auch das Fructose-Lignin läßt sich methylieren und nimmt dabei die braune Farbe der Salzsäure-Lignine an. Wir haben die Methylierung bis auf etwa 12 % Methoxyl durchgeführt. Also auch in dieser Beziehung ist das Fructose-Lignin den aus Pflanzenteilen hergestellten Ligninen so ähnlich, daß seine Gegenwart durch besondere Kennzeichen in Gemischen mit wahren Ligninen nicht festgestellt werden kann.

Die Pentosen unterscheiden sich von den Hexosen dadurch, daß hier auch die Aldosen sehr empfindlich sind. Wir haben hier nur die Xylose und Arabinose untersucht. Xylose gibt mit 72-proz. Schwefelsäure nach 48 Stdn. ein „Lignin“ mit einer Ausbeute von 36 %, das sich vom Fructose-Lignin durch seine völlige Unlöslichkeit in Alkalien und den großen Widerstand unterscheidet, den es der Methylierung entgegenseetzt. Dagegen fällt es in seiner Zusammensetzung vollständig in die Reihe der Lignine. Dasselbe gilt für die Arabinose<sup>3)</sup>. Sind also solche Pentosen vorhanden, so gehen sie zweifellos in den Lignin-Niederschlag mit über und müssen seine Eigenschaften und Menge entsprechend beeinflussen. Die äußere Ähnlichkeit der Zucker-Verharzung mit der Lignin-Bildung aus Holz, Stroh usw. ist sehr groß; man kann sich schwer des Eindrucks erwehren, daß diese Reaktion bei der heutigen Lignin-Bestimmung wesentlich mitwirkt.

Die Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure auf Zucker ist langsamer und führt zu geringeren Niederschlags-Mengen als die der Schwefelsäure. Die mit ihr aus Holz erhaltenen Produkte müssen daher dem eigentlichen Lignin näher stehen. Bestimmte Schlüsse, daß die Salzsäure-Lignine von verharzten Kohlehydraten frei seien, lassen sich daraus aber nicht ziehen. Auf der einen Seite besteht sehr wohl die Möglichkeit, daß die in einem unlöslichen Polysaccharid gebundenen Zucker sich in diesem Zustand oder nach der Abspaltung innerhalb eines porösen Körpers anders verhalten als in der verd. Lösung, in der die oben beschriebenen Fällungen erhalten worden sind. Daß dies sogar bei löslichen Disacchariden der Fall sein kann, zeigt z. B. der zu hohe Wert des „Salzsäure-Lignins“ aus Rohrzucker. Andererseits kann man sehr wohl annehmen, daß außer Fructose und den untersuchten Pentosen in den Pflanzen noch andere, sehr empfindliche Zucker vorhanden sind, die eben wegen dieser Eigenschaft noch nicht isoliert werden konnten. Weder saure, noch alkalische Hydrolyse kann hier zum Ziel führen. Daß trotz der verschiedenen Einwirkung auf Zucker die Lignin-Bestimmungen mit Schwefelsäure und Salzsäure nur wenig voneinander differieren, liegt daran, daß mit der erstenen Säure die Verharzung stärker ist, mit der letzteren bei kurzer

<sup>3)</sup> Arabinose-Lignin zeigt mit 61.0 % C und 4.5 % H die gleiche Zusammensetzung wie ein von Fischer u. Schrader analysiertes Fichtenholz-Lignin mit 60.6 % C und 4.5 % H.

Einwirkung die Hydrolyse noch nicht vollständig ist<sup>4)</sup>). So erklären sich zwanglos manche in der Literatur verzeichnete Beobachtungen, insbesondere die oft erwähnte dunkle Färbung der Schwefelsäure-Lignine.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Holz und Stroh und den bekannten natürlichen Zuckern ist z. B. das Verhalten gegen Chlor, mit dem die ersten rasch unter Gelb- und Orangefärbung reagieren, die Zucker aber nicht. Diese Erscheinung setzt nicht notwendigerweise voraus, daß Lignin in einer dem Reaktionsprodukt entsprechenden Menge vorhanden ist, denn es entwickelt sich sofort Salzsäure, welche die Verharzung empfindlicher Teile bewirkt. Die von uns aus Zucker dargestellten Verharzungspprodukte reagieren aber rasch mit Chlor unter Bildung gelber Substanzen, die mit den Chlor-Ligninen die größte Ähnlichkeit haben, wobei wieder Salzsäure frei wird. So hat z. B. das von Cross und Bevan hergestellte „Chlor-lignon“ 26 % Chlor<sup>5)</sup> gegen 25.8 %, die wir im chlorierten Fructose-Lignin festgestellt haben. Die gleiche Reaktionsfolge findet jedenfalls auch in den Pflanzenteilen statt, so daß zur Erklärung der Reaktion die Anwesenheit eines leicht oxydierbaren Bestandteils in kleinerer Menge genügt, um die empfindlichen Zucker in Chlor-Lignin überzuführen.

Zur Isolierung der Lignine sind neben der Total-hydrolyse in der Literatur mehrfach organische Lösungsmittel vorgeschlagen worden, wie Phenol, Essigsäure, Dioxan. Mehr oder weniger deutlich wird dann noch der Zusatz eines „Katalysators“ empfohlen, meist Salzsäure oder Chlorzink. Dieser Zusatz ist aber das Wesentliche; ohne ihn findet die Reaktion nicht statt, und die entstehenden Kombinationen sind z. T. sehr starke Säuren, wie das z. B. Meerwein für Essigsäure-Chlorzink und ähnliche Paare nachgewiesen hat<sup>6)</sup>.

Führt man solche Versuche z. B. mit Stroh unter gleichzeitiger Beobachtung einer analogen Versuchsreihe mit Fructose oder Xylose durch, so stellt man die völlige äußere Ähnlichkeit der Erscheinungen fest, so daß auch hier die Reaktion so erklärt werden kann, daß eine Hydrolyse stattfindet, deren zum Teil stark gefärbte Produkte von dem Lösungsmittel aufgerommen werden.

Die zu wenig beachteten Eigenschaften der Zucker erklären manche Erfahrungen aus der Cellulose-Technik, die bisher immer auf das Lignin zurückgeführt worden sind. So hat man die gefürchtete Schwarzkochung, die beim Bisulfit-Verfahren mitunter auftritt, dadurch erklärt, daß die Lignine oder eine Sulfonsäure sich „polymerisieren“. Es handelt sich aber nur um die Verharzung empfindlicher Zucker durch zu starke Säure, die daher besonders leicht bei der Kochung mit schwefriger Säure eintritt. Hierüber soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Willstätter und Kalb<sup>7)</sup> haben mit großer Vorsicht dargestelltes Fichtenholz-Lignin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 250° erhitzt, um den dem Lignin zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff darzustellen. Das gleiche

<sup>4)</sup> Man kann sich auch vorstellen, daß in einer Polyose, welche säure-empfindliche und -unempfindliche Komponenten enthält, die ersten verändert werden, bevor die Hydrolyse vollständig eingetreten ist. Man erhält dann durch nachträgliches Kochen mit Säuren noch zucker-ähnliche Spaltprodukte, wie dies Hägglund nachgewiesen hat.

<sup>5)</sup> Zitiert nach Fuchs, Die Chemie d. Lignins, Berlin 1926, S. 96.

<sup>6)</sup> A. 455, 244 [1927].

<sup>7)</sup> B. 55, 2639 [1922].

Produkt erhielten sie aber auch aus Zuckern, und sie schließen daraus, daß zwischen Lignin und Zucker wahrscheinlich ein naher konstitutioneller Zusammenhang bestehe. Man kann hier ebenso gut auch den Schluß ziehen, daß durch den Jodwasserstoff zunächst die Zucker verharzt wurden; dann mußten sie dasselbe Produkt liefern wie das Salzsäure-Lignin, wenn dieses zu einem erheblichen Teil aus Verharzungsprodukten der Zucker bestand.

Enthalten also die bei der Lignin-Darstellung erhaltenen Produkte verharzte Kohlehydrate, so fragt es sich, wo und in welcher Menge das wahre Lignin vorhanden ist. Aus den Gesamtanalysen der Hölzer geht hervor, daß ein kohlenstoff-reicherer Komplex als Kohlehydrate vorhanden sein muß. Bei der großen Empfindlichkeit einzelner Zucker erscheint es notwendig, daß man den Weg der Synthese weiter verfolgt und die erhaltenen Verbindungen mit den Naturprodukten vergleicht. Hierbei müssen die methylierten Zucker besonders berücksichtigt werden. Das in Stroh und Holz vorhandene Methoxyl findet sich bekanntlich zum großen Teil in den daraus hergestellten Ligninen wieder, so daß Produkte mit 15%  $\text{OCH}_3$  erhalten werden. Das Verhalten methylierter Zucker gegen Säuren wird zeigen, inwieweit sie an der Lignin-Bildung beteiligt sind.

Einzelne Eigenschaften, insbesondere das Verhalten gegen oxydierende Agenzien und das rasche Verharzen mit Säuren, lassen es als möglich erscheinen, daß auch dem Glucal ähnliche Produkte in der Natur vorkommen.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen verwandten Zucker waren von Schering-Kahlbaum bezogen, nur das Xylan war nach der Vorschrift von E. Heuser und M. Braden<sup>8)</sup> aus gebleichtem Strohstoff dargestellt.

Die Lignin-Bestimmungen wurden in folgender Weise durchgeführt:  
 1) mit Schwefelsäure: 1 g Substanz wurde mit 50 ccm 72-proz. Schwefelsäure übergossen und in einer Stöpselflasche 48 Stdn. bei einer Durchschnittstemperatur von 20—22° aufbewahrt. In allen Fällen ging die Substanz zunächst in Lösung, welche sich je nach dem Zucker mehr oder weniger schnell dunkel färbte. Bei Fructose und Xylose traten deutlich sichtbare Niederschläge auf. Nach 48 Stdn. wurde die Flüssigkeit mit der 10-fachen Menge kaltem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und  $1/2$  Min. dabei gehalten. Darauf blieb die Lösung zum vollständigen Absitzen des Niederschlags 2 Stdn. stehen. Der Niederschlag wurde dann auf einem tarierten Filter ausgewaschen und bei 100° 15 Stdn. im Trockenschränk konstant getrocknet. Nach dieser Zeit war erfahrungsgemäß immer Konstanz erreicht. —  
 2) mit Salzsäure (nach Willstätter und Zechmeister): 1 g Substanz wurde mit 70 ccm wäßriger Salzsäure (spez. Gew. 1.21) übergossen und im Kühlschrank bei 0° aufbewahrt. Nach 48 Stdn. wurde mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt, zum besseren Absitzen des Niederschlags aufgekocht und weiterbehandelt wie oben.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Versuche wurden fast alle mit Schwefelsäure durchgeführt; nur die mit einem \*) bezeichneten Werte resultierten aus der Bestimmung mit Salzsäure.

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 103, 69 [1921—1922].

Substanz	Abscheidung in Prozenten des Ausgangsmaterials			
	nach 48 Stdn.	96 Stdn.	144 Stdn.	216 Stdn.
Glucose .....	0.81	—	—	—
Rein-stärke .....	*) 0.46	—	—	—
	0.94	—	—	—
Mannose .....	0.96	2.09	3.02	—
Galaktose .....	0.09	2.32	4.42	—
Fructose .....	25.03	25.10	25.76	26.80
	24.90	—	—	—
	*) 15.98	—	—	—
Inulin .....	24.86	—	—	—
Rohrzucker .....	13.10	—	—	—
	14.21	—	—	—
	*) 10.90	—	—	—
Xylose .....	36.30	43.40	44.58	51.66
	36.88	—	—	—
	*) 21.58	—	—	—
Xylan .....	33.44	—	—	—
Arabinose .....	9.22	17.74	24.86	—

Glucose und Mannose ergaben nur langsame Gelbfärbung und geringe, verhältnismäßig hellbraune Niederschläge, die noch nicht näher untersucht wurden. Sie sind in heißem Wasser löslich. Galaktose lieferte während der ersten 48 Stdn. kaum einen Niederschlag, nämlich nur 0.09 %, während der darauffolgenden 48 Stdn. dagegen 2.32 %. Man kann also annehmen, daß die Reaktion während der ersten 48 Stdn. bereits stattgefunden hat, und daß in der darauffolgenden Periode nur die Niederschlags-Bildung eingetreten ist.

Bei Fructose war die Reaktion nach 48 Stdn. fast beendet, und eine Ausdehnung auf 216 Stdn. brachte kaum eine Änderung. Die überstehende Flüssigkeit wurde stets farblos. Der Niederschlag — ein tiefschwarzes Pulver, das beim Zerreiben einen schwarzbraunen Stich bekam — hatte nach Befreien von Säuren und Trocknen folgende Zusammensetzung:

5.003 mg Sbst.: 11.820 mg CO<sub>2</sub>, 2.000 mg H<sub>2</sub>O, Spur Rest. — Gef. C 64.43, H 4.47.

Rohrzucker verhielt sich so, als wenn die Fructose allein reagierte, so daß wir die aus ihm gewonnenen Produkte meist als Fructose-Lignin verwandt haben. Mit ihnen wurde z. B. die Aufmethylierung vorgenommen (nach Versuchen von Dipl.-Ing. Becker). Zu diesem Zwecke wurde das Produkt wiederholt mit 10-proz. Natronlauge und Dimethylsulfat bei 60° behandelt. Es wurde hierbei die folgende Steigerung des Methylgehaltes beobachtet:

Methoxylgehalt des Ausgangs-Produktes 0.17 % OCH<sub>3</sub>, des Reaktions-Produktes: 6.33, 9.37, 10.10, 11.08, 11.55, 11.87 %.

Die ursprünglich schwarzbraune Farbe des Materials schlug bei der ersten Methylierung schon ins Bräunliche um und wurde bei weiterem Aufmethylieren immer heller.

Bei der Behandlung mit Chlor in wäßriger Lösung färbten sich die feineren Teile sofort hellgelb, während die größeren bräunlich wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist lediglich eine Oberflächen-Frage. Zur Darstellung wurde ganz fein gepulvertes Material 4 Stdn. unter Zufügung von Glasperlen mit Wasser geschüttelt, das immer wieder mit Chlor gesättigt wurde.

Der Körper wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum bei 100° zur Analyse konstant getrocknet.

0.1078, 0.0924 g Sbst.: 0.1116, 0.0946 g AgCl. — Gef. Cl. 25.60, 25.32.

Die Analysenzahlen sind um 3 % höher als der Chlorgehalt einer von Eller<sup>9)</sup> auf ähnliche Weise dargestellten und chlorierten Huminsäure. Die sonstigen Eigenschaften des von Eller beschriebenen Produktes stimmen mit dem von uns beobachteten Verhalten vollkommen überein.

Das Xylose-Lignin unterscheidet sich von dem Fructose-Produkt hauptsächlich durch seine völlige Unempfindlichkeit gegen Natronlauge. Selbst beim Erhitzen unter Druck mit 10-proz. Natronlauge ging nur wenig in Lösung, so daß auf die Methylierung verzichtet wurde. Die Elementaranalyse des auf Konstanz getrockneten Produktes ergab Werte, welche vollkommen in die Reihe der Lignine hineinfallen, nämlich:

4.711 mg Sbst.: 11.265 mg CO<sub>2</sub>, 2.010 mg H<sub>2</sub>O, Spur Rest. — Gef. C 63.73, H 4.78.

Das Arabinose-Lignin hatte die folgende Zusammensetzung:

0.0436 g Sbst.: 0.0976 g CO<sub>2</sub>, 0.01176 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 61.05, H 4.52.

Man sieht daraus, daß die verharzten Pentosen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt haben als das Fructose-Produkt.

### 307. D. Vorländer und Annelotte Frölich: Die Isomerie der krystallin-flüssigen *p*-Phenetol-azoxy-benzoesäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]  
(Eingegangen am 24. Juli 1934.)

Die krystallin-flüssigen (kr.-fl.) Eigenschaften des *p*-Azoxy-phenetols und des *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylesters zeigen so große Unterschiede, daß man die beiden Azoxykörper zwei verschiedenen Hauptformen von optisch-inaktiven kr.-fl. Substanzen zuschreiben könnte<sup>1)</sup>. Azoxyphenetol ist kr.-fl. monomorph und bildet im kr.-fl. Zustande sehr leicht bewegliche Tropfen und Schlieren, die nach ihrer Licht-Absorption<sup>2)</sup> den amorphen Schmelzen näher stehen als den festen Krystallen. Der ebenfalls monomorphe Azoxy-benzoesäure-ester gibt dagegen zähflüssige, in mancher Hinsicht den festen Krystallen näher kommende Stäbchen<sup>3)</sup> und konische Gebilde, sog. Pocken<sup>4)</sup>, deren Entstehung auf Verschiedenheiten in der Wirkung der Oberfläche der kr.-fl. Schmelze und des Tragglasses, sowie auf die von äußeren Umständen abhängige Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung hinweist<sup>5)</sup>. Stäbchen und Pocken gehören genetisch zusammen; erstere werden temperatur-abwärts sichtbar in der kr.-fl. Schmelze mit Deckglas, letztere in derselben Schmelze ohne Deckglas. Ihrer verschiedenen Neigung

<sup>1)</sup> A. 431, 180 [1923].

<sup>2)</sup> Vorländer, B. 40, 4532 [1907]. Die verschiedenen Arten von kr. Flüssigkeiten, Physikal. Ztschr. 31, 431 [1930].

<sup>3)</sup> Jos. Fischer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 160, 101 [1932]; W. Kast u. Ornstein, Ztschr. Physik 87, 763 [1934].

<sup>4)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 57, 357 [1906], 105, 211, Tafeln [1923]. Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten [Leipzig, 1924], S. 79; Bild Nr. 36—45.

<sup>5)</sup> Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten [Leipzig, 1924], Bild Nr. 30—34.

<sup>5)</sup> Feldtkeller u. R. Walter, Ztschr. Krystallogr. 60, 349 [1925].