

### 13. Th. Lieser und Wilhelm Schaack: Zur Kenntnis des Lignins, II. Mitteilung\*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle/Saale.]

(Eingegangen am 13. September 1949.)

Fichtenholzmehl wurde der Nitrierung mit Mischsäure unterworfen; weder in dem in sehr guter Ausbeute erhaltenen Nitroholz, noch in dem von diesem abgetrennten Nitrolignin konnten echte Nitrogruppen nachgewiesen werden.

Die Problematik der Ligninchemie ist vor allem durch die Frage gekennzeichnet, welcher Natur das im unvorbehandelten Holz vorliegende Lignin ist, ob also das durch die heutigen Holzaufschlußverfahren darstellbare Lignin erst aus einem Naturprodukt vielleicht wesentlich anderer Natur gebildet wird. Hiernach muß man bei Arbeiten über Lignin grundlegend unterscheiden zwischen solchen, die sich mit dem Lignin in situ und solchen, die sich mit dem isolierten Lignin befassen.

Es unterliegt heute keinem Zweifel mehr, daß das Lignin bzw. das Holz, eine sehr empfindliche Substanz ist, die durch unsere derzeitigen Aufschlußverfahren mehr oder weniger stark verändert wird. Der Grundgedanke unserer Überlegungen war daher, ein Verfahren zu finden, durch welches das natürlich vorliegende Lignin in stabilere, möglichst nicht kondensierte Derivate übergeführt wird. In Anlehnung an den Verlauf der „Nitrierung“ der Cellulose, die überraschenderweise bekanntlich so verläuft, daß trotz der hydrolysierenden und oxydierenden Wirkung der Mischsäure die Cellulose kaum abgebaut, sondern eher verestert und damit geschützt wird, wurde die Nitrierung des Holzes studiert. Der Leitgedanke war dabei, das empfindliche Lignin in situ unter Veresterung der Hydroxylgruppen zu stabilisieren und die chemische Natur des erhaltenen Nitrolignins zu prüfen. Für den Fall, daß das Lignin aromatische Kerne in nennenswerter Menge enthält, war zu erwarten, daß echte Kernnitrierung eintritt. Ferner war zu hoffen, daß, falls die bekannten Holzbestandteile in mehr oder weniger fester Bindung schon ursprünglich vorhanden sind, ihre Nitroderivate sich durch einfache physikalische Methoden voneinander trennen lassen und man auf diese Weise zu einem neuartigen, direkt aus dem ursprünglichen Holz gewonnenen Lignin-Derivat kommt<sup>1)</sup>.

Über die Nitrierung der verholzten Zellmembran liegen bereits verschiedene Arbeiten vor<sup>2)</sup>. Da deren Ergebnisse zu durchaus verschiedenen Schlüssen führen, war es notwendig, durch sorgfältige Versuche zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen.

\*) I. Mitteil.: Th. Lieser u. V. Schwind, A. 532, 104 [1937].

<sup>1)</sup> Diese rein wissenschaftliche Problemstellung führte ab 1939, bald auch in Gemeinschaft mit der Firma Wolff u. Co., Walsrode, zu technischen Ergebnissen, die 1940 zur Anmeldung von Schutzrechten über die Nitrierung von Holz führten.

<sup>2)</sup> H. Friese u. H. Fürst, B. 70, 1463 [1937]; H. Friese u. W. Lüdecke, B. 74, 308 [1941]; R. S. Hilpert, W. Krüger u. G. Hechler, B. 72, 1075 [1939]; K. Freudenberg u. W. Dürr, B. 63, 2713 [1930].

Die Nitrierung des Holzes, meist Fichtenholz in Form von mit Benzol + Alkohol extrahiertem und gesiebttem Sägemehl, wurde auf verschiedenartige Weise durchgeführt. Außer den zur Nitrierung von Cellulose üblichen Gemischen aus Salpeter- und Schwefelsäure und reiner Salpetersäure in verschiedensten Konzentrationen, kamen auch andere Nitriergemische zur Anwendung. Die erhaltenen Präparate von „Nitroholz“ wiesen maximal 12.7% Stickstoff auf. Je nach Wahl der Arbeitsbedingungen, des Wassergehaltes der Säuregemische, der Temperatur und Zeit können Produkte erhalten werden, die sich voneinander deutlich in Ausbeute, Stickstoffgehalt, Natur des gebundenen Stickstoffs sowie in ihrem Verhalten verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber unterscheiden. Unsere Befunde stehen zum Teil im Gegensatz zu den Angaben von Friese und Fürst<sup>2)</sup>. Diese erhielten mittels der üblichen Mischsäure (Salpeter- und Schwefelsäure) aus Kiefernholz in nur 55-proz. Ausbeute vom Ausgangsmaterial ein Nitroholz mit maximal 8.45% Gesamtstickstoff.

Die Nitrierung geht sehr schnell vonstatten. Obwohl sich das Gleichgewicht in 30 Min. praktisch eingestellt hatte, wurde sicherheitshalber in den meisten Fällen mit einer Nitrierdauer von 2 Stdn. gearbeitet. Die Farbe des Holzes geht sofort beim Eintragen in die Säure in ein leuchtendes Rotbraun über, welche Tönung allmählich auch die Nitriersäure annimmt, die sie jedoch nach mehrstündigem Stehen wieder verliert. Die Ausbeute an Nitroholz, bezogen auf das Ausgangsmaterial, hängt außer von der Menge des aufgenommenen Stickstoffs in hohem Maße auch von der Temperatur ab, bei welcher die Nitrierung vorgenommen wird. Es gelang, bei einem Stickstoffgehalt von 11.8% auf eine Ausbeute von 159% zu kommen, d. s. 99% der bei dem genannten Stickstoffgehalt theoretisch möglichen<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zur Literatur<sup>2)</sup> fanden wir, daß sich das Nitroholz durch bestimmte Lösungsmittel aufteilen läßt. Zum Beispiel ließ sich mit Leichtigkeit durch Methanol eine stickstoffhaltige Substanz in einer Ausbeute bis 32% vom Nitroholz herauslösen, die mit einem Gesamtgehalt von etwa 9% Stickstoff nur 6% Salpetersäureester-Stickstoff aufwies und im wesentlichen als Nitrolignin anzusprechen ist. Zum Vergleich wurden Ligninpräparate nach Freudenberg und Willstätter sowie technische Lignine nach Scholler und Bergius der Nitrierung unterworfen. Sie ergaben Nitrolignine, die sich außer in dem prozentual niedrigeren Stickstoffgehalt wesentlich nur durch die dunklere Farbe von dem aus Nitroholz extrahierten Produkt unterschieden. Die Bildung von Salpetersäureester blieb vollständig aus, wenn die Nitriersäure auf einen Wassergehalt von etwa 50% eingestellt wurde. Das Nitroholz besaß in diesem Fall allerdings nur noch 1.5% Gesamtstickstoff. Der Effekt war beim Lignin als Ausgangsstoff deutlicher, indem Präparate mit rund 4% Gesamt- und 0.5% Esterstickstoff entstanden. Über die Natur des nicht als Salpetersäureester gebundenen Stickstoffs können noch keine Aussagen gemacht werden; Arbeiten hierüber sind noch im Gange.

<sup>3)</sup> Die theoret. Ausbeute (in % des Ausgangsholzes) wurde unter den Vereinfachungen, daß das Fichtenholz 60% Hexosan, 10% Pentosan und 30% Lignin enthält, die praktisch auf 14%, 12.5% und 10% N-Gehalt nitrierbar sind, mit rund 171% des Ausgangsholzes angenommen, bei 12.7% Gesamt-N.

Es kann jedoch schon jetzt gesagt werden, daß die üblichen Bestimmungsmethoden für die Nitrogruppe nicht in der bekannten glatten Weise durchführbar sind.

Da besonders das analytische Material für die Schlußfolgerungen über die Natur des nativen Lignins von entscheidender Bedeutung ist, mußte der Stickstoffbestimmung besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Der Gesamtstickstoff der im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd getrockneten Proben wurde durch Verbrennung nach Dumas ermittelt. Zur Bestimmung des Salpetersäure-Stickstoffs diente das Verfahren von Schulze-Tiemann<sup>4)</sup> in einer von uns entwickelten Halbmikroform<sup>5)</sup>. Zum Vergleich wurden Bestimmungen an Kaliumnitrat, Nitrocellulose, Ammoniumsulfat und 4-Nitro-benzylnitrat<sup>6)</sup> ausgeführt. Diese Verbindung diente dazu, die Brauchbarkeit der angewandten Bestimmungsmethoden zur Unterscheidung von Gesamt- und Ester-Stickstoff zu belegen (vergl. die Tafel 8).

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Hauptversuche diente Fichtenholz, für die Vergleichsversuche auch isoliertes Lignin verschiedener Darstellungsart. Das Holz, das in astfreien, senkrecht zur Faser geschnittenen Brettchen von etwa 5 mm Dicke vorlag, wurde zu einem groben Mehl vermahlen und gesiebt. Die Korngröße von 0.12–0.43 mm (Siebgrößen) erwies sich für die Verarbeitung als die günstigste. Meist wurde das Holzmehl einer Extraktion mit Benzol + Alkohol (1 : 1) im Soxhlet-Apparat unterworfen. Bei der Nitrierung wurden Reaktionsdauer, Temperatur, Mengenverhältnis von Holz zu Nitriersäure und Zusammensetzung derselben variiert. Als praktisch günstigstes und im allgemeinen angewandtes Flottenverhältnis Nitriersäure : Holzmehl wurde 50 : 1 befunden. Genaue Angaben über die Herstellung der Nitrohölzer, aus denen die Methanol-Nitrolignine der Tafel 5 extrahiert wurden, können leider nicht mehr gemacht werden; es wurde aber hochnitriertes Holz zur Extraktion verwandt.

Zur Nitrierung wurde die Mischsäure ( $H_2SO_4 : HNO_3 = 2.5 : 1$ ) in einen geräumigen, mit wirksamem Rührwerk versehenen Stutzen gefüllt, der sich in einem Wasserbade befand und das lufttrockene Holzmehl (Feuchtigkeitsgehalt gegen 10%) in kleinen Anteilen zur Vermeidung örtlicher Überhitzung durch Reaktionswärme eingebracht. Der dunkelrote Brei wurde bei den meisten Versuchen 2 Stdn. gerührt und dann auf einer Glasnutsche abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wurde sofort in eine große Menge eisgekühltes Wasser eingerührt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auch nach längerer Berührung mit dem Nitroholz keine saure Reaktion mehr aufwies. Nach dem Trocknen an der Luft und über Diphosphorpentoxyd im Vakuum-Exsiccator lag ein Stoff von gelb-brauner Farbe vor von der Struktur des ursprünglichen Holzmehls. Aus dem sehr umfangreichen Versuchsmaterial seien im folgenden einige Ergebnisse angeführt, die den Einfluß der Nitrierbedingungen deutlich machen. Wenn nicht anders angeführt, wurde in 2 Stdn. bei 20° mit einer Mischsäure von 7% Wassergehalt nitriert. Aus technischen Gründen konnten nicht von allen dargestellten Stoffen Gesamtstickstoff-Bestimmungen durchgeführt werden. Wo in den Tafeln diesbezügliche Angaben fehlen, handelt es sich stets um Esterstickstoff.

Tafel 1. Einfluß der Nitrierdauer.

Minuten	2	5	10	15	30	60	120	210
‰ Stickstoff <sup>7)</sup>	9.1	10.4	11.1	11.5	11.7	11.8	12.0	12.0

<sup>4)</sup> Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden II (1932), S. 558.

<sup>5)</sup> Veröffentlichung demnächst. <sup>6)</sup> Beilstein-Kuhlberg, A. 147, 339 [1868].

<sup>7)</sup> bestimmt nach Schulze-Tiemann.

Tafel 2. Einfluß der Säurekonzentration der Mischsäure (Salpetersäure: Schwefelsäure = 1:2.5).

% Wasser	Ausbeute %			Stickstoff %			bei Anwendg. von
	ber. <sup>3)</sup>	gef.	% d.Th.	Gesamt-	Ester-	Differenz	
5	164	146	89	12.2	11.2	1.0	Mischsäure
7.4	164	154	94	12.2	10.3	1.9	"
8.6					11.9		"
9.6		151			11.7		"
12.7					11.0		"
13.8					10.0		"
14.2	157	149	95	11.2	9.2	2.0	"
48.6				1.5	0.2	1.3	"
							Salpetersäure
9.3	84.1	84.8	—	4.03	3.99	0.04	d 1.8
10.5	92.8	94.5	—	1.99	1.88	0.11	d 1.9
11.7	97.0	96.0	—	1.98	1.91	0.07	d 1.9
12.9	93.5	94.8	—	1.55	1.41	0.14	d 1.5

Bei 20° werden mit Mischsäure Ausbeuten von 90–95% der theoretisch möglichen, bei –9° sogar 99% (vergl. Tafel 4) erzielt. Beachtenswert ist das Maximum im Ester-N-Gehalt von 11.9% (Tafel 2, Vers. 3) bei 8.6% Wassergehalt der Säure. Der Anteil an Nicht-Esterstickstoff liegt in fast allen Fällen bei rund 2%, auch wenn die Bildung von Ester durch Anwendung stark verdünnter Nitriersäure ganz unterdrückt wird. Beim Kochen des Nitroholzes mit Natronlauge trat deutlicher Geruch nach Ammoniak auf. Die quantitative Bestimmung desselben gab im Mittel 0.3% Stickstoff, bezogen auf Nitroholz. Das heißt jedoch nicht, daß Stickstoff in Ammoniak-Bindung im Nitroholz vorhanden ist, denn auch beim Kochen von Nitrocellulose mit Alkalilauge ist das Auftreten von Ammoniak in geringen Mengen beobachtet worden<sup>8)</sup>.

Tafel 3. Einfluß der Nitriertemperatur.

Temp.	8°	22°	30°	40°	50°
% N	11.2	11.9	12.1	12.2	Zersetzung

Harnstoffzusatz war bei der Nitrierung ohne merklichen Einfluß. Es hat also den Anschein, daß keine nennenswerte Oxydation durch Salpetrige Säure stattfindet.

Aufteilung des Nitroholzes durch Methanol (Methanol-Nitrolignin): Absolut trockenes Nitroholz wurde bei Raumtemperatur mit der 10- bis 20-fachen Menge Methanol geschüttelt, das in kurzer Zeit dunkelrotbraun wurde. Die Methanollösung wurde abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit Methanol nachgewaschen; die Lösungen wurden vereinigt.

Beim Abdampfen des Lösungsmittels bei höchstens 35° trocknete die zurückbleibende Substanz entweder lackartig und spröde mit dunkelrotbrauner Farbe oder in leicht zu zerreibenden hellockergelben Stücken. Die beiden Formen unterschieden sich jedoch weiter nicht voneinander. Beim Pulvern wurde auch das lackartige Produkt hellbraun. Die anfallende Menge hing in hohem Maße von der Darstellungsweise des Nitroholzes ab. Die Ausbeute kann durch Nitrieren bei erhöhter Temperatur bis zu 32% des Nitroholzes gesteigert werden, doch ist dabei der Ertrag an Nitroholz niedriger, vermutlich infolge stärkerer Hydrolyse des Kohlenhydrat-Anteils. Die Behandlung des Nitroholzes nach dem Neutralwaschen mit siedendem Wasser läßt die Ausbeute noch weiter zurückgehen und vermindert den in Methanol löslichen Anteil. Das Nitroholz weist nach dem Kochen

<sup>8)</sup> M. Busch, B. 39, 1402 [1906].

eine stumpfbraune Farbe auf. Als Beispiele seien die Ergebnisse von Nitrierungen bei  $-9^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  angeführt.

Tafel 4. Nitrierungen bei verschiedener Temperatur.

Nitrier-temp.	Wasch-wasser	Ausbeute %			% Stickstoff		in Methanol lösl. %
		ber. <sup>3)</sup>	gef.	% d. Th.	Gesamt-	Ester-	
$30^{\circ}$	kalt	158			11.4		32
$20^{\circ}$	kalt	165	145	88	12.3	11.2	23.8
$20^{\circ}$	heiß	168	118	70	12.7		13.1
$-9^{\circ}$	kalt	161	159	99	11.8		16.7
$-9^{\circ}$	heiß	160	131	82	11.7	11.4	10.1

Über die Natur des von der Mischsäure und dem Waschwasser gelösten Stoffs liegen keine Untersuchungen vor.

Statt durch Abdampfen ließ sich das Nitrolignin aus der Methanollösung auch durch Fällen mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol u. ä. gewinnen. Die Fällung war jedoch nicht quantitativ und bot für das weitere Aufarbeiten keine Vorteile. An Stelle von Methanol fanden mit gleichem Erfolg Äthanol und Dioxan Verwendung. Weiterhin ist das Nitrolignin löslich in Aceton, Essigsäureäthylester, in Glykolen, Pyridin, Chinolin, Anilin, *m*-Kresol, Nitrobenzol, Ameisensäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure, verd. Alkalilauge, Alkalicarbonat und Ammoniaklösung; es ist z. Tl. löslich in höheren Alkoholen wie Propanol und Butanol, nicht löslich dagegen in Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Amylacetat, Wasser und verd. Mineralsäuren.

Wie beim Nitroholz, untersuchten wir das Methanol-Nitrolignin auf seinen Gehalt an Gesamt- und Esterstickstoff. Die Analyse nach Dumas gab maximal etwa 10%, nach Schulze-Tiemann rund 6% Stickstoff (Tafel 5).

Tafel 5. Stickstoffgehalt im Methanol-Nitrolignin.

Gesamt-	% Stickstoff		% des Gesamt-N
	Ester-	Differenz	
8.9	5.8	3.1	35
9.8	5.8	4.0	41
6.9	3.9	3.0	45

Zum Vergleich durchgeführte Nitrierungen von Ligninpräparaten nach Freudenberg und Willstätter gaben ein durchaus ähnliches Bild:

Tafel 6. Nitrierung von Ligninpräparaten nach Freudenberg und Willstätter.

Nitrierung Temp.	% Wasser	Ausbeute (Gew.-%)	% Stickstoff			% des Gesamt-N	
			Gesamt-	Ester-	Differenz		
$15^{\circ}$	7.4	83	8.4	2.6	5.8	69	Freudenberg-Lignin
$-10^{\circ}$	15.9	89	9.1	4.1	5.0	55	
$5^{\circ}$	15.9	85	9.1	4.3	4.8	53	
$0^{\circ}$	15.9	120	9.2	5.3	3.9	43	
$20^{\circ}$	15.9	100	9.3	5.6	3.7	40	
$16^{\circ}$	3.0	34	8.8	5.5	3.3	38	
$16^{\circ}$	48.6	111	2.4	0.2	2.2	92	Willstätter-Lignin
$0^{\circ}$	15.9	105	8.3	2.4	5.9	72	
$0^{\circ}$	7.4	101	8.2	3.3	4.9	60	
$5^{\circ}$	15.9	126	9.9	5.6	4.3	44	
$-10^{\circ}$	15.9	120	8.8	5.6	3.2	36	

Die technischen Lignine ließen sich durchschnittlich weniger hoch nitrieren, doch war in diesen Nitroligninen die Differenz zwischen Gesamt- und Esterstickstoff besonders groß.

Tafel 7. Nitrierung von technischen Ligninen.

Nitrierung Temp.	% Wasser	Ausbeute (Gew.-%)	% Stickstoff			% des Gesamt-N	
			Gesamt-	Ester-	Differenz		
0°	14.2	98	7.9	2.6	5.3	67	Tornesch- Lignin
0°	7.4	57	6.9	2.9	4.0	58	
-10°	15.9		7.5	3.7	3.8	50	Harnstoff- Zusatz
14°	20.3		5.2	1.4	3.8	73	
0°	15.9	91	6.7	3.1	3.6	54	
14°	48.6		4.2	0.7	3.5	83	
20°	7.4	64	7.8	4.4	3.4	44	
0°	35.7	102	3.4	0.5	2.9	85	
3°	48.6	112	3.3	0.4	2.9	88	
-10°	7.4	65	6.1	3.5	2.6	43	Bergius- Lignin
20°	7.4	68	3.5	2.2	1.3	37	

Die Farbe dieser beiden Gruppen von Nitroligninen war dunkler wie die der aus Nitroholz gewonnenen. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Methanol-Lignins.

Tafel 8. Vergleichsanalysen.

Substanz	Ber. % N	Gef. % N nach:			
		Dumas		Schulze-Tiemann	
KNO <sub>3</sub> .....	13.85	—		13.85	13.83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	21.20	20.9		0.0	—
4-Nitro-benzylnitrat	14.15 bzw. 7.07	14.23	13.95	6.79	6.99
Nitrocellulose .....		13.44	13.50	13.44	13.53