

Der Unterschied zwischen den Krystallformen der durch Hydrierung des Dehydro-bis-[isoeugenolmethyläthers] und der durch Dimerisation (Methanol-Salzsäure) des Isoeugenolmethyläthers gewonnenen Bis-[isoeugenolmethyläthers] ist an den Abbild. 2 und 3 ersichtlich. Die Lichtabsorption der beiden Formen ist praktisch die gleiche (Abbild. 6).

Das neue Stereomere wurde in der üblichen Weise bromiert. Das Brom-Derivat krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. Der Schmelzpunkt wird nach 2 Umlösungen beständig und ist dann 110° . Mischschmp. mit bei 125° schmelzendem Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] $99-102^{\circ}$.

4.548 mg Sbst.: 10.095 mg CO_2 , 2.538 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Br}$ (435.1). Ber. C 60.7, H 6.2. Gef. C 60.6, H 6.2.

Die Krystalle der beiden Brom-bis-[isoeugenolmethyläther] sind in den Abbild. 4 und 5 wiedergegeben. Die Lichtabsorptionen stimmen praktisch überein (Abbild. 7).

Bei der Ausführung der Versuche und den Analysen wurden wir von Frl. M. Bátori und Frl. M. Hartai unterstützt. Bei den spektrographischen Aufnahmen war uns Hr. Dr. P. Szarvas, bei den photographischen Aufnahmen Hr. Privatdozent Dr. K. Sztrókay behilflich. Ihnen allen gilt unser verbindlichster Dank.

103. Franz Schütz:

Bildung methoxyl- und ligninhaltiger Polysaccharide bei der Holzhydrolyse von Rotbuche bei $100-105^{\circ}$.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Feldmühle, Papier- u. Zellstoffwerke A.-G., Stettin-Odermünde.]

(Eingegangen am 14. Mai 1942.)

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über die Vorhydrolyse verschiedener Hölzer mit Wasser unter Druck und die damit verbundene Veränderung der Holzbestandteile, insbesondere des Lignins, von W. Overbeck und H. F. Müller¹⁾. Mit dem gleichen Gegenstand haben wir uns ebenfalls befaßt und sind teils zu ähnlichen, teilweise aber auch zu abweichenden Ergebnissen gelangt, die im folgenden kurz mitgeteilt werden sollen.

Die Einwirkung von Wasser auf Holz ist schon vielfach untersucht worden, und zwar bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Die Ergebnisse und Ansichten der verschiedenen Forscher gehen außerordentlich weit auseinander. Dies mag in erster Linie an der verschiedenartigen Fragestellung liegen, z. Tl. aber auch an den oft recht verschiedenen Versuchsbedingungen und vor allem an der Form des auszulaugenden Holzes. Teils wurde es als feines Mehl, zuweilen in Form der üblichen Hackspäne, oft jedoch in Form dicker und einige Meter langer Stämme oder Bretter mit Wasser behandelt. Bei der technischen Herstellung von Braunschliff wird das Nadelholz im allgemeinen bei einem Druck von etwa 4—5 atü bei $140-150^{\circ}$ 4 bis 12 Stdn. dem Wasserdampf ausgesetzt. Zacharias²⁾ stellte bei dieser Behandlungsart

¹⁾ B. **75**, 547 [1942].

²⁾ Dissertat. Dresden 1911, S. 57 u. Journ. Soc. chem. Ind. **31**, 582 [1912].

einen Gewichtsverlust von nur 0.1—0.2% fest, während bei der Druckkochung mit Wasser bei derselben Temperatur etwa 4% der Holzsubstanz in Lösung gehen. Diese Feststellungen sind zweifellos zutreffend, indes dürfte wohl weitaus der größte Teil der unter diesen Bedingungen chemisch veränderten und dadurch wasserlöslich gewordenen Anteile im Holz verblieben sein, weil eine Auslaugung dicker Stämme in dieser kurzen Zeit praktisch unmöglich ist. So wird es auch verständlich, daß man beim nachträglichen Naßschleifverfahren des Holzes einen erheblichen Gewichtsverlust feststellt. C. G. Schwalbe³⁾ weist bereits darauf hin, daß die Extraktmenge „in etwas von der Teilchengröße der Holzstücke abhängt“.

Im älteren, sehr umfangreichen Schrifttum liegt eine ausführliche Untersuchung von Tauß⁴⁾ vor, der Fichten- und Buchenholz sowohl bei 100° als auch bei Drucken von 5—10 atü mit Wasser gekocht hat. Die Extraktmengen steigen mit der Temperatur rasch an, jedoch nehmen bei höherer Temperatur Zersetzungs Vorgänge überhand, so daß die Extraktmenge wieder zurückgeht, wie es die folgende Tafel zeigt:

Fichte.....	3 Stdn., 0 atü	3 Stdn., 5 atü	9 Stdn., 5 atü	3 Stdn., 10 atü	9 Stdn., 10 atü	9 Stdn., 20 atü
Extrakt%	1.2	15.7	18.2	11.8	16.1	—
Buche.....	3 Stdn., 1 atü	—	9 Stdn., 5 atü	—	9 Stdn., 10 atü	9 Stdn., 20 atü
Extrakt%	7.3	—	26.8	—	18.5	3.3

König und Rump⁵⁾ untersuchten ebenfalls die Wasserlöslichkeit des Buchenholzes und kamen dabei zu abweichenden Feststellungen. Sie fanden, daß etwa die Hälfte der gelösten Kohlenhydrate Pentosane sind und daß man in 10 Stdn. bei einem Druck von 7 atü nahezu 45% des Buchenholzes auflösen kann. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten die Amerikaner Aronovsky und Gortner⁶⁾. Diese beobachteten, daß sich das Gewicht des Aspenholzmehls, besonders bei den Versuchen bei 170° und 186°, um 25—40% verminderte, jedoch ein großer Teil der Extrakte zersetzt wurde und fanden, daß ein beträchtlicher Teil des Lignins im Holzrückstand in Alkohol löslich wurde. Bei 100° konnten sie dagegen nur 3.6% vom Holzgewicht in 24 Stdn. in Lösung bringen. Demgegenüber geben Schwalbe und Ender⁷⁾ an, daß bei 140—150° in 16 bis 20 Stdn. nur 1.2—1.4% vom Buchenholz in Lösung gehen. Wenn man dagegen das Holz nach der Druckkochung nochmals 4 bis 8 Stdn. mit Wasser unter Druck auskocht, erhöhte sich die Extraktmenge auf 3—10%. Auf Grund dieser und anderer Ergebnisse kommen sie zu der schwer verständlichen Schlußfolgerung, daß die chemische Einwirkung des Wassers beim Dämpfen von Buchenholz recht unbedeutend sei⁸⁾.

Die Wasserlöslichkeit der Holzsubstanz bei verschiedenen Temperaturen findet in Amerika größere Beachtung als bei uns und wird im Gang der

³⁾ Chemie d. Cellulose, 2. Aufl., Berlin 1938, S. 77—78.

⁴⁾ Dinglers polytechn. Journ. **272**, 276 [1889].

⁵⁾ Chemie u. Struktur d. Pflanzenmembran, Berlin 1914.

⁶⁾ Ind. engin. Chem. **35**, 305 [1933].

⁷⁾ Forstarch., Heft 3 [1934].

⁸⁾ Schwalbe, Buch, S. 353—354 (s. Fußn. 3).

üblichen Holzuntersuchung fast immer ermittelt. Nach Ritter und Fleck⁹⁾ kann man aus amerikanischem Fichten- und Kiefernholz durch kaltes Wasser 1.1 bzw. 3.5% auslaugen, aus einer amerikanischen Lärchenart sogar 10.6%. Daß sich die Holzsubstanz bei der Druckkochung mit Wasser chemisch verändert, schloß Zacharias²⁾ aus der starken Zunahme des Acetonextrakts, der vor dem Kochen 0.8% und nach dem Kochen 5.4% beträgt. Aus der eingangs erwähnten Mitteilung von Overbeck und Müller¹⁾ geht hervor, daß nach der Druckkochung von Buchenholzmehl ein Teil des Lignins in Alkohol löslich wird. Auf diese Veränderung des Lignins wiesen, wie bereits erwähnt, schon früher Aronovsky und Gortner⁶⁾ hin. Wir können diese Beobachtung bestätigen. Während sich jedoch Overbeck und Müller vorwiegend mit der Frage der Wasserlöslichkeit der Holzsubstanz bei höheren Temperaturen befaßten und dabei im wesentlichen die im Schrifttum vielfach vorgeschriebenen Untersuchungen erneut bestätigten, haben wir das Verhalten des Holzes gegenüber Wasser zunächst bei Temperaturen von 100–105° etwas eingehender nachgeprüft. Wir kommen hierbei teilweise zu neuen Ergebnissen, die jetzt bereits mitgeteilt werden sollen, obwohl die vor etwa 6 Monaten begonnenen Untersuchungen noch nicht zum Abschluß gelangt sind.

Über die Natur der aus dem Holz auslösbaren Stoffe ist man sich schon frühzeitig klar geworden. Nach C. G. Schwalbe¹⁰⁾ bestehen sie vorwiegend aus Kohlenhydraten, insbesondere Zuckerarten und Holzgummi, möglicherweise auch aus Spaltstücken des Lignins und aus Huminstoffen, die durch Zersetzung von Zuckern entstanden sind. Ebenso frühzeitig ist die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure sowie geringer Mengen von Methylalkohol und häufig auch Furfurol nachgewiesen worden. Der Amerikaner Dore¹¹⁾ stellte als erster fest, daß die Essigsäure in den Hölzern an Xylan gebunden ist, während Cross, Klason, Schwalbe, Becker und Schorger¹²⁾ früher die Auffassung vertraten, daß sich die Essigsäure in Bindung mit dem sogenannten Lignin befinde. Die Doreschen Ergebnisse wurden später in ausgezeichneten Untersuchungen von Erich Schmidt¹³⁾ sichergestellt, welcher zeigte, daß nach Entfernung des Lignins mittels Chlordioxyds der gesamte Acetylgehalt an die Skelettsubstanz des Holzes gebunden ist. Ritter und Kurth¹⁴⁾ sowie Tang¹⁴⁾ bestätigten die Richtigkeit der Beweisführung von Erich Schmidt. Über die Menge der beim Holzdämpfen gebildeten Essigsäure gehen die Ansichten sehr weit auseinander. Heuser¹⁵⁾ stellte etwa 0.2% Essigsäure und 0.03% Ameisensäure fest neben 0.30% Kohlenhydraten im Dämpfwasser des Holzes. Soyka¹⁶⁾ machte die Beobachtung, daß die Essigsäurebildung während des Holzdämpfens bei etwa 150° allmählich ansteigt, nach 5 bis 6 Stdn. ihren Höchstwert erreicht und dann wieder langsam

⁹⁾ Ind. engin. Chem. **15**, 1055 [1923]; **18**, 604 [1926]; s. ferner die Zusammenstellungen bei Schwalbe, Buch, S. 397 (s. Fußnote 3), u. E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Leipzig 1939, S. 249–251.

¹⁰⁾ Buch, S. 62 (s. Fußn. 3).

¹¹⁾ Ind. engin. Chem. **12**, 475 [1920].

¹²⁾ Zit. nach E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Leipzig 1939, S. 242.

¹³⁾ E. Schmidt, zit. nach E. Hägglund, Buch, S. 242 (s. Fußn. 12).

¹⁴⁾ Zit. nach E. Hägglund, Buch, S. 242 (s. Fußn. 12).

¹⁵⁾ Ber. d. Hauptvers. d. Ver. d. Zellst. Chem. u. Ing., Berlin 1913, S. 102.

¹⁶⁾ Dissertat. Darmstadt 1912.

abfällt, ohne jedoch nach 8 Stdn. beendet zu sein. Die gleiche Erscheinung haben wir am Buchenholz bei 100° in strömendem Dampf beobachtet. Die Essigsäurebildung steigt mit der Zeit allmählich an, erreicht nach etwa 3 bis 4 Tagen ihren Höhepunkt und fällt dann wieder sehr langsam ab, ohne jedoch nach 10 Tagen beendet zu sein. Vorerst wurden die Extraktionsversuche nach dieser Zeit abgebrochen. Wir konnten sehr viel größere Mengen Essigsäure erhalten, nämlich 4.5—5.2%. Die Menge der Ameisensäure ist demgegenüber außerordentlich gering. Eine weitere, bisher im Schrifttum noch nicht erwähnte Tatsache ist die Bildung beträchtlicher Mengen von Kohlensäure, welche sich sowohl mit strömendem Dampf bei 100° als auch mit Wasser im Autoklaven bei 105° verhältnismäßig schnell bildet und zu einer für diese Kochtemperatur anomalen Drucksteigerung auf 2.8—3.0 atü in 16 Stdn. führt. O. Giller¹⁷⁾ fand, daß sich beim Sulfitaufschluß etwa 0.75% CO₂, bezogen auf das Holzgewicht, bilden. Bei Buchenholz fanden wir 0.88% bei 105° nach 96 Stdn. und 1.56% bei 125° nach der gleichen Kochzeit.

Die Entwicklung von CO₂ aus Holz bei Gegenwart von Wasser erfolgt übrigens, wie gefunden wurde, schon bei Zimmertemperatur. Bewahrt man z. B. feuchten Fichtenholzschliff (Trockengehalt etwa 20%) in einer verschlossenen Flasche auf, so steigt der CO₂-Gehalt der Luft in einigen Tagen stark an. Es handelt sich hierbei offenbar nicht etwa um einen mikrobiologischen, sondern um einen rein chemischen Vorgang. Die Kohlensäurebildung findet beim Kochen des Holzes auch dann statt, wenn man die sich erst allmählich bildende Essigsäure während der Kochung durch Calciumcarbonat neutralisiert. Diese Maßnahme ändert den gesamten Reaktionsverlauf in qualitativer Hinsicht in keiner Weise, sie verlangsamt ihn nur. Mithin bildet die von Overbeck und Müller vermutete Säurewirkung, welche die Auflösung der Kohlenhydrate und Ligninsubstanzen verursachen soll, bei der Hydrolyse des Holzes keine notwendige Voraussetzung. Die Summe der gebildeten Reaktionsprodukte ist stets größer, als man auf Grund des Gewichtsverlustes des Holzes erwarten sollte. Bei Buchenholz beträgt die Gewichtszunahme etwa 4.3%. Sie verteilt sich wahrscheinlich auf den Kochrückstand und die gebildeten Extraktstoffe. Also beteiligt sich das Wasser in beträchtlichem Maße an der Reaktion. Einer Gewichtsverminderung des Buchenholzes um 26.40% stand eine Ausbeute von 30.42% an Reaktionsprodukten gegenüber, davon 24.1% nicht flüchtige, feste und 6.3% flüchtige Extraktstoffe.

Eine weitere wichtige Feststellung, die bisher übersehen wurde, ist der beträchtliche Methoxylgehalt der in Lösung gehenden Stoffe. Er beläuft sich auf 4.3—10.1%¹⁸⁾. Diese der Holzsubstanz in chemischer Hinsicht noch nahestehenden Stoffe bilden meist weiße, in Wasser leicht lösliche, nicht hygroskopische pulvrige Substanzen, die, wie viele Polysaccharide, schon vor der Hydrolyse gegenüber Fehlingscher Lösung ein mehr oder minder großes Reduktionsvermögen besitzen. Nach der Hydrolyse erreicht der Reduktionswert der Lösungen jedoch in keinem Falle den zu erwartenden Endwert, welcher bei methoxylfreien Zuckern normalerweise zu erwarten wäre. Er liegt vielmehr stets um 20—40% unterhalb dieser Grenze, sofern man ihn als *d*-Glucose oder *d*-Xylose berechnet. Gleichzeitig bilden sich bei der Hydrolyse mit 1-proz. Salzsäure in einer Ausbeute von etwa 5—40%, mit 2-proz. Salzsäure

¹⁷⁾ Zit. nach E. Hägglund, *Buch*, S. 306 (s. Fußn. 12).

¹⁸⁾ Einheitliche Stoffe ließen sich aus den verschiedenen Fraktionen bisher nicht gewinnen.

zuweilen noch erheblich mehr, in Wasser unlösliche, teils heller, teils dunkler braune Produkte. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich und werden durch Äther oder Benzol aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Ebenso lösen sie sich in verd. wäßr. Alkalien und lassen sich mit Dimethylsulfat in höher methylierte Stoffe verwandeln (OCH_3 -Gehalt 36.9%). Sie besitzen, ebenso wie die von uns früher mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, insbesondere die mit Magnesiumchlorid in 85-proz. Essigsäure aus Holz gewonnenen Lignine¹⁹⁾, ausgesprochene Phenoleigenschaften. Die Summe der durch Hydrolyse entstandenen monomeren Zucker und der unlöslich gewordenen ligninartigen Stoffe erreichte in einigen Fällen 94%, war aber oft erheblich geringer, z. B. nur 70—85%, bei Stroh nur 51%. Somit bilden sich noch weitere Stoffe bei der Hydrolyse, von denen neben ätherlöslichen verharzten Phenolen bisher nur Kohlensäure und Essigsäure nachgewiesen werden konnten. Dieser Befund weist auf das Vorliegen von acetylierten Polysacchariden und Uronsäuren hin. Die in Wasser unlöslichen Hydrolysate gleichen den bisher unter dem Begriff „Lignin“ zusammengefaßten Reaktionsprodukten der Holzsubstanz. Der Kohlenstoffgehalt derselben beträgt bei Buchenholz 65—66%, der Wasserstoffgehalt 5.7—5.9% und die Methoxylzahl 24.5 bis 24.6%. Ein kleiner Teil dieser ligninartigen Stoffe, etwa 6—7% der Gesamtmenge, ist bereits im wäßr. Extrakt in kolloidaler Form gelöst und nur noch mit geringen Mengen von Kohlenhydraten verbunden. Er scheidet sich während des Eindampfens der Extraktlösung im Vak. ab. Diese ohne Säurewirkung gebildeten Stoffe enthalten 60.5—61.6% Kohlenstoff, 5.9 bis 6.1% Wasserstoff und 22.4—24.0% Methoxyl. Sie stehen den bisher als Buchenholz-Lignin bezeichneten Stoffen hinsichtlich ihres Verhaltens und ihrer Elementarzusammensetzung bereits sehr nahe. Nach Untersuchungen von E. Schmidt²⁰⁾ enthält das Xylan des Buchenholzes 1.44% Methoxyl.

Die von einigen Forschern bei niedriger Kochtemperatur erhaltenen Stoffe sind somit keineswegs, wie vielfach angenommen wurde, normale, d. h. methoxylfreie polymere Kohlenhydrate, sondern sie sind, abgesehen von dem schon erwähnten Methoxylgehalt von 4.3—10.1%, kohlenstoffreicher, als man es für methylierte Zucker erwarten sollte. Sie enthalten 45—49.8% Kohlenstoff, also erheblich mehr als die hochpolymere Cellulose $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Diese interessanten Substanzen ergeben mit steigendem Kohlenstoffgehalt bei der Hydrolyse mit 1-proz. Salzsäure weniger reduzierende Zucker, dafür aber um so mehr Lignin. Nach ihrem chemischen Verhalten und ihrer Zusammensetzung handelt es sich vielleicht um glykosidische Verbindungen, deren einer Bestandteil ein aromatischer phenol- und methoxylhaltiger Stoff und deren zweiter Hauptbestandteil ein Kohlenhydrat ist. Friese, Högn und Wille²¹⁾ entdeckten in der Sulfitablaue ebenfalls Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen, allerdings in sulfoniertem Zustand. Durch die geringe Acidität der Kochsäure waren sie noch nicht in ihre Bestandteile gespalten, die Hydrolyse erfolgte jedoch durch Erhitzen mit 5-proz. Schwefelsäure bei 130° unter Bildung von Lignin sowie methoxylfreien Zuckern.

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

²⁰⁾ Zit. nach E. Hägglund, *Buch*, S. 102 (s. Fußn. 12), ferner Schwalbe, *Buch*, S. 365 (s. Fußn. 3).

²¹⁾ B. **70**, 1072, 1986 [1937].

Ob der Kohlenhydratanteil dieser Holzglykoside Methoxyl enthält, ist noch nicht entschieden. Für das Vorliegen methylierter Zucker spricht jedoch die Tatsache, daß gerade diejenigen Produkte, die den niedrigsten Kohlenstoffgehalt aufweisen und die geringsten Ligninmengen ergeben, den höchsten Methoxylgehalt zeigen und umgekehrt. Wenn gemäß der bisherigen Annahme das Lignin in der Hauptsache der Träger der Methoxylgruppen wäre, so hätte man die entgegengesetzten Feststellungen erwarten müssen. E. Hägglund²²⁾ hat darauf hingewiesen, daß ein gewisser Teil, etwa 12%, des Methoxyls nicht am Lignin gebunden sein kann, weil der Methoxylgehalt des Fichtenholzes höher ist, als sich aus dem OCH_3 -Gehalt des daraus gewonnenen Lignins errechnet. Diese Beweisführung ist indes nicht zwingend, da eine Abspaltung von Methylalkohol bei der konventionellen Ligninbestimmung mit hochprozentigen Mineralsäuren nicht ausgeschlossen erscheint. Tatsächlich ist der Methylalkohol ein weiteres Zersetzungsprodukt der Holzsubstanz, welches in einer Menge von etwa 0.1% vom Holzgewicht bereits bei 105° auftritt.

Die Furfurolbildung ist unter den angewandten Versuchsbedingungen ebenfalls außerordentlich gering. So erhielt man z. B. in 5 Tagen bei 105° aus Buchenholz nur 0.12% dieses als Zersetzungsprodukt der Zucker schon lange bekannten Aldehyds.

Ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht darin, daß sich die Elementarzusammensetzung des Buchenholzes beim Auskochen kaum ändert. Dies ist besonders überraschend, weil man beim Herauslösen von 23.5—26.4% vorwiegend kohlenstoffärmerer Stoffe ein erhebliches Ansteigen des Kohlenstoffgehalts im Kochrückstand erwarten sollte. Ähnliche Feststellungen haben R. S. Hilpert und Hellwage²³⁾ bei teilweiser Hydrolyse von Buchenspänen mit 38-proz. Salzsäure bei —10° gemacht. Sie fanden, daß der in einer Menge von 60—70% ungelöst gebliebene Holzrest fast die gleiche Zusammensetzung zeigte (C 49.4, H 6.0, OCH_3 6.7—6.8) wie das Ausgangsholz (C 49.1, H 6.1, OCH_3 6.2—6.4). Sie schlossen hieraus, daß das Lignin kein Bestandteil, sondern ein Reaktionsprodukt des Buchenholzes mit Säure sei. Wenn auch vorerst die Menge der auf diesem Wege gewinnbaren Lignine noch verhältnismäßig klein ist — sie beläuft sich bei Versuch 1 auf 5.34% vom Buchenholz bzw. 23.73% des Gesamtlignins, entsprechend 22.16% der gelösten Kohlenhydrat-Lignin-Verbindungen, oder 17.57% der Summe aller extrahierten Stoffe einschließlich der flüchtigen Produkte — so steht für diesen Anteil des Buchenholzlignins eindeutig fest, daß er erst unter dem Einfluß der hydrolysierenden Wirkung einer 1-proz. Salzsäure bei 95° aus dem mit Wasserdampf bei 100° erhaltenen Holzextrakt gebildet wird.

Anschließend sei noch über die wichtigsten Ergebnisse zweier mit Buchenhackspänen durchgeführten Extraktionen kurz berichtet. Ausführlichere Mitteilungen über weitere Versuche mit Fichte, Buche, Birke und Stroh erfolgen an anderer Stelle.

Das Buchenholz wurde in Form von kleinen Hackspänen in einem senkrecht gerichteten Kühlmantel oder einem umgekehrt aufgestellten 6-l-Kolben

²²⁾ E. Hägglund u. Sandelin, *Svensk kem. Tidskr.* **46**, 83 [1934], ferner Harris, Sherrard u. Mitchell, *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 889 [1934], u. Schwalbe, *Buch.* **S. 365** (s. Fußn. 3).

²³⁾ B. **68**, 383 [1935].

mit langsam strömendem Dampf 5—10 Tage behandelt. Der am unteren Ende mit wenig Wasser austretende Dampf wurde kondensiert, die Extraktlösung im Vak. auf etwa 20% Trockengehalt eingedampft und in das 10-fache Volumen 90-proz. Äthanol unter Rühren eingetropft, nachdem zuvor eine schwer filtrierbare Trübung abgeschieden war (I). Die aus dem Alkohol gefällte, fast weiße Substanz (II) bildet das Haupterzeugnis. Eine weitere Fraktion (III) wurde durch Verdampfen des wasserhaltigen Alkoholfiltrats von II zur Trockne nach Aufnehmen in absol. Alkohol erhalten, aus ihrer Mutterlauge durch Einengen die Fraktion IV und schließlich mit Äther die am leichtesten in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoffe V abgeschieden. V ist nach dem Eindampfen nur noch teilweise in Wasser löslich und liefert mit 1-proz. Salzsäure den Rückstand VI. Will man die lästige Filtration von I umgehen, so kann man diese kolloidale Abscheidung durch Zugabe von Alkohol etwa im Verhältnis 1:1 in Lösung bringen, sie erscheint dann in wasserunlöslichen Rückstand VI. Für eine orientierende Untersuchung kann man zur Vereinfachung die Produkte III—V in einer Fraktion zusammenfassen. Über den Verlauf zweier Versuche unterrichtet die folgende Tafel 1.

Tafel 1.

Extraktion von Buchenholz mit strömendem Wasserdampf bei 100°.
Extraktstoffe und Holzrückstand.

	Versuch	
	Nr. 1	Nr. 2
Rotbuchen-Hackspäne, atro, Einsatzmenge	100.00	100.00
Holzrückstand nach 110 Stdn. Extraktion	—	87.11
Holzrückstand nach 230 Stdn. Extraktion	73.60	75.50
Aschengehalt vor der Extraktion	0.455	—
Aschengehalt nach der Extraktion	0.008	—
Flüchtige Säuren, überwiegend Essigsäure	5.20	4.66
Kohlendioxyd	0.88	0.85
Methanol	0.142	0.131
Furfurol	0.123	0.110
Produkt I in H ₂ O sehr schwer, in 50-proz. Äthanol leicht löslich	—	0.54
Produkt II in H ₂ O sehr leicht, in 90-proz. Äthanol unlöslich	11.17	12.41
Produkt III—V in H ₂ O sehr leicht, in 100-proz. Äthanol heiß löslich	7.57	6.41
Produkt VI in H ₂ O unlöslich, aus II—V bei Vers. 1 durch Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure gebildet	5.34	—
Produkt VI in H ₂ O unlöslich, aus V bei Vers. 2 durch Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure gebildet	—	3.69
Summe der gebildeten Stoffe	30.425	28.80
Gewichtsverlust des eingesetzten Holzes	26.40	24.50
Gewichtszunahme (Extraktstoffe + Holzrückstand)	4.025	4.30

Tafel 2.
Analytische Untersuchung der Extraktstoffe und des Holzurückstandes
(Versuch 2).

	Elementar- analyse		Meth- oxyl- be- stim- mung OCH ₃	Analytische Daten				
	C	H		Sub- stanz	CO ₂	H ₂ O	Sub- stanz	AgJ
Holz vor der Extraktion.	49.65	5.99	7.59	4.888	8.880	2.610	3.336	1.917
Holz nach der Extraktion.	49.76	6.19	7.38	5.426	9.895	3.000	5.089	2.840
Produkt II, Rohprodukt ..	45.38	6.09	10.14	4.817	8.010	2.620	3.869	2.970
Produkt V, Rohprodukt ..	49.82	6.37	6.63	4.911	8.925	2.780	3.658	1.835
Produkt I								
a) mit Alkohol-Äther ge- reinigt	60.53	6.15	22.40	5.004	11.105	2.750	2.961	5.020
b) mit NaOH + HCl ge- reinigt	61.60	5.94	24.00	3.447	7.780	1.830	3.210	5.830
Produkt VI								
a) Rohprodukt	65.36	5.93	24.64	5.081	12.170	2.690	3.180	5.930
b) mit NaOH + HCl ge- reinigt	66.12	5.70	24.43	5.440	13.180	2.770	3.052	5.641
Produkt VI, methyliert ...	64.59	6.72	36.92	5.260	12.450	3.160	4.421	12.355

Tafel 3.
Zuckertitration und Pentosangehalt der Extraktstoffe von Buchenholz*)
(Fehling-Bertrand).

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 2	
	Zucker Direkt	Nach Hydrolyse mit 1-proz. Salzsäure	Zucker Direkt	Nach Hydrolyse mit 1-proz. Salzsäure	Pentosan (Barbitursäure- Verfahren)	
					a	b
Produkt II	11.3	74.5	17.0	91.1	68.9	66.30
Produkt III	42.8	55.5	26.4	86.3	53.9	57.48
Produkt IV			38.5	81.0	48.8	55.22
Produkt V			49.9	66.0	29.3	49.76

*) Starke Schwankung der Werte bei verschiedenen Versuchen, hauptsächlich durch die etwas verschiedenartige Fraktionierung der Produkte II—V und die Unsicherheit der Untersuchungsverfahren.

Tafel 4.
Abnahme des Acetyl-, Pentosan- und Aschengehaltes von Buchenholz
bei der Extraktion mit strömendem Dampf bei 100°.

Buchenholz	Vor der Extraktion	Nach 110 Stdn.	Nach 230 Stdn.
Ber. als C ₂ H ₃ O	4.58	2.26	0.99
Ber. als C ₂ H ₄ O ₂	5.73	3.15	1.38
Pentosan *)	22.4	17.8	14.1
Asche (Glührückstand) ..	0.455	—	0.008

*) Furfurol-Best. nach FAK, Umrechnungsfaktor 1.375.