

181. Richard Siegfried Hilpert, Werner Krüger und Georg Hechler: Die Einwirkung von Salpetersäure auf Hölzer. Ein Beitrag zur Chemie des Lignins.

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

(Eingegangen am 26. April 1939.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Hölzer ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden. Das Ziel war hierbei stets die Darstellung von Cellulose ohne Druckkochung bei niedrigen Temperaturen, von der man in bestimmten Fällen praktisch auch heute Gebrauch macht. Dagegen ist die Chemie des Lignins auf diesem Wege nie bereichert worden, was um so auffälliger ist, als aus Phenolen, die man im Lignin vermutet, sonst mit Salpetersäure leicht definierbare Reaktionsprodukte entstehen. Man spricht wohl von Nitrolignin und sogar von Nitrophenolen, wie dies kürzlich Kalb¹⁾ getan hat, ohne aber einen Versuch zu machen, diese als echte Nitroverbindungen zu charakterisieren. Aus dem Präparat Lignin haben Freudenberg und Dürr²⁾ durch Behandeln mit Stickstoffdioxid ebenfalls keine definierten Reaktionsprodukte erhalten. Hägglund³⁾ berichtet daher über diese Arbeit, daß die Einwirkung von Salpetersäure auf Salzsäurelignin unübersichtlich verlaufe und erst zum Abschluß komme, wenn nicht mehr charakteristische Abbauprodukte entstanden seien.

Da uns aber die Einwirkung von Salpetersäure ein geeigneter Weg zu sein schien, einen Einblick in den Aufbau des Holzes zu erhalten, haben wir diese Reaktion genauer untersucht. Wir sind daher auch vom Holz ausgegangen und haben die Lignine nur da in die Versuche mit einbezogen, wo es zur Ergänzung notwendig war.

Betrachtet man das Holz entsprechend der heutigen Auffassung als System von Cellulosefasern, welche durch Inkrusten verkittet sind, so muß durch Lösen dieser Inkrusten und durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cellulosefasern das gleiche Cellulosenitrat entstehen, als wenn eine auf anderem Wege dargestellte oder mit dieser als identisch betrachtete natürliche Cellulose in der gleichen Weise behandelt wird. Wir haben daher zum Vergleich noch gebleichten Sulfitzellstoff und Baumwollwatte in derselben Weise nitriert wie die Hölzer. Wenn ferner unter den Inkrusten Phenolderivate größerer Menge vorhanden sind, wie dies insbesondere von Freudenberg angenommen wird, so müssen sich diese durch ihre mit Salpetersäure entstehenden Reaktionsprodukte leicht feststellen lassen. Die entsprechenden Nitroderivate sind in konz. Salpetersäure leicht, in Wasser schwer löslich; sie scheiden sich daher beim Verdünnen mit Wasser zum größten Teil wieder aus. Liegen große Molekül-Komplexe vor, die durch Aneinanderreihung von Phenolgruppen entstehen, so muß, falls keine Aufspaltung eintritt, die Löslichkeit noch geringer sein. Entstehen also Nitroverbindungen größerer Komplexe, so ist anzunehmen, daß sie im Rückstand bleiben, besonders dann, wenn mit verdünnter Salpetersäure gearbeitet wird. Durch Kontrollversuche haben wir festgestellt, daß Vanillin, methyliertes Vanillin und Piperonal beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in der Kälte ausschließlich echte Nitroverbindungen bilden. Auch bei Aufarbeitung sämtlicher Reaktionsprodukte wurde kein Nitrat-

¹⁾ Papierfabrikant **36**, 453 [1938].

²⁾ B. **63**, 2713 [1930].

³⁾ Hägglund, Holzchemie, S. 178, Leipzig 1939.

stickstoff gefunden. Die Unterscheidung zwischen beiden Bindungsarten ist dadurch gegeben, daß bei den Nitroverbindungen die Reaktion von Crum-Lunge nicht eintritt. Sie geben also, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Quecksilber kein Stickoxyd und können daher im Gegensatz zu den Nitraten bzw. Estern im Nitrometer nicht bestimmt werden.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, und zwar mit konz. Salpetersäure (*d* 1.51) allein, oder im Gemisch mit konz. Schwefelsäure, ferner mit einer etwa 5-proz. wäßrigen Säure, welche prinzipiell verschieden voneinander verliefen. Im ersten Fall wurde die Gesamtmenge der Holzsubstanz nitriert, wobei ein Teil in Lösung ging. Im zweiten Fall hinterblieb ein nicht nitrierter Rückstand. Die Versuche mit konz. Säure wurden in der Kälte bzw. ohne besondere Erwärmung vorgenommen, und zwar beginnend bei -10^0 und meist mit einer Steigerung auf höchstens Zimmertemperatur. Die Reaktion verlief so rasch, daß sie auch in der Kälte nach 3 Stdn. nicht mehr weit vom Endpunkt entfernt war. Von der Holzsubstanz ging ein großer Teil in Lösung, und der Stickstoffgehalt des Rückstandes war nur etwas niedriger, als der der gleich behandelten präparierten Cellulose, in einigen Fällen praktisch gleich. Trotzdem waren die Reaktionsprodukte nicht identisch. Sie unterschieden sich zunächst durch ihr Verhalten gegen 72-proz. Schwefelsäure, in welcher das nitrierte Holz nur zum Teil, die nitrierte Cellulose dagegen vollständig löslich war. Die langsame Auflösung in Schwefelsäure machte es auch notwendig, die aus dem Holz gewonnenen Substanzen bei der Stickstoffbestimmung nach Lunge mit konz. Schwefelsäure sorgfältig bis zur vollständigen Auflösung zu verreiben. War diese Bedingung erfüllt, so erhielten wir bei der Verbrennung nach Dumas und bei der Bestimmung nach Lunge innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Werte.

Eine weitere charakteristische Verschiedenheit besteht im Verhalten gegen Ammoniumsulfid. Während die aus Baumwolle und Sulfitzellstoff dargestellten Nitate sich nur bis zu 2% Stickstoff denitrieren ließen, wurden die aus Holz gewonnenen Produkte fast vollständig denitriert.

In Tafel 1 sind Reaktionsdaten und Zusammensetzungen der Produkte angegeben. Es ergibt sich also zunächst, daß die direkt aus Holz gewonnenen Nitate nicht ganz mit den Produkten identisch sind, welche man unter den gleichen Bedingungen aus Cellulose erhält.

Tafel 1. Nitrierung von Holz und Cellulose.

| | Nitriersäure | Reaktions- | | % Stickstoff | | % Stickstoff nach Denitrierung | |
|---------------------|--|------------|----------|--------------|-------|--------------------------------|--------|
| | | Temperatur | Zeit | Dumas | Lunge | Dumas | Lunge |
| Rotbuchenholz. | HNO ₃ | 5° | 3 Stdn. | — | 9.1 | 0.1 | Spuren |
| | HNO ₃ | 20° | 24 Stdn. | 12.0 | 11.9 | — | — |
| Fichtenholz ... | HNO ₃ | 5° | 3 Stdn. | — | 8.9 | 0.1 | Spuren |
| | H ₂ SO ₄ /HNO ₃ | 20° | 24 Stdn. | 11.6 | 11.5 | 0.6 | 0.2 |
| Baumwollwatte. | H ₂ SO ₄ /HNO ₃ | 20° | 24 Stdn. | — | 12.5 | — | 4.4 |
| Sulfitzellstoff ... | H ₂ SO ₄ /HNO ₃ | 20° | 24 Stdn. | — | 12.2 | — | 2.2 |

Zu der Aufarbeitung der in Salpetersäure löslichen Reaktionsprodukte wurden ausschließlich die Ansätze mit reiner Salpetersäure verwandt. Durch Zusatz von Wasser schieden sich aus ihnen hellgelbe Niederschläge ab, deren Zusammensetzung in der Tafel 2 angegeben ist. Ihr Stickstoffgehalt liegt demnach nicht erheblich unter dem der gleichzeitig entstehenden Cellulosenitrate. Nach den Kohlenstoffgehalten kann es sich unmöglich um Aromaten handeln, da diese Zahlen sonst weit höher liegen müßten. Nach der Elementaranalyse entspricht die Substanz einem Celluloseanhydrid ($C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$), bei dem auf 5 solcher Gruppen 7 Salpetersäurereste eingetreten sind. Der Grundkörper würde damit etwa der Zusammensetzung des Holzes entsprechen. Die Konstitution muß aber weit komplizierter sein. Der größte Teil des Stickstoffes, nämlich fast 7%, ist als Nitrat gebunden und als solcher nach Lunge bestimmbar. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt die Substanz aber Ammoniak, und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Ob das Ammoniak wirklich als solches vorhanden ist oder erst beim Kochen mit Natronlauge gebildet wird, ist zunächst noch nicht zu entscheiden, da es unmöglich ist, es ohne Behandeln mit Alkalien quantitativ zu bestimmen. Ebenso wenig kann etwas darüber gesagt werden, worauf die Differenz zwischen der Bestimmung des Nitrats und des Gesamt-Stickstoffs beruht. Die Erklärung wird weiter unten gegeben.

Ganz anders verhielt sich methyliertes Buchenholz, das sich im Gegensatz zu unbehandeltem Holz in Salpetersäure vollständig löste und mit Wasser zum größten Teil wieder ausgefällt werden konnte. Der Stickstoffgehalt dieser Substanz lag weit niedriger als bei den entsprechenden Produkten aus Holz (Tafel 2). Augenscheinlich ist Methoxyl ausgetreten und durch stickstoffhaltige Gruppen ersetzt worden. Der nach Lunge bestimmbare Anteil war hier höher als bei Holz, die Bildung von Blausäure dagegen geringer.

Tafel 2. Aus Nitriersäure mit Wasser gefällte Produkte

| | % Ausbeute | % C | % H | % Stickstoff | | % Stickstoff | | % Meth- |
|---|------------|------|-----|--------------|-------|--------------|---------|---------|
| | | | | Dumas | Lunge | als NH_3 | als HCN | |
| Fichtenholz | 25 | 34.9 | 3.1 | 9.3 | 6.4 | — | — | 4.1 |
| Rotbuchenholz . . . { | | 31.7 | 2.8 | 9.2 | 6.4 | — | — | — |
| | 22 | 35.4 | 3.0 | 9.8 | 6.6 | — | — | — |
| | 23 | — | — | 10.4 | 6.8 | 0.41 | 0.22 | 4.9 |
| Methyliertes Rotbuchenholz (36.3 % OCH_3) . . . | 88 | — | — | 5.9 | 4.4 | 0.30 | 0.09 | 25.4 |

Die Methoxylzahlen der ausgefällten Produkte zeigen, daß unter Berücksichtigung der eingetretenen Salpetersäurereste eine Veränderung gegenüber dem Holz nicht eingetreten ist.

Außer dieser gelben Substanz waren noch Reaktionsprodukte vorhanden, welche sich nach Abscheidung des Wasserunlöslichen aus der nunmehr verdünnten Salpetersäure durch vorsichtiges Eindampfen bei Zimmertemperatur

im Vak. über Kalk gewinnen ließen. Sie bilden dunkelgelbe Pulver, welche nach vollständigem Vertreiben der Salpetersäure wieder in Wasser löslich sind. Auch wenn man die beim Nitrieren erhaltene Säure ohne Verdünnen mit Wasser zur Trockne bringt, so ist der Rückstand vollständig in Wasser löslich. Dieses Verhalten spricht gegen das Vorhandensein aromatischer Nitroverbindungen, welche durchweg in Wasser schwer löslich sind.

Bei diesen Produkten wurde wieder vergleichend der Stickstoff nach Lunge und Dumas bestimmt, wobei sich die in Tafel 3 angegebenen Zahlen ergaben.

Tafel 3. Fichtenholz nitriert, Nitriersäure eingedampft.

| | % Ausbeute | % Stickstoff | | % Stickstoff | |
|---|------------|--------------|-------|-------------------|---------|
| | | Dumas | Lunge | als NH_3 | als HCN |
| Rückstand der eingedampften Nitriersäure .. | 51 | 4.3 | 2.2 | 0.89 | 0.34 |

Danach ist also etwa die Hälfte des Stickstoffs als Nitrat, die andere Hälfte in anderer Form gebunden, und zwar wieder z. Tl. als Ammoniak, z. Tl. als Blausäure. Auch hier bleibt ein Rest, dessen Bindung nicht festgestellt ist.

Die Erklärung gab das Verhalten der aus Rohrzucker und Holz mit konz. Säuren hergestellten Reaktionsprodukte gegen Salpetersäure (Tafel 4). Das

Tafel 4. Behandlung von Ligninen mit Nitriersäure.

| | | % Ausbeute | % Stickstoff | | % Stickstoff | |
|--|---|------------|--------------|-------|-------------------|---------|
| | | | Dumas | Lunge | als NH_3 | als HCN |
| Zuckerlignin | | | | | | |
| Rückstand der eingedampften Nitriersäure | | 120 | 4.8 | 0.5 | 0.84 | 0.33 |
| Methyliertes Zuckerlignin | Mit Wasser gefälltes Produkt .. | 52 | 5.4 | 1.0 | 0.78 | 0.30 |
| | Rückstand d. eingedampften Nitriersäure | 117 | 5.4 | 1.1 | 0.73 | 0.29 |
| Fichtenlignin | | | | | | |
| Mit Wasser gefälltes Produkt .. | | 54 | 4.6 | 1.3 | 0.66 | 0.27 |

aus Rohrzucker mit Salzsäure hergestellte Produkt wurde in konz. Salpetersäure gelöst, die dann in der oben beschriebenen Weise eingedampft wurde. Der Trockenrückstand enthielt 4.8% Stickstoff nach Dumas, während nach Lunge nur 0.5% bestimmbar waren. Daneben wurden als Ammoniak noch 0.8% und als Cyanwasserstoff 0.3% festgestellt. Bei diesem Versuch schied sich aus der Nitriersäure beim Verdünnen mit Wasser nur sehr wenig Substanz ab, so daß deren Gewinnung sich nicht lohnte. Als wir dagegen das Reaktionsprodukt von Rohrzucker mit

Säuren zunächst bis auf 10% Methoxyl methylierten und dann mit Salpetersäure behandelten, gelang es, mit Wasser primär eine Fällung zu erhalten, welche für sich analysiert wurde. Sie ergab hierbei die gleichen Zahlen wie der Rückstand der eingedampften Lösung. Der nach Lunge bestimmbare Anteil des Stickstoffs war höher als bei dem vorigen Versuch. Aber auch hier war der Hauptanteil des Stickstoffs nicht als Nitrat vorhanden. Damit ist also festgestellt, daß durch Behandeln der Zucker mit Säuren Substanzen entstehen, die bei der Nitrierung Reaktionsprodukte bilden, deren Stickstoff nach Lunge nur zu einem kleinen Teil bestimmt werden kann.

Das Fichtenholzlignin, das bekanntlich 15% Methoxyl enthält, verhielt sich bei der Behandlung mit konz. Salpetersäure ganz ähnlich dem methylierten Rohrzuckerlignin. Es löste sich ebenfalls in der Salpetersäure und fiel nach dem Verdünnen mit Wasser zur Hälfte wieder aus. Vergleicht man nun Ausbeute und Zusammensetzung dieses Produktes mit den entsprechenden Zahlen der aus methyliertem Rohrzuckerlignin gewonnenen Substanz, so zeigt sich eine überraschende Ähnlichkeit, was mit der von uns vertretenen Ansicht übereinstimmt, daß in den Ligninen Reaktionsprodukte von Kohlehydraten mit konz. Säuren vorliegen. Wenn also bei der Behandlung von Holzlignin mit Salpetersäure Produkte entstehen, deren Stickstoff nur zum Teil nach Lunge bestimmbar ist, so ist dies kein Beweis für das Vorhandensein von Aromaten. Auch bei der Behandlung von Holz läßt sich das Auftreten solcher Produkte voraussehen, da die Bedingungen für ihre Entstehung gegeben sind.

Sie bilden sich auch, allerdings in geringerer Menge, wenn Holz mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, wie dies bei der Herstellung von Zellstoff geschieht. Die in Lösung gehenden Reaktionsprodukte (27% ber. auf Holz) enthielten nach dem Abdampfen nur 1% Stickstoff, der nach Lunge nicht zu bestimmen war. Aus Vanillin wurde durch Einwirkung von Salpetersäure unter gleichen Bedingungen ein Nitrovanillin mit 10% Stickstoff erhalten, bei dem also fast zwei Nitrogruppen eingetreten waren. Dieses Reaktionsprodukt war in Wasser schwer löslich, dagegen waren bei dem Versuch mit Holz alle in Lösung gehenden Produkte in Wasser leicht löslich.

Der bei diesem Verfahren entstehende Rohzellstoff ist zunächst gelbrod und wird zur Herstellung von Cellulose mit Alkalien behandelt. Nach der Analyse handelt es sich um eine Substanz, deren Elementarzusammensetzung der der Cellulose bereits sehr nahe steht, und welche nur 0.6% Stickstoff enthält, der nicht nach Lunge bestimmbar ist. (Vergl. Tafel 5.) Hieraus geht zunächst hervor, daß erhebliche Mengen an schwer löslichen Nitroprodukten überhaupt nicht entstehen. Die kleinen Mengen an nicht verseifbarem Stickstoff können auf die Reaktionsprodukte aus Zuckern zurückgeführt werden. Auffällig ist die hohe Methoxylzahl des Rückstandes, die nahezu die Hälfte von der des Holzes beträgt. Sie kann nicht auf Lignin zurückgeführt werden, da die Substanz sonst weit mehr Kohlenstoff enthalten müßte.

Eine bis auf 36.3% OCH_3 methylierte Holzprobe wurde von derselben verdünnten Salpetersäure nur wenig angegriffen unter Abspaltung von Methoxyl bis auf 33.1%. Die empfindliche Gruppe ist also durch die Methylierung weitgehend beseitigt worden. Die ganze Reaktion zwischen Holz und verdünnter Salpetersäure läßt sich im Grunde als Hydrolyse auffassen, bei welcher die primär entstehenden Reaktionsprodukte durch Salpetersäure weiter verändert werden.

Die erste Phase ist hierbei die allgemeine Reaktion der Kohlenhydrate mit heißen Säuren, nämlich die Abspaltung von Wasser unter Bildung von Furanen und deren Verharzungsprodukten. Erst dann tritt die Auflösung dieser Produkte in der Salpetersäure ein, welche jetzt als Nitrierungs-, bzw. Oxydationsmittel wirkt. Hiermit stimmt das Ergebnis eines Versuches überein, bei welchem Rotbuchenholz zunächst mit verd. Salzsäure so lange erhitzt wurde, bis dunkle Braunfärbung eintrat. Dieser Rückstand, dessen Menge 70 % betrug, gab mit verd. Salpetersäure annähernd das gleiche Produkt wie unbehandeltes Holz (Tafel 5). Die Lignine, welche im Holz mit Mineralsäuren

Tafel 5. Behandlung von Holz mit verd. Salpetersäure.

| Ausgangsmaterial | % Rückstand | % C | % H | % Stickstoff | | % OCH_3 |
|--|-------------|------|-----|--------------|--------|------------------|
| | | | | Dumas | Lunge | |
| Rotbuchenholz | 52 | 45.3 | 6.0 | 0.6 | Spuren | 2.6 |
| Methyliertes Rotbuchenholz (36.3 % OCH_3) | 85 | — | — | 1.2 | Spuren | 33.1 |
| Mit HCl vorbehandeltes Rotbuchenholz (C = 50.4; H = 5.9) | 49 | 45.8 | 5.9 | 0.5 | Spuren | 2.5 |

entstehen, werden also durch Salpetersäure gelöst. Im übrigen ist die Reaktion von Holz mit verd. Salpetersäure bereits von mehreren Stellen, insbesondere von Schaarschmidt und Nowak⁴⁾ so eingehend untersucht worden, daß wir uns mit wenigen Feststellungen begnügen konnten. Zu ihnen gehört z. B. die Untersuchung des Rohzellstoffes, über den in der Literatur keine Angaben gemacht worden sind.

Das regelmäßige Auftreten von Cyanwasserstoff bei dieser Reaktion ist zunächst überraschend. Um seine Entstehung zu erklären, haben wir Kontrollversuche mit Substanzen verschiedener Konstitution durchgeführt, die unter den gleichen Bedingungen wie Holz mit verd. Salpetersäure erhitzt wurden. Die übergetriebene Blausäure wurde in salpetersaurer Silbernitratlösung aufgefangen. Es hat sich folgendes ergeben: In der aromatischen Reihe tritt die Reaktion mit verd. Salpetersäure nur dann rasch ein, wenn freie Hydroxylgruppen am Kern vorhanden sind. Benzoesäure reagiert auch bei längerem Kochen überhaupt nicht. Bei Salicylsäure erfolgt dagegen die Reaktion auf dem Wasserbad rasch unter sofortiger Bildung von Cyanwasserstoff. Ebenso verhalten sich Phenol und Vanillin, während Piperonal und methyliertes Vanillin nur sehr langsam reagieren und — wahrscheinlich nach Maßgabe der eintretenden Verseifung — sehr wenig Blausäure bilden. Das freie Phenolhydroxyl ist aber nicht die einzige Vorbedingung für das Auftreten von Blausäure, denn sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Furfurol. Hier verläuft die Reaktion in zwei deutlich erkennbaren Phasen, zunächst Verharzung unter dem Einfluß der Säure, dann Nitrierung unter Bildung von Cyanwasserstoff. Damit stimmt überein, daß allgemein durch Säuren verharzte Zucker mit Salpetersäure Blausäure bilden. Tritt aber die

⁴⁾ Cellulosechem. **13**, 143 [1932].

Reaktion mit Säuren langsam ein, wie dies bei dem methylierten Holz der Fall ist, so erfolgt die Blausäureentwicklung langsam und in geringen Mengen,

Dem Bericht über unsere Versuche wollen wir noch einige Bemerkungen zur Lignin-Chemie anschließen.

Es ist auffallend, daß mit ganz wenigen Ausnahmen die experimentellen Untersuchungen gar nicht am Holz selbst gemacht sind, sondern an Produkten, welche man durch Einwirkung stark wirkender Reagenzien auf Holz erst dargestellt hat. Um bei der Herstellung des Lignins die konzentrierten Säuren zu vermeiden, hat Freudenberg⁵⁾ verdünnte Mineralsäuren genommen und zur Unterstützung ihrer Wirkung eine Behandlung mit Schweizers Reagens eingeschaltet. Hierbei hat er allerdings den Nachteil in Kauf nehmen müssen, daß stickstoffhaltige Produkte entstehen, eine Tatsache, von der weder Freudenberg⁶⁾ selbst, noch die neuere zusammenfassende Literatur⁷⁾ Notiz nehmen, obwohl wir schon mehrfach darauf hingewiesen haben. Aber auch in diesen Produkten lassen sich die Aromaten nicht ohne weiteres nachweisen, sondern erst, nachdem sie mit Alkali geschmolzen worden sind. Der Charakter dieser Behandlung wird auch dadurch nicht gemildert, daß Freudenberg das Wort „Schmelze“ kürzlich durch „Kochung“ ersetzt und diese Operation mit 70-proz. Ätzkali bei 170° durchgeführt hat⁸⁾. Bei dieser Schmelze, zu welcher man hauptsächlich methylierte Lignine verwandt hat, wurden Derivate der Protocatechusäure erhalten. Nun findet sich, besonders in der älteren Literatur, eine Reihe von Angaben⁹⁾, wonach Protocatechusäure auch beim Schmelzen von Kohlehydraten und Zuckerhuminsäuren mit Ätznatron erhalten worden ist. Es ist jedenfalls kein Zufall, daß sowohl aus polymeren Furanen, wie sie in den Zuckerhuminsäuren vorliegen, als auch aus Kohlenhydraten der gleiche Typ von Phenolen erhalten wird, aus denen nach Freudenberg die Grundsubstanz des Lignins besteht. Das Schmelzen mit Alkalien ist ein so gewaltsamer Eingriff, daß durch ihn wesentliche Konstitutionsänderungen erfolgen können. Man kann also mit größerer Wahrscheinlichkeit als Muttersubstanz die Kohlenhydrate betrachten.

Ebensowenig stichhaltig sind auch andere Beweise für den aromatischen Charakter des Lignins. So hat Kalb¹⁾ mit den aus Lignin durch Einwirkung von Salpetersäure entstandenen Reaktionsprodukten Färbeversuche mit Wolle vorgenommen und festgestellt, daß diese, wenn auch nicht sehr echt, angefärbt wird, woraus er auf die Anwesenheit von Nitrophenolen schließt. Nitrierte Zuckerlignine färben nach unseren Beobachtungen genau in der gleichen Weise. Entsprechend der Schlußfolgerung von Kalb müßten also in den Zuckerligninen ebenfalls Phenole vorhanden sein.

Um als echte Nitrophenole betrachtet zu werden, fehlt den Nitroligninen eine wichtige Eigenschaft, die Reduzierbarkeit zu Aminen. Schwalbe¹⁰⁾ berichtet über solche Versuche wie folgt: „Die Reduktion der Nitrokörper hat anfangs große Schwierigkeiten bereitet, schließlich wurde mit Hilfe der Methode von Knecht und Hibbert die Reduktion erzwungen. Die entstehenden Amidkörper verhalten sich jedoch nicht ganz normal, sie sind

⁵⁾ A. 518, 62 [1935]; B. 69, 1417 [1936].

⁶⁾ vergl. z. B. B. 72, 332 [1939].

⁷⁾ Hägglund, l. c.; Schwalbe, Die Chemie d. Cellulose, Berlin 1938.

⁸⁾ B. 71, 1810 [1938].

⁹⁾ Hoppe-Seyler, Ztschr. physiol. Chem. 13, 66 [1889]; Demel, Monatsh. Chem. 3, 769 [1882]; Fischer u. Schrader, Abh. Kohle 5, 347 [1920].

¹⁰⁾ Schwalbe, l. c., S. 232.

weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslich, auch lassen sie sich nur spurenweise diazotieren und kuppeln. Die freie Aminogruppe als solche ist demnach nicht mit Sicherheit nachweisbar.“

Es ist daher kein Zweifel vorhanden, daß diesen Reaktionsprodukten das wesentliche Kennzeichen der aromatischen Amine fehlte. Daraus geht im Einklang mit unseren Beobachtungen hervor, daß in den aus Holz mit Salpetersäure erhaltenen Produkten keine Nitroverbindungen der aromatischen Reihe vorliegen, auch wenn ihr Stickstoff nach Lunge nicht vollständig bestimmt werden kann. Daß sie in kleinen Mengen bei der Behandlung von Pflanzenstoffen mit Salpetersäure gelegentlich auftreten, ist nach verschiedenen Berichten nicht zu bezweifeln. Die geringen hierbei erhaltenen Ausbeuten machen jeden Rückschluß auf die Konstitution des Lignins unmöglich.

Ein weiteres, besonders der Menge nach wichtiges Reaktionsprodukt, das sich aus Lignin mit Salpetersäure bildet, ist die Oxalsäure, deren Ausbeute Kalb auf 58% des Lignins gesteigert hat. Nach Ullmanns Enzyklopädie (1. Aufl. Bd. 8, S. 608) besteht die älteste Darstellung dieser Säure in der Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenhydrate. Es ist also anzunehmen, daß auch hier der Weg über die Bildung von Furanen und Oxydation dieser Reaktionsprodukte führt. Das Verhalten des Lignins entspricht völlig dieser Auffassung.

Bemerkungen zur Ausführung der Versuche.

Das zu den Versuchen verwandte Holz wurde fein gepulvert und mit Benzol/Alkohol und Wasser extrahiert. Bei Zimmertemperatur reagierte es mit konz. Salpetersäure (*d* 1.51) sehr heftig, so daß es in kleinen Portionen in die auf etwa -10° abgekühlte Säure eingetragen wurde. Es wurden im allgemeinen 10 g Holz mit der 10-fachen Menge Säure angesetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand mit frischer konz. Säure und dann erst mit Wasser ausgewaschen.

Die salpetersaure Lösung wurde unter Umrühren und Kühlen in die 15-fache Menge Wasser eingetragen, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied, der abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen wurde. In Natronlauge löste sich der Niederschlag mit brauner Farbe, die beim Erwärmen noch dunkler wurde.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde 1 g Substanz mit der 50-fachen Menge 2-proz. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. destilliert, wobei der größte Teil der Flüssigkeit überging. Das Ammoniak wurde in n_{10} -Salzsäure aufgefangen und titriert.

Der Rückstand gab beim Erhitzen mit Schwefelsäure Cyanwasserstoff, der abdestilliert, in salpetersaurer Silbernitratlösung aufgefangen und als Silbercyanid bestimmt wurde. In der gleichen Weise wurde bei allen Versuchen verfahren.

Die Lignine aus Holz sowie die aus Zuckern mit Säuren entstehenden Produkte reagierten mit Salpetersäure weit langsamer; daher wurde bei diesen Versuchen auf etwa 50° erwärmt. Sie gingen dann auch innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. in Lösung.

Die bei den Nitrierungen entstehenden Lösungen wurden in einer Schale über viel Kalk und Natronkalk bei 2 mm in einem Exsiccator zur Trockne gebracht, was bei 100 ccm Flüssigkeit etwa 24 Stdn. dauerte.

Bei den Versuchen mit 5-proz. Salpetersäure wurden 3 g Holz mit der 10-fachen Menge Säure 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt.

Der Direktion der Feldmühle A.-G. Berlin sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.