

auf 45–50° erwärmt. Danach zersetzen wir das rote Reaktionsprodukt vorsichtig unter Eiskühlung mit Methanol und verd. Schwefelsäure. Die organische Schicht nahmen wir in Äther auf und schüttelten mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser durch. Nach dem Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  wurde der Äther in einen Claisenkolben abdestilliert. Es blieb ein farbloses Öl als Rückstand, das wir im Wasserstrahlvakuum destillierten. Wir erhielten 7 g (73% des eingesetzten Tolans) einer Fraktion mit folgenden Konstanten:

Sdp.<sub>15</sub> 147–148°,  $n_D^{20}$  1.6220, Schmp. 2–3° (Lit.<sup>3</sup>)  $n_D^{20}$  1.6218, Schmp. 5–6°).

## 66. Anton v. Wacek, Wladimir Limontschew und Franz Zeisler: Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Methoxylgruppen verschiedener Ligninpräparate des Fichtenholzes

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und  
Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz]

(Eingegangen am 26. Oktober 1955)

*Herrn Professor Dr. phil. Dr. techn. h. c. Karl Freudenberg, dem großen und erfolgreichen  
Erforscher des Lignins, zum 70. Geburtstage in Verehrung gewidmet*

Während über unterschiedliche Methylierbarkeit von Hydroxylgruppen in Holz und Ligninpräparaten zahlreiche experimentelle Ergebnisse vorliegen, ist über verschiedene Haftfestigkeit des Methoxyls wenig bekannt. Diese wird daher mit Hilfe einer sehr genauen Bestimmungsmethode von Methanol in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen an mehreren Ligninpräparaten bei verschiedenen alkalischen und sauren Behandlungen untersucht.

Die Methoxylgruppierung im Holz zählt zu den am längsten bekannten und zur Charakterisierung am meisten herangezogenen funktionellen Gruppen von Holzanteilen, insbesondere von Lignin. Da aber im Säurelignin nur ein Teil (ca. 80 %) des gesamten Holzmethoxyls wiedergefunden wird, und außerdem Holocellulosen immer einen gewissen Methoxylgehalt aufweisen, schrieb man den Rest methylierten Kohlenhydraten zu. Solche wurden auch, allerdings in geringer Menge, als methylierte Uronsäuren gefunden.

Die Methoxylbestimmungen wurden allgemein nach Zeisel bzw. später nach Vieböck-Schwappach<sup>1)</sup> durchgeführt. Dabei wird das gesamte Methoxyl erfaßt, eine Unterscheidungsmöglichkeit verschieden gebundenen Methoxyls, z. B. aromatisch oder aliphatisch, ist auf diese Weise nicht gegeben. Außerdem ist dabei, wie besonders neuerdings G. Gran<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, die Gefahr vorhanden, daß von methoxylfreien Polyhydroxylverbindungen Methoxyl vorgetäuscht wird. K. Freudenberg<sup>3)</sup> hat schon vor langer Zeit versucht, durch Messung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Methoxyls bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Aufschluß über die Natur seiner Bindung zu erhalten, und fand bei Vergleich mit Modellsubstanzen,

<sup>1)</sup> F. Vieböck u. A. Schwappach, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 [1930].

<sup>2)</sup> Svensk Papperstidn. **56**, 179 [1953].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, W. Belz u. Chr. Niemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1560 [1929].

daß sich das Methoxyl von Ligninpräparaten wie aromatisches Methoxyl verhält. Eine quantitative Trennung verschieden gebundenen und eine Vermeidung vorgetäuschten Methoxyls mußte aber von einem anderen Prinzip, das gestattet, den jeweils abgespaltenen Anteil zu messen, ausgehen.

Eine von W. M. Fischer und A. Schmidt<sup>4)</sup> entwickelte Methode, die es ermöglicht, kleine Mengen Methanol in verdünnten Lösungen zu bestimmen, wurde schon vor langer Zeit, für das Holzmethoxyl von W. Ender<sup>5)</sup> und dann von K. Storch<sup>6)</sup>, herangezogen. Die Apparatur wurde von R. Skrabal<sup>7)</sup> handlicher gestaltet, die Methodik wesentlich verfeinert und für die Bestimmung sehr kleiner Mengen geeignet gemacht. Schließlich haben wir<sup>8)</sup> eine weitere Verbesserung und Vereinfachung durchführen können, durch die auch kleinste Mengen Methanol in sehr großer Verdünnung mit großer Genauigkeit bestimmt werden können.

Die Abspaltung des Methoxyls als Methanol kann bei diesem Verfahren in verschiedenster Weise vorgenommen werden, so daß dadurch Rückschlüsse über die Haftfestigkeit möglich sind. Über die Verhältnisse bei Fichtenholz im Vergleich mit verschiedenen Modells-substanzen, insbesondere bei alkalischer Behandlung und bei den Bedingungen der Säureligninbestimmung, wurde vor kurzem von uns<sup>9)</sup> ausführlich berichtet. Nur ein kleiner Teil des Holzmethoxyls verhält sich wie das von 3-Methyl-glucose. Ganz ähnlich waren auch die Ergebnisse bei Buchenholz (unveröffentlicht).

Andererseits wurde die unterschiedliche Methylierbarkeit von Hydroxylgruppen des Holzes und des Lignins wieder zur Beurteilung von deren Natur herangezogen. Zusätzliches Alkoxy! wird in die Ligninkomponente aber nicht nur durch die klassischen Methylierungsmittel eingeführt, sondern auch z. B. durch die Alkoholyse und durch Behandlung von Holzmehl mit verdünntem Alkohol nach dem Verfahren von Th. Kleinert und K. v. Tayenthal<sup>10)</sup>. Es wird im allgemeinen angenommen, daß in beiden Fällen ein ähnlicher Alkylierungsvorgang vorliegt und daß die bei Erhitzung von wäßrigen Holz-suspensionen sich stets bildenden organischen Säuren die Rolle der bei Alkoholyse zugesetzten Mineralsäure spielen.

Man erhält allerdings nur ungefähr ein Drittel des Lignins in gelöstem Zustand und die Alkylierung geht, besonders bei dem zweiterwähnten Verfahren, nicht so weit wie bei Anwendung von Dimethylsulfat oder Diazomethan. Immerhin ist die Steigerung beträchtlich. Zwischen der Haftfestigkeit des neu eingetretenen Methoxyls zeigten sich auch Unterschiede<sup>11)</sup>, denn das nach der Methode Kleinert-Tayenthal<sup>10)</sup> bereitete Lignin gab sehr leicht, z. B. schon bei Erhitzung mit wäßrigem Aceton, eingetretenen Alkohol wieder ab.

Durch eine quantitative Bestimmung des Methanols, das durch verschiedene Behandlung bei verschiedenen Ligninpräparaten abgespalten wird, hofften wir einerseits, neue Aufschlüsse über die Natur des Eintritts und der alkylierbaren Gruppen zu erhalten, andererseits vielleicht auch verschiedene Ligninpräparate dadurch näher charakterisieren zu können. Wir vergli-

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 693 [1924]; **59**, 679 [1926].

<sup>5)</sup> Angew. Chem. **47**, 227, 257 [1934].    <sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2367 [1935].

<sup>7)</sup> Z. analyt. Chem. **119**, 222 [1940].

<sup>8)</sup> A. v. Wacek u. F. Zeisler, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **1955**, 29.

<sup>9)</sup> A. v. Wacek, F. Zeisler u. P. Riegelmayr, Mh. Chem. **85**, 499 [1954].

<sup>10)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 532741; C. **1931** II, 2808; Z. angew. Chem. **44**, 788 [1931].

<sup>11)</sup> A. v. Wacek u. J. Hlava, Mh. Chem. **82**, 1046 [1951].

chen zu diesem Zweck Aceton-Lignin und Methylalkohol-Lignin (beide mit wäßrigen Lösungsmitteln nach Kleinert-Tayenthal<sup>10)</sup> gewonnen) sowie Methanol-Lignin (nach Hibbert<sup>12)</sup>) in Bezug auf alkalische Hydrolysierbarkeit des Methoxyls mit verdünnter Lauge in der Kälte und in der Hitze. Außerdem wurde bei jedem dieser Präparate die Abspaltung von Methanol unter den Bedingungen der Ligninbestimmung nach Klason untersucht.

### Aceton-Lignin

Das Aceton-Lignin wurde ähnlich wie das Alkohol-Lignin nach Kleinert-Tayenthal<sup>10)</sup> durch 2stdg. Erhitzen von vorher mit Benzol-Aceton extrahiertem Holzmehl mit einem Gemisch von Wasser-Aceton (1:1) auf 170° erhalten<sup>11)</sup>. Das Lignin wurde ebenfalls aus Aceton umgefällt, so daß das Präparat im ganzen Verlauf der Herstellung nicht mit Alkohol in Berührung kam. Das gereinigte und zur Konstanz getrocknete Produkt hatte nach Vieböck-Schwappach 15.1 % Methoxyl.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach Art der Ligninbestimmung nach Klason (72-proz. Schwefelsäure 48 Stdn. in der Kälte, dann auf 5 % verdünnt und 4 Stdn. gekocht) waren in den Mutterlaugen nur kleine Mengen (0.1 %) Methanol vorhanden. Der Rückstand hatte nach Vieböck-Schwappach 15.0 % Methoxyl \*).

Bei der alkalischen Hydrolyse wurden verschiedene Ansätze jeweils von 4 bis 125 Stdn. in der Kälte mit 3-proz. Kalilauge unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen bzw. mit 3-proz. Kalilauge am Wasserbad erhitzt. Die nach den verschiedenen Zeiten in den Mutterlaugen bestimmten Mengen Methanol, in % -OCH<sub>3</sub> des Ausgangsmaterials angegeben, finden sich in Tafel 1.

Tafel 1. Alkalische Behandlung von Aceton-Lignin

Behandlungsdauer Stdn.	Methanol i. d. Mutterlauge in %-OCH <sub>3</sub> des Ausgangsmaterials nach Behandlung:		Methoxylgehalt des ausgefällten Rückstandes nach Vieböck-Schwappach	
	a) bei Zimmer- temperatur	b) am Wasser- bad	von a)	von b)
0	—	—	15.1	15.1
4		1.03		14.41
8		1.36		
16		1.74		
24	0.24		15.00	
32		1.93		
36	0.31		15.0	
64	0.33	1.93	15.01	11.68
125	0.34		15.0	

<sup>12)</sup> A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 [1939]; Paper Trade J. **1941**, TAPPI Sect. 39.

\*) Wo nicht anders vermerkt, wurden stets zwei verschiedene Ansätze komplett parallel aufgearbeitet, also nicht nur die Titration der Mutterlauge wiederholt.

Erstaunlicherweise wird durch Alkali, selbst bei milder Behandlung, wie sie z. B. beim Entgummieren des Holzes angewendet wird, wesentlich mehr Methanol abgesprengt als mit Schwefelsäure. In der Kälte kommt die Abspaltung nach ungefähr 32 Stdn. zum Stillstand. Auch in der Hitze wird nach 32 Stdn. praktisch kein Methanol mehr abgegeben. Von den mit 1-proz. Salzsäure ausgefällten Rückständen wurde der Methoxylgehalt nach Vieböck-Schwappach bestimmt.

### Methylalkohol-Lignin

Die von Methylalkohol-Lignin nach Kleinert-Tayenthal<sup>10)</sup> bei Behandlung mit Schwefelsäure nach Klason abgegebene Menge Methanol betrug 2.42 % bei einem Methoxylgehalt des Ausgangsmaterials von 17.4 %. Der Rückstand enthielt 16.18 % Methoxyl (Vieböck-Schwappach). Alkalisch wurden in der Kälte bzw. in der Hitze die aus Tafel 2 ersichtlichen Mengen Methanol abgespalten.

Tafel 2. Alkalische Behandlung von Methylalkohol-Lignin<sup>10,11)</sup>

Behandlungs- dauer Stdn.	Methanol i. d. Mutterlauge in %-OCH <sub>3</sub> des Ausgangsmaterials nach Behandlung:		Methoxylgehalt des ausgefällten Rückstandes nach Vieböck-Schwappach	
	a) bei Zimmer- temperatur	b) am Wasser- bad	von a)	von b)
0	—	—	17.4	17.4
2		1.53		
4		1.91		
8		2.36		16.12
12	0.70			
16		3.04		15.59
24	0.71	3.65		
36	0.73	4.33		15.42
48	0.76	4.40		15.35
64		4.55		
72	0.78		17.41	
128	0.77	4.72		

Auch hier kam die Hydrolyse in der Kälte bald zum Stillstand, die Menge des abgespaltenen Methanols war aber wesentlich größer wie beim Acetonlignin. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Behandlung in der Hitze, eine Resistenz des verbleibenden Methoxyls trat hier erst nach ungefähr 120 Stdn. ein.

## Methanol-Lignin

Bei der Alkoholyse von Fichtenholzmehl nach H. Hibbert<sup>12)</sup> mit Methanol, in dem 3% Chlorwasserstoff gelöst waren, erhielten wir ein Produkt, das nach 3-maligem Umfällen aus Methanol und Trocknen bis zur Konstanz 23.40% Methoxyl enthielt. Auch dabei ging nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Lignins in Lösung. Das Methanol-Lignin wurde in gleicher Weise wie die beiden vorerwähnten Präparate behandelt, die Ergebnisse zeigt Tafel 3.

dauer Stdn.	nach Behandlung:		Vieböck-Schwappach	
	a) bei Zimmer-	b) am Wasser-	von a)	von b)
4		2.08		
12	0.73			
16		3.80		20.18
24	0.90			
32		5.10		19.46
36	0.97	5.31		
45		5.34		
58		5.34		
72	1.11			
80		6.55		
105	1.14	7.78		
128		7.95		19.32
150	1.15			

Methanol-Lignin gibt bei Behandlung mit Schwefelsäure nach Klason eine wesentlich größere Menge (6.6%) Methanol ab als das Methylalkohol-Lignin, trotzdem aber weniger als seinem Mehrgehalt an Methoxyl entsprechen würde. Auch der Ligninrückstand hat einen höheren Methoxylgehalt (16.85%). Durch die kondensierende Wirkung der Salzsäure tritt also offenbar nicht nur mehr Methoxyl ein, sondern es werden auch gegen Hydrolyse stabilere Methoxylgruppen gebildet. Dies zeigt sich auch deutlich bei der alkalischen Verseifung. Der Stillstand der Methanolabspaltung tritt sowohl in der Kälte als auch in der Wärme später ein als beim Aceton- bzw. Methyl-

alkohol-Lignin. Auch weist der Hydrolysenrückstand einen höheren Rest-methoxylgehalt auf. Man kann daraus schließen, daß nicht nur ein gradueller Unterschied in der Methylierung besteht, sondern daß auch andere Gruppen zur weiteren Methylierung herangezogen werden, somit zwischen den beiden Methylierungen prinzipielle Unterschiede bestehen.

Mit den Vorgängen bei der Alkoholyse nach Hibbert und der auf diese Weise auftretenden Alkylierung von Lignin und Modells-substanzen, haben sich in den letzten Jahren auch E. Adler<sup>13)</sup> und Mitarbeiter beschäftigt und verschiedene Reaktionsschemata diskutiert. Die Ergebnisse alkalischer Methanolabspaltungen könnten hier eine wertvolle Unterstützung zur Klärung noch offener Fragen bringen.

Die in der letzten Spalte der Tafeln angegebenen, nach Vieböck-Schwappach bestimmten Methoxylwerte der Rückstände sind, da die Gehaltsangaben nicht auf das Ausgangsmaterial bezogen werden können, nicht direkt vergleichbar. Eine quantitative Wiedergewinnung des eingesetzten Materials ist aber nicht möglich, da ein Teil durch die Behandlung löslich wird und auch mit Säure nicht mehr ausfällt. Die Methoxylwerte der Rückstände sind fast durchwegs, teilweise nicht unerheblich, höher, als nach der Methanolabgabe zu erwarten wäre. Es müssen also offenbar gerade – möglicherweise durch die Methanolabspaltung – methoxylärmere Anteile dauernd in Lösung bleiben. Es könnten aber auch Teile der Seitenkette durch Hydrolyse abgesprengt worden sein, wie es bei alkalischer Behandlung bekannt ist<sup>14, 15)</sup>.

#### Stabilität des Methoxyls in Holzhydrolysatrückständen

Zum Vergleich untersuchten wir auch einige bei technisch durchgeführten sauren Holzhydrolysen anfallende Lignine in Bezug auf die Stabilität ihres Methoxyls. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob dadurch Rückschlüsse auf die Reaktionsfähigkeit der Hydrolysatrückstände und damit deren nähere Charakterisierung bzw. die mehr oder weniger milde Behandlung durch den Hydrolysenvorgang möglich wären. Es standen uns ein Scholler-Lignin und drei Rheinau-Lignine, eines nach dem älteren, zwei nach dem neuesten Stand des Verfahrens gewonnen, zur Verfügung. Wie aus Tafel 4 zu ersehen ist, zeigen sich tatsächlich Unterschiede, die aber nicht sehr groß sind.

Ob diese Unterschiede stets und immer in der gleichen Richtung gegeben sind und ob sie ausreichen, die verschiedene Reaktionsfähigkeit zu erklären und aus den Analysenzahlen vorherzubestimmen, könnte erst dann gesagt werden, wenn sich aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen fortlaufend durchgeführter Hydrolysen und Vergleiche der Rückstände in Bezug auf ihre sonstigen Eigenschaften Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

<sup>13)</sup> E. Adler, B. O. Lindgren u. U. Saedén, *Svensk Papperstidn.* **55**, 245 [1952]; E. Adler u. B. O. Lindgren, *ebenda* **55**, 563 [1952]; E. Adler u. S. Yllner, *ebenda* **55**, 238 [1952]; **57**, 78 [1954].

<sup>14)</sup> G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 345, 348 [1936]; F. Leger u. H. Hibbert, *ebenda* **60**, 565 [1938].

<sup>15)</sup> K. Kratzl, *Mh. Chem.* **78**, 173 [1947]; K. Kratzl u. F. Rettenbacher, *ebenda* **80**, 622 [1949].

Tafel 4. Abspaltung von Methanol technischer Ligninpräparate bei der Hydrolyse

Präparat	Methoxylgehalt des Präparates nach Vieböck-Schwappach	Abgespaltene Menge $\text{CH}_3\text{OH}$ in der Mutterlauge in %- $\text{OCH}_3$ des Ausgangsmaterials		
		bei 1stdg. Kochen mit Wasser	bei 48stdg. Einw. mit 72-proz. Schwefelsäure in der Kälte; dann auf 20% verdünnt und 4 Stdn. gekocht	bei 48stdg. Einw. mit 5-proz. Natronlauge in der Kälte
1. Scholler-Lignin Holzminden	11.91	a) 0.029	a) 0.294	a) 0.059
	11.98	b) 0.029	b) 0.300	b) 0.059
2. Rheinau-Lignin alt	11.29	a) 0.027	a) 0.446	a) 0.085
	11.34	b) 0.029	b) 0.449	b) 0.087
3. Rheinau-Lignin 1954	13.35	a) 0.049	a) 0.228	a) 0.076
	13.44	b) 0.051	b) 0.246	b) 0.082
4. Rheinau-Lignin neu	11.50	—	a) 0.253	a) 0.126
	11.61	—	b) 0.264	b) 0.146

Die ungewöhnliche Angabe auf Tausendstel % ist infolge der großen Genauigkeit der analyt. Bestimmung berechtigt. Man ersieht dies aus der geringen Streuung der angeführten Parallelwerte, die auch hier aus zwei verschiedenen, von Anfang an unabhängig voneinander durchgeführten Ansätzen, (a) und (b), stammen und deshalb angeführt sind. Die einzelnen Werte von a) und b) sind Mittelwerte aus mehreren Methanolbestimmungen der jeweils gleichen Mutterlauge.

Zur Durchführung der Arbeit wurden von der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung Mittel zur Verfügung gestellt, wofür hier bestens gedankt sei.

#### Beschreibung der Versuche

Die Ligninpräparate wurden nach Kleinert-Tayenthal<sup>10)</sup> bzw. Hibbert<sup>12)</sup> hergestellt, dreimal aus Aceton bzw. Methanol umgefällt und bis zum konstanten Gewicht i. Vak. bei 45–50° getrocknet. Von jedem Präparat wurden ungefähr 2 g genau abgewogen und in einem Meßkolben in 200 ccm 3-proz. Kalilauge gelöst. Von dieser Stammlösung wurden je 10 ccm zur Analyse genommen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wurde am Ende des Rückflußkühlers ein mit Wasser abgeschlossenes U-Rohr angebracht. Nach Beendigung der Erhitzung wurde die Sperrflüssigkeit zum Hauptansatz hinzugefügt. Vor der Methanolbestimmung wurde das Lignin mit 1-proz. Salzsäure ausgefällt, der Lignin-Niederschlag gut gewaschen, das Filtrat schwach alkalisch gemacht (ein Körnchen festes Phenolphthalein als Indikator zugefügt) und in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Für die Analysen wurden je 2 ccm entnommen und in der von v. Wacek und Zeisler<sup>8)</sup> angegebenen Apparatur auf Methanol untersucht.

Für die Ligninbestimmungen nach Klason wurden 0.3 g des jeweiligen Präparates verwendet. Nach der Kochung mit der verd. Säure und Filtration des Ligninrückstandes wurde das Filtrat ebenfalls unter Eiskühlung vorsichtig mit festem Kaliumhydroxyd ganz schwach alkalisch gemacht. Auch hier wurden 2 ccm für die Methanolbestimmung verwendet.