

## 16. Olav Müller und Karl Storch: Zur Kenntnis des Buchenlignins.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann. Münden.]  
(Eingegangen am 20. Dezember 1938.)

Behandelt man Holz der Rotbuche (*Fagus silvatica*) in Form von Sägemehl mit verdünnter Natronlauge, so läßt sich schon bei Zimmertemperatur ein Teil in Lösung bringen. Die Abhängigkeit dieses Lösungsvorganges von der Konzentration der Lauge, von der Reaktionstemperatur, von der Herkunft des verwendeten Buchenholzes usw. und die Veränderungen, die das Holz durch eine solche Behandlung in seiner Zusammensetzung erfährt, sollen Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein. In diesem Zusammenhang interessiert lediglich die Tatsache, daß die Einwirkung von 4-proz. Natronlauge, die bei manchen Ligningewinnungsmethoden zur „Entgummierung“ des Holzes eine gewisse Rolle spielt<sup>1)</sup>, sich keineswegs auf das Herauslösen von Kohlehydraten beschränkt, sondern auch anscheinend einen nicht unbeträchtlichen Teil der Ligninkomponente in Lösung bringt<sup>2)</sup>. Bestimmt man den Ligningehalt des Buchenholzes vor und nach der Alkalibehandlung, ferner die Menge des Gelösten, so muß, falls nur Kohlehydrate in Lösung gegangen sind, eine Anreicherung des Lignins in dem extrahierten Material zu beobachten sein. Bei einem ermittelten Ligningehalt des Ausgangsholzes von 24.5% und einer Gewichtsabnahme nach der Laugenbehandlung von 22% ergäbe sich für den Holzrückstand ein Ligningehalt von 31.4%; gefunden wurden aber nur 28.2%. Zur Erklärung dieses Unterschiedes bestehen nun die beiden Möglichkeiten, einmal, daß ein Teil des Lignins in Lösung gegangen ist, zum anderen, daß durch die Alkalibehandlung Kohlehydrate entfernt worden sind, die, solange sie noch im Holz vorhanden, bei der Ligninbestimmung mit 64-proz. Schwefelsäure durch Bildung von Humifizierungsprodukten einen höheren Ligninwert vortäuschen<sup>3)</sup>.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, mußte versucht werden, aus der Lösung den möglicherweise darin enthaltenen Ligninanteil zu isolieren und als solchen zu identifizieren, und zwar auf eine Weise, die eine Humifizierung der mitgelösten Kohlehydrate ausschloß. — Am einfachsten schien dies auf dem Weg über das Methylderivat des Lignins erreichbar auf Grund der bekannten Tatsache, daß in Lösung befindliches Lignin mit Dimethylsulfat rasch und leicht reagiert unter Bedingungen, bei denen eine Methylierung von Kohlehydraten nicht erfolgt. Die mit der Verätherung der Hydroxylgruppen Hand in Hand gehende Änderung der Löslichkeitsverhältnisse ließ eine leichte Abtrennung des Methyllignins von den Kohlehydraten und von anorganischen Bestandteilen erwarten. Diese Überlegung erwies sich als richtig, denn es gelang, aus dem alkalischen Buchenextrakt durch Methylierung mit Dimethylsulfat eine Substanz abzuscheiden, die ihren Eigenschaften und analytischen Daten nach als Methyllignin angesprochen werden muß. — Das erhaltene Produkt ist ockergelb. Es löst sich leicht in Methanol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol. Die Löslichkeit nimmt ab etwa in der Reihenfolge Dioxan, Tetrachlormethan, Petroläther, Äther. Die beiden letztgenannten Mittel fällen das gelöste

<sup>1)</sup> A. Friedrich u. J. Diwald, Monatsh. Chem. **46**, 31ff. [1925].

<sup>2)</sup> O. Horn, Cellulosechem. **10**, 151 [1930].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. R. S. Hilpert u. H. Hellwege, B. **68**, 380ff. [1935].

Methylignin zum größten Teil wieder aus. In Wasser, wäßrigen Säuren und Alkali ist es völlig unlöslich. Weder 5-stdg. Kochen mit 5-proz. wäßriger Schwefelsäure noch mit methylalkoholischer Salzsäure bewirkt eine Abspaltung von reduzierenden Zuckern (negative Fehling-Reaktion). Nach Umfällen aus Chloroform-Äther, Dioxan-Äther und anschließendem Auskochen mit Wasser ergab die Elementaranalyse einen Gehalt von 62.4% C und 6.6% H; der Methoxylgehalt wurde zu 37.3% ermittelt.

Frühere Untersuchungen<sup>4)</sup> hatten ergeben, daß das Lignin der Rotbuche nicht einheitlich ist, sondern aus mindestens zwei Komponenten besteht, die sich zwar nicht analytisch, wohl aber in ihren Löslichkeiten unterscheiden lassen. Der beispielsweise durch abwechselnde Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak und verdünnter Säure auf Buchenholz zugängliche Anteil (Cuproxamignin)<sup>5)</sup> entspricht etwa dem unlöslichen (geformten) Anteil, während das hier als Methylderivat aus dem alkalischen Extrakt isolierte Produkt einen Teil des löslichen (ungeformten) Lignins darstellt. Beim Cuproxamignin war es gelungen, durch Umsetzung mit Phenolen definierbare Kondensationsprodukte zu erhalten und aus diesen Schlüsse über den Verlauf der Kondensation sowie über den Bau des Lignins selbst zu ziehen<sup>6)</sup>. Alle Versuche, die entsprechenden Reaktionen mit dem methylierten Alkalilignin durchzuführen, schlugen fehl. So löste z. B. *p*-Chlor-phenol das Methylignin ohne weiteres auf, aber selbst nach vielstündiger Einwirkung bei 135° in Gegenwart von J<sub>2</sub> als Katalysator erwies sich das zurückgewonnene Produkt nach der Aufmethylierung als unverändertes Ausgangsmaterial.

Nachdem aber das Vorhandensein von Lignin in der alkalischen Lösung sichergestellt war, bestanden keine grundsätzlichen Bedenken mehr gegen die Anwendung von Säuren. Buchenholzextrakt wurde daher nach Ausfällen der Hemicellulosen durch Methanol mit Schwefelsäure schwach angesäuert, nach Aufkochen das abgeschiedene Lignin abfiltriert und durch Umfällen gereinigt. Im Gegensatz zum Methylignin war die Farbe dieser Substanz hellbraun. Die Elementaranalyse ergab 60.0% C und 6.1% H; der Methoxylgehalt wurde zu 21.5% ermittelt. Es schließt sich also das Alkalilignin in seiner elementaren Zusammensetzung vollständig an das Cuproxamignin an, während Schwefelsäure- und Dioxanlignin einen etwas niedrigeren Methoxylwert und einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen<sup>7)</sup>. Die von K. Storch geäußerte Ansicht, daß die beiden Ligninkomponenten des Buchenholzes sich analytisch nicht unterscheiden<sup>8)</sup>, hat somit erneut Bestätigung gefunden. — Es war nun zu untersuchen, ob diesem Alkalilignin im Gegensatz zu dessen Methylderivat die Fähigkeit zukam, sich mit Phenolen zu kondensieren. Zu diesem Zwecke wurde es der Einwirkung von *p*-Chlor-phenol unter den bekannten Bedingungen unterworfen. Die analytische Überprüfung des erhaltenen Produktes ließ die erfolgte Kondensation einwandfrei erkennen, womit auch in diesem Punkt Übereinstimmung mit anderen Ligninpräparaten

<sup>4)</sup> K. Storch, B. **68**, 2367 ff. [1935].

<sup>5)</sup> E. Wedekind u. O. Müller, B. **69**, 1517 ff. [1936].

<sup>6)</sup> O. Müller, Dissertat. 5 ff. Göttingen 1937.

<sup>7)</sup> vergl. Cellulosechem. **17**, 50 [1936].

<sup>8)</sup> a. a. O. — Worauf die Differenz in der analytischen Zusammensetzung zwischen Schwefelsäure- und Dioxanlignin einerseits, dem Alkali- und Cuproxamignin andererseits zurückzuführen ist, konnten wir bis jetzt noch nicht ermitteln. Für die Problemstellung der vorliegenden Untersuchung ist sie belanglos.

erzielt ist. Einzelheiten über die eigenartige Reaktion der Phenolkondensation hoffen wir gelegentlich mitteilen zu können.

Wir glauben damit hinreichend bewiesen zu haben, daß durch die Einwirkung von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur auf das Holz der Rotbuche ein Teil des Lignins in Lösung gebracht wird. Daß unter den geschilderten Bedingungen eine Humifizierung, d. h. die Metamorphose von Kohlehydraten zu einem Produkt erfolgt, das sowohl analytisch wie auch in seinen wesentlichsten Eigenschaften mit nach grundsätzlich anderen Methoden isoliertem Lignin übereinstimmt, scheint uns mit chemischen Gedankengängen allein nicht erklärlich. Wir ziehen es daher vor, das Lignin auch weiterhin als eine durchaus reale und unter natürlichen Bedingungen entstandene Substanz zu betrachten.

### Beschreibung der Versuche.

Etwa 2 g Buchenholzmehl wurden mit 30 ccm einer 4-proz. Natronlauge 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann durch gewichtskonstante Glasfiliertiegel (Schott 1G2) abgesaugt, zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Feuchtigkeit des Ausgangsmaterials betrug 8.2%.

Sbst. (absol. trocken) ..	1.883	2.003	1.828	1.830 g
Gewichtsverlust .....	0.425	0.441	0.408	0.405 g
% Gelöstes .....	22.6	22.0	22.4	22.1, im Mittel 22.27%

Etwa 1 g Buchenholzmehl wurde mit 25 ccm einer 64-proz. Schwefelsäure übergossen, umgerührt und bei Zimmertemperatur 16 Stdn. stehengelassen. Sodann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, 3 Min. gekocht, 1 Stde. auf dem Wasserbad absitzen gelassen, der Niederschlag in gewichtskonstanten Filtertiegeln (Schott 1G2) abgesaugt, bis zur Säurefreiheit gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

Sbst. (absol. trocken) ..	1.036	1.005	0.914	0.915 g
Rückst. (absol. trocken).	0.255	0.245	0.223	0.225 g
% Lignin .....	24.2	24.4	24.4	24.6, im Mittel 24.40%

In der gleichen Weise wurde der Ligningehalt des mit Natronlauge extrahierten Materials bestimmt.

Sbst. (absol. trocken) ..	0.909	0.897	1.004	1.002 g
Rückst. (absol. trocken).	0.257	0.251	0.283	0.284 g
% Lignin .....	28.3	28.0	28.1	28.3, im Mittel 28.17%

Zur Gewinnung des Methyllignins wurden etwa 650 g des gleichen Buchensägemehls mit 4 l einer 4-proz. Natronlauge übergossen, gut durchgerührt und bei Zimmertemperatur 24 Stdn. stehengelassen. Danach wurde das Material ausgepreßt, der Preßkuchen zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei verrührt und nach 1 Stde. erneut abgepreßt. Nach Vereinigung der beiden braun gefärbten Lösungen wurde filtriert und das Filtrat mit dem gleichen R.-Tl. Methylalkohol versetzt, wodurch ein voluminöser, cremefarbener Niederschlag von Hemicellulosen ausfiel. Dieser wurde mittels großer Faltenfilter abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck weitgehend vom Methanol befreit und durch Einleiten von Kohlensäure die überschüss. Natronlauge in das Carbonat übergeführt. Sodann wurde auf dem Wasserbad eingedampft und zum Schluß über Chlorcalcium gut getrocknet. Die Trennung des Lignins von dem Salzgemisch erfolgte durch Extraktion

des feingepulverten, staubtrocknen Materials mit Methanol im Soxhlet. Der tiefbraun gefärbte Extrakt wurde im Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in Anlehnung an die Methode von H. Urban<sup>9)</sup> mit 40-proz. Natronlauge und Dimethylsulfat methyliert, wobei sich das Methyllignin in bräunlich-gelben Flocken abschied. Nach Verdünnen wurde abfiltriert, bis zur Alkalifreiheit gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen; Ausb. 4.5 g. — Zur Methoxylbestimmung wurde eine Probe in möglichst wenig Aceton gelöst, die Lösung in das 20-fache Volumen trocknen Äthers eintropfen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Entsprechend wurde sodann aus Dioxan-Äther umgefällt und schließlich mit Wasser ausgekocht und im Vak. getrocknet.

17.3 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet) verbr. 12.50 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thios. Gef. 37.36%  $\text{OCH}_3^{10)}$ .

Die Hauptmenge wurde unter den gleichen Bedingungen erneut methyliert und aufgearbeitet.

4.580, 4.882 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrocknet): 10.500, 11.160 mg  $\text{CO}_2$ , 2.720, 2.850 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , kein Rückst. — 35.0 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet) verbr. 25.25 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thios.

Gef. C 62.52, 62.34, H 6.64, 6.53,  $\text{OCH}_3$  37.30.

Von Hemicellulosen befreiter alkalischer Buchenextrakt wurde mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, 15 Min. gekocht, die entstandene Fällung abfiltriert, bis zur Säurefreiheit gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Reinigung wurde in Dioxan-Methanol 1:1 gelöst, filtriert, wie beschrieben in Äther gefällt, die Fällung nach Waschen mit Äther erneut gelöst und in Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet.

3.894 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrocknet) : 8.505 mg  $\text{CO}_2$ , 2.100 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.029 mg Rückst. — 43.6, 24.8 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet) verbr. 18.13, 10.33 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfat.

Gef. C 60.03, H 6.08,  $\text{OCH}_3$  21.52, 21.52.

In ein mit Steigrohr versehenes Schliffkölbchen wurden 1 g des Alkalilignins, 20 g *p*-Chlorphenol und einige Jodkryställchen gegeben und das Ganze im Paraffinbad 4 Stdn. auf 135° erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit tief rotbraune, klare Lösung erfolgte. Aus dem Reaktionsgemisch wurde anschließend das überschüss. Phenol mit Wasserdampf abgeblasen und die nach dem Abkühlen zu einem spröden Lack erstarrte Masse unter Wasser fein zerrieben. Nach Absaugen und Trocknen wurde in Dioxan gelöst, filtriert, in Äther gefällt, gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde durch nochmaliges Umfällen gereinigt.

3.296 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getrocknet): 7.630 mg  $\text{CO}_2$ , 1.480 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.016 mg Rückst. — 8.936 mg aschefr. Sbst.: 2.120 mg  $\text{AgCl}$ . — 25.2, 19.6 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getrocknet) verbr. 8.06, 6.36 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfat.

Gef. C 63.44, H 5.05, Cl 5.87,  $\text{OCH}_3$  16.51, 16.75.

Hr. Dr. W. Grabherr unterstützte uns bei der Durchführung einiger Analysen, wofür wir ihm bestens danken. Dem Reichsforschungsrat sind wir sowohl für eine Sachbeihilfe wie auch für das dem einen von uns (O. M.) gewährte Forschungsstipendium zu Dank verpflichtet.

<sup>9)</sup> Cellulosechem. 7, 73 [1926].

<sup>10)</sup> Methoxylbestimmung nach F. Vieböck u. A. Schwappach, B. 63, 2818 [1930].