

# Vergleichende Untersuchungen an den mit Wasser fällbaren Anteilen von Organosolvligninen der europäischen Fichte.

Von  
A. Wacek und J. Hlava.

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

(Eingelangt am 2. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Im Bestreben, ein möglichst unverändertes Lignin zu erhalten, wurde die Extraktion dieses Holzanteils mit allen möglichen organischen Lösungsmitteln versucht. Für die so gewonnenen Präparate hat *K. Freudenberg*<sup>1</sup> die Bezeichnung Organosolvlignine gewählt. Die Auslösung gelingt unter milden Bedingungen nur, wenn gleichzeitig geringe Mengen Mineralsäuren, hydrolytisch wirkende Salze oder Halogene anwesend sind (oder in bestimmter Weise halogenierte Lösungsmittel verwendet werden), in Abwesenheit dieser meist als „Katalysatoren“ bezeichneten Stoffe nur bei wesentlich höherer Temperatur, bei der dann offenbar aus dem Holz entstehende organische Säuren die Rolle des Katalysators übernehmen. Das allem Anschein nach notwendigerweise mit einem hydrolytischen Vorgang gekoppelte Herauslösen führt in der Regel auch nur zur Gewinnung und Entfernung eines verhältnismäßig kleinen Anteils des Lignins. Erst in neuester Zeit gelang es *K. Freudenberg* und *W. Stumpf*<sup>2</sup>, mit inerten Lösungsmitteln auch bei Zimmertemperatur bis 85% des Lignins zu extrahieren.

Geringe Mengen (8 bis 10% des Gesamtlignins) lassen sich aber, wie *F. E. Brauns*<sup>3</sup> gezeigt hat, auch ohne Zusatz von Säuren und bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol in Lösung bringen. Dieses interessante, auf schonendste Weise gewonnene „native Lignin“ von

---

<sup>1</sup> *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 857 (1942).

<sup>2</sup> *Angew. Chem.* **62**, 537 (1950).

<sup>3</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2120 (1939).

sehr heller Farbe zeigt Reaktionen, besonders auch Farbreaktionen, die andere, unter energischeren Bedingungen gewonnene Präparate nicht mehr aufweisen und wird in letzter Zeit daher vielfach als Standard-Vergleichspräparat herangezogen, da hier die Annahme, ein möglichst unverändertes Produkt in Händen zu haben, noch am meisten Berechtigung hat. Die ersten Fraktionen des von *Freudenberg* und *Stumpf* erhaltenen Lignins stimmen mit dem nach *Brauns* hergestellten weitgehend überein, während die späteren einen höheren Methoxylgehalt aufweisen.

Bei den meisten Organosolvligninen hatte man aber sehr bald die Beweise in der Hand, daß es sich bei der Auslösung nicht um einen rein physikalischen oder einen einer Hydrolyse folgenden rein physikalischen Lösungsvorgang handelt, da zweifellos in den gewonnenen Ligninpräparaten Eintritt des jeweiligen Lösungsmittels — und zwar in chemischer Bindung — feststellbar war. Bei den Lösungsmitteln mit alkoholischen Hydroxylgruppen zeigte sich dies schon im abnorm hohen Alkoxygehalt der isolierten „Lignine“<sup>4</sup>, was besonders von *E. Hügglund* und *H. Urban*<sup>5</sup> auch mit höheren Alkoholen untersucht wurde. *H. Hibbert*<sup>6</sup> konnte dann bei seinen durch Alkohololyse isolierten monomeren Bausteinen auch die Art dieser chemischen Bindung feststellen, da in diesen die Alkoholradikale in Ätherbindung an einer Ketolgruppierung wiedergefunden wurden. Bei phenolischen Lösungsmitteln zeigt die Gewichtszunahme des Lignins, daß ebenfalls ein Eintritt des Phenols stattfindet. Von diesem ist nur ein minimaler Anteil wieder abspaltbar und es konnte auch gezeigt werden, daß bei der Verknüpfung eine C—C-Kondensation in o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eine Rolle spielt<sup>7</sup>.

Bei den zahlreichen Versuchen, die mit den verschiedensten organischen Säuren durchgeführt wurden, können Veresterungen, bei Oxy- und Mercaptosäuren noch andere Reaktionen eintreten.

Wie verhalten sich nun aber Lösungsmittel mit anderen funktionellen Gruppen, bei denen eine Verätherung oder eine Veresterung nicht stattfinden kann, oder solche, bei denen überhaupt keine funktionelle Gruppe vorhanden ist, insbesondere also z. B. Ketone oder inerte Lösungsmittel?

Von der Gruppe der Ketone war gelegentlich Aceton als Extraktionsmittel versucht worden. Bei methyliertem Buchenholz<sup>8</sup> lassen sich nach der Methode der „Primärlignin“-Herstellung von *A. Friedrich*

<sup>4</sup> *A. Friedrich* und *J. Diwald*, Mh. Chem. **46**, 31 (1925). — *B. Holmberg* und *S. Runius*, Svensk kem. Tidskr. **37**, 189 (1925).

<sup>5</sup> Cellulosechemie **8**, 69 (1927); **9**, 49 (1928).

<sup>6</sup> *H. Hibbert*, *A. B. Cramer* und *M. J. Hunter*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939). — *H. Hibbert*, Paper Trade J. **1941**, TAPPI Section 39.

<sup>7</sup> *A. Wacek* und *H. Däubner-Rettenbacher*, Mh. Chem. **81**, 266 (1950).

<sup>8</sup> *A. v. Wacek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1604 (1928).

nennenswerte Mengen methylierten Lignins herauslösen. *A. Friedrich*<sup>9</sup> selbst hat auf diese Weise auch aus nichtmethyliertem Fichtenholz ein Acetonlignin gewonnen, das einen Methoxylgehalt von 10,71% aufwies, der aber nach Umfällen aus alkohol. Lösung mit Äther auf 14,5 bis 15,5% stieg. Er schloß daraus auf eine Aufnahme von Aceton durch das Lignin, das aber allein durch das Umfällen wieder abgespalten würde. Eine chemische Bindung wäre darnach kaum vorstellbar. *K. Freudenberg*<sup>10</sup> hat in letzter Zeit ebenfalls Acetonlignin, aber ohne Salzsäurezusatz aus Fichtenholz hergestellt. Die Ausbeuten sind nicht groß, der Methoxylgehalt war 16,01%.

Bei Verwendung verschiedener Ketone erhofften wir aus den analytischen Daten der Ketonlignine vielleicht einen Rückschluß ziehen zu können, ob auch Ketone in die entsprechenden Organosolvignine in chemischer Bindung eintreten. Zu diesen analytischen Vergleichen zogen wir dann noch Äthanol- und Methanollignin, zum Teil Dioxanlignin und Hydrotroplignin, das nach dem Verfahren von *R. H. McKee*<sup>11</sup> also ohne organische Lösungsmittel) hergestellt wurde, heran. Wir bestimmten von den funktionellen Gruppen die Methoxylgruppe, den aktiven Wasserstoff und die Carbonylgruppe, letztere teils durch den nicht Methan liefernden Verbrauch an *Grignardscher* Lösung indirekt, teils auch direkt durch Phenylhydrazonbildung und fallweise noch  $-C-CH_3$ -Gruppe und abspaltbares Isopropyliden.

Die Herstellung von Acetonlignin aus Fichtenholzmehl nach der Methode von *Friedrich* zur Gewinnung des sogenannten „Primärlignins“ ergab nur sehr geringe Ausbeuten. Wir haben die Einwirkungszeit der verd. Salzsäure (1:1) von 24 Stdn. bis zu 3 Monaten ausgedehnt, nach dieser Vorhydrolyse mit Aceton bei Zimmertemperatur wochenlang oder mit siedendem Aceton von 8 bis 24 Stdn. behandelt — die Ausbeuten an Lignin betragen nur einige Zehntel bis höchstens 2% des Holzgewichtes. Eine bemerkenswerte Verbesserung der Ausbeute (bis 14%) ist nur bei Druckkochung und wesentlich höherer Temperatur (150°) zu erzielen. Bei allen längeren oder energischeren Behandlungen mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure machen sich aber auch schon die Selbstkondensationsprodukte des Acetons, Mesityloxyd und Phoron, störend bemerkbar.

Wir versuchten daher, die beiden sich möglicherweise abspielenden Vorgänge — Hydrolyse und Extraktion — zu trennen. Wir wuschen das Holzmehl nach langer Einwirkung der verd. Säure bis zum Ver-

<sup>9</sup> *A. Friedrich*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **168**, 50 (1927); **176**, 127 (1928).

<sup>10</sup> *K. Freudenberg* und *W. Heimberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **83**, 527 (1950); „Das Papier“ **4**, 317 (1950).

<sup>11</sup> *Ind. Engng. Chem.* **38**, 382 (1942).

schwinden der Säurereaktion und behandelten erst dann bei 120° mit Aceton. Dabei konnten nur Spuren Lignin ausgelöst werden. Ebenso geht aus unbehandeltem Holz mit Aceton allein bei 120° praktisch nichts in Lösung, es ist also die gleichzeitige Anwesenheit von Aceton und Säure für den Vorgang maßgebend. Dies spricht für eine Reaktion des Lignins mit dem Aceton, wofür dann auch andere Hinweise gefunden wurden.

*H. v. Euler*<sup>12</sup> hat festgestellt, daß  $\alpha$ -Oxyketone in alkalischer Lösung zu drei Viertel in der Endiolform vorliegen.

Eine alkalische Vorbehandlung des Holzes, die wir vornahmen, um vielleicht die Bildung einer solchen Gruppierung aus einer Ketolgruppierung des Ligninbausteins, wie sie im *Hibbert*schen Monomeren nachgewiesen wurde, zu begünstigen und diese erst dann mit Aceton nach Art der Acetonzucker zu kondensieren und so abzufangen, erbrachte keine höhere Ausbeute.

Die mit Aceton unter Salzsäurezusatz gewonnenen Lignine hatten je nach Behandlung schwankende Methoxygehalte (10,3 bis 13,9%), ohne einen irgendwie gearteten gesetzmäßigen Zusammenhang erkennen zu lassen. Am häufigsten wurden Werte um 10,3% gefunden. Offensichtlich liegen keine einheitlichen Präparate vor. Bei einem konnten wir auch eine Trennung in einen laugelösliehen, höhermethoxylierten Anteil und einen laugeunlöslichen mit niedrigerem Methoxygehalt durchführen.

Zahlreiche Versuche, die Salzsäure durch einen anderen „Katalysator“ — wir versuchten vor allem Borsäure — zu ersetzen, führten ebensowenig zu brauchbaren Ergebnissen. Wir arbeiteten durchwegs bei einer Temperatur von 120°. Erst bei sehr hohen Zusätzen von Borsäure (10 bis 20 g auf 20 g Holz) gehen größere Mengen in Lösung (5 bis 15% des Holzes). Der Methoxygehalt ist aber um so niedriger, je größer die Ausbeute an „Lignin“ ist und sind auch hier die Präparate in verschieden hoch methylierte Anteile zu trennen.

*Th. Kleinert* und *K. v. Tayenthal*<sup>13</sup> haben schon vor vielen Jahren gezeigt, daß man bei höherer Temperatur mit Alkohol-Wasser-Gemischen (1 : 1) einen großen Teil des Holzes in Lösung bringen kann, auch wenn keine Mineralsäure zugesetzt wird. Wir haben diesen Versuch mit Äthylalkohol und in gleicher Weise mit Methylalkohol- und Aceton-Wasser-Gemischen durchgeführt und erhielten dabei äußerlich und in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Lignine in einer Menge von rund 10% des Holzgewichtes. Das mit Aceton gewonnene hatte einen Methoxygehalt von 14,5%, das mit Äthanol von 16,31% (als Methoxyl berechnet) und das mit Methanol von 17,47%. Die Alkoxygehalte dieser Alkohol-

<sup>12</sup> Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26, 12 (1949).

<sup>13</sup> D. R. P. 53274; Z. angew. Chem. 44, 788 (1931).

lignine sind zwar wesentlich niedriger wie die der nach *F. E. Brauns* und *H. Hibbert* hergestellten Methanol- und Äthanollignine, doch geht aus den Zahlen klar hervor, daß auch bei der Druckkochung mit wäßrigen Alkoholen diese mit dem Alkohol reagieren und somit kein natives Lignin isoliert wird.

Wir konnten aber auch die sehr auffällige Beobachtung machen, daß sich einzelne Lignine wechselseitig ineinander überführen lassen. Wird nämlich das Acetonlignin unter gleichen Bedingungen wie das Holz selbst mit Äthylalkohol-Wasser-Gemischen behandelt, so geht es in ein Äthylalkohollignin<sup>14</sup> mit dem gleichen Alkoxygehalt wie das direkt aus Holz gewonnene über (16,45% —OCH<sub>3</sub>). Umgekehrt gibt ein Äthylalkohollignin bei gleicher Behandlung mit Aceton ein Produkt mit 14,56% Methoxyl, was dem direkt gewonnenen Acetonlignin entspricht.

Die Übereinstimmung beschränkt sich aber nicht allein auf den Methoxylgehalt, sondern geht wesentlich weiter, was besonders bei einem Vergleich mit den Werten anderer funktioneller Gruppen — aktiver Wasserstoff und Carbonyl — über die später noch eingehender berichtet wird, zum Ausdruck kommt.

Tabelle 1.

Ligninart	%—OCH <sub>3</sub>	%—akt. H	%—C=O
Acetonlignin (aus Holz) . . . . .	14,50	0,74	5,93
Acetonlignin (aus Äthylalkohollignin) . . . . .	14,56	0,75	5,45
Äthylalkohollignin (aus Holz) . . . . .	16,31	0,65	3,57
Äthylalkohollignin (aus Acetonlignin) . . . . .	16,45	0,64	3,50

Die wäßrigen Acetonlösungen waren nach der Druckkochung sauer (pH = zirka 4,5). Wir versuchten daher auch hier, ob sich vielleicht ein hydrolytischer Vorgang von der eigentlichen Extraktion getrennt durchführen läßt. Wir erhitzen Holz zuerst mit Wasser allein durch 3 Stdn. auf 180°, trockneten nach Absaugen den Rückstand an der Luft und erhitzen dann erst in zweiter Stufe während 1 Std. mit Aceton allein auf die gleiche Temperatur. Dabei erhält man ungefähr nur ein Drittel der Ausbeute wie bei Kochung mit 50%igem Aceton in einer Stufe und das erhaltene Lignin hat einen wesentlich niedrigeren Methoxylgehalt (10,27%). Es läßt sich mit Lauge nicht in verschiedenen hochmethylierte Anteile trennen.

Auch bei Druckkochung mit Wasser und Aceton ist also die gleich-

<sup>14</sup> Wir bezeichnen die nach *Kleinert-Tayenthal* hergestellten Alkohol-lignine in dieser Weise, um eine Verwechslung mit den durch Alkohololyse nach *Brauns-Hibbert* gewonnenen Methanol- und Äthanolligninen zu vermeiden.

zeitige Anwesenheit von Aceton und der (sauren) wäßrigen Flüssigkeit von Bedeutung.

Bei Versuchen, den vermuteten Eintritt von Aceton durch Wiederabspaltung der Isopropylidengruppe nachzuweisen, zeigte sich, daß bei saurer Hydrolyse, die wir nach *R. Kuhn* und *H. Roth*<sup>15</sup> durchführten, keine jodoformbildenden Substanzen im Destillat vorhanden waren.

Bei analog durchgeführter alkalischer Verseifung gaben alle Ligninpräparate sehr geringe Mengen jodverbrauchender flüchtiger Verbindungen ab, die wir als % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> berechneten, ohne behaupten zu wollen, daß tatsächlich Aceton oder *nur* Aceton übergeht. Interessant ist aber, daß die Ketonlignine ungefähr 10mal soviel dieser flüchtigen Verbindungen abgeben als die Alkohollignine, ein Acetessigesterlignin sogar die 100fache Menge. Bei letzterem konnte Aceton auch qualitativ einwandfrei nachgewiesen werden.

Tabelle 2.

Ligninart	gef. % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Methylalkohollignin . . . .	0,066
Äthylalkohollignin . . . . .	0,055
Acetonlignin . . . . .	0,48
Acetessigesterlignin . . . .	4,15 (bei saurer Hydrolyse 0,75)

Um eine Klärung über den Eintritt des Acetonrestes in das Lignin zu erzielen, wäre es das Naheliegendste, ein durch irgendwelche analytisch leicht nachweisbare Gruppen markiertes Aceton zu verwenden. In der Wahl solcher Gruppen ist man aber leider durch den Umstand sehr beschränkt, daß einerseits die meisten die Reaktionsweise des Acetons sicherlich stark beeinflussen, andererseits manche substituierte Acetone nicht leicht in größerer Menge zugänglich sind. Ein zweiter Weg ist, andere Ketone mit voraussichtlich gleicher oder ähnlicher Reaktionsweise zu verwenden und aus dem analytischen Vergleich der erhaltenen Ketonlignine indirekt Rückschlüsse über den Eintritt zu ziehen.

Zur ersten Gruppe gehören Versuche zur Darstellung eines Acetessigesterlignins, das bei Druckkochung von Holz mit Wasser (180°), nachheriger Extraktion mit siedendem Acetessigester und Fällung mit Äther in einer Ausbeute von 2 bis 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% des Holzgewichtes erhalten wurde. Sowohl bei saurer wie bei alkalischer Hydrolyse werden aus diesem ungleich größere Mengen Aceton (bzw. flüchtige Verbindungen) abgespalten als bei anderen Ligninen, was den Eintritt des Acetessigesters in das Lignin wohl beweist. Bei der Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten dieses Esters

<sup>15</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1285 (1932).

ist aber eine Aussage über die Art des Eintrittes, insbesondere, ob dieser analog wie beim Aceton erfolgt, nicht möglich.

Als Vertreter der zweiten Gruppe der Ketonlignine versuchten wir ein Cyklohexanon und ein Methyl-äthylketonlignin herzustellen. Während sich Cyklohexanon wenig bewährte, konnte mit Methyl-äthylketon ein entsprechendes Lignin in genau der gleichen Weise wie mit Aceton, ebenfalls in einer Ausbeute von rund 10% des Holzgewichtes, gewonnen werden und es ist wohl auch anzunehmen, daß dieses Homologe in der gleichen Weise reagiert. Der Methoxylgehalt des Methyl-äthylketonlignins ist 14,08%, ist also um 0,42% geringer als beim Acetonlignin, woraus sich eine Gewichtszunahme für 100 g Acetonlignin von 2,98 g, entsprechend 0,2128 Mol  $-\text{CH}_2$ , ergibt. Da, die gleiche Reaktion vorausgesetzt, die gleiche Anzahl Mole Aceton darin enthalten sein muß, bedeutet dies, daß auf 469,8 Acetonlignin ein Mol Aceton kommt, bzw. die mit einem Aceton umgesetzte Menge Lignin rund 430 g beträgt, wenn die Reaktion unter Austritt eines Moleküls Wasser erfolgt. Der Methoxylgehalt des acetonfreien Lignins errechnet sich dann zu 15,85%.

Der Gehalt an  $-\text{CO}$  würde sich beim Acetonlignin auf 5,96%, beim Methyl-äthylketonlignin auf 5,79% belaufen, falls nur eine Carbonylgruppe in den entsprechenden Präparaten vorhanden ist. Gefunden wurden 5,93% und 5,66%. Für eine Carbonylgruppe im ketonfreien Rest von 430 errechnet sich ein Gehalt von 6,51%  $-\text{CO}$ . Für Dioxanlignin (ebenfalls durch Druckerhitzung nach *Kleinert-Tayenthal* erhalten) fanden wir 6,38%. Dies würde bedeuten, daß sich der Gehalt an Carbonyl durch den Eintritt des Ketons nicht ändert und somit entweder die ursprünglich im Lignin vorhandene oder die Carbonylgruppe des Ketons bei der Kondensation quantitativ verbraucht wird.

Zum Vergleich mit Ligninen, bei deren Gewinnung überhaupt keine Lösungsmittel mit funktionellen Gruppen zur Verwendung kamen, stellten wir ein Dioxanlignin und ein Hydrotropilignin<sup>11</sup> her. Letzteres hat einen wesentlich tieferen Methoxylgehalt (11,55%) als die Organosolv-lignine und läßt sich auch durch Druckkochung in üblicher Weise nicht in ein Äthylalkohollignin mit den sonst für dieses gefundenen analytischen Daten überführen. Insbesondere ist der Alkoxygehalt des so gewonnenen Äthylalkohollignins immer noch sehr tief (12,3%). Die Auslösung des Lignins mit m-Xyloisulfonat verursacht offenbar tiefergreifende Veränderungen, so daß das Hydrotropilignin als Vergleichssubstanz ungeeignet ist.

Dioxanlignin wurde schon vor langer Zeit von *O. Engel* und *E. Wedekind*<sup>16</sup>, von *K. Storch*<sup>17</sup> und ebenso von *N. I. Nikitin* und *I. M. Orlowa*<sup>18</sup>

<sup>16</sup> D. R. P. 581 806 (1933); *E. Wedekind*, *Cellulosechemie* 17, 47 (1936).

<sup>17</sup> *Cellulosechemie* 17, 49 (1936).

<sup>18</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69, 2434 (1936).

hergestellt und untersucht und in neuester Zeit von *K. Freudenberg* und *W. Stumpf*<sup>2</sup> in sehr guter Ausbeute aus Holz isoliert. In diesen Fällen wurde Salzsäurezusatz angewendet. Es läßt sich aber auch, und zwar in gleicher Ausbeute wie die Alkohollignine (9 bis 10% des Holzgewichtes), durch Druckkochung nach *Kleinert-Tayenthal* erhalten. Es hat einen Methoxylgehalt von 15,44%. *Nikitin* und *Orlowa* geben 15,2 bis 15,8% OCH<sub>3</sub> an.

Eine CH<sub>3</sub>—C-Gruppenbestimmung nach *Kuhn-Roth-Wiesenerger*<sup>19</sup> ergab:

Methylalkohollignin . . . . .	1,74%	CH <sub>3</sub> CO
Äthylalkohollignin . . . . .	4,89%	„
Acetonlignin . . . . .	3,72%	„

Methylalkohollignin, bei dem kein Neueintritt von CH<sub>3</sub>·C- möglich ist, liefert zwar den tiefsten Wert, doch ließe das Resultat auf eine schon im Lignin ursprünglich vorhandene derartige Gruppierung schließen. Eine Acetylgruppenbestimmung in diesem Lignin mit 1 n methylalkohol. Natronlauge (also ohne vorhergehende Oxydation) zur Feststellung einer vielleicht schon ursprünglich vorhandenen Acetylgruppe ergab den niedrigen Wert von 0,75%, wobei noch fraglich ist, ob es sich dabei tatsächlich um Acetyl bzw. nur Acetyl handelt. Unter Umständen könnten dabei auch ähnliche Vorgänge wie bei der „reversiblen Aldolspaltung“ eine Rolle spielen<sup>20</sup>.

Zweifellos ist aber die auch beim Acetonlignin auftretende wesentliche Steigerung des CH<sub>3</sub>—C-Gehaltes ein weiterer Beweis für den Aceton-eintritt in das Ligninmolekül.

Für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wurde die betreffende Ligninprobe in absolut trockenem Dioxan oder Pyridin gelöst, eine genau gemessene Menge Methylmagnesium-Jodidlösung hinzugefügt und nach Ablesung der gebildeten Methanmenge (akt. Wasserstoff) mit Wasser vollkommen zersetzt. Die Differenz zum Blindwert, der durch Zersetzung der gleichen Menge *Grignardscher* Lösung nur mit Wasser erhalten wurde, ergab den ohne Methanbildung erfolgten Verbrauch an Methylmagnesiumjodid (als Carbonyl berechnet). Die Ausführung erfolgte in einem nach dem Prinzip von *E. P. Kohler* und *N. K. Richtmeyer*<sup>21</sup> konstruierten, von *I. Morghen*<sup>22</sup> wesentlich modifizierten und verbesserten Apparat.

Als Testsubstanz verwendeten wir Vanillin, das eine phenolische Hydroxylgruppe sowie eine Aldehydgruppe und  $\alpha$ -Oxypropioquajakon, das eine phenolische Hydroxylgruppe, eine Ketogruppe und eine dazu  $\alpha$ -ständige

<sup>19</sup> *E. Wiesenerger*, Mikrochem. **33**, 1 (1951). Die Analysen wurden in dankenswerter Weise von Doz. Dr. *E. Wiesenerger* am Organ.-chem. Institut der Universität Graz ausgeführt.

<sup>20</sup> *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. **80**, 622 (1949).

<sup>21</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3736 (1930).

<sup>22</sup> Unveröffentlicht. Wir danken Herrn Dr. *Morghen* auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung der Konstruktionszeichnungen. Vgl. dazu *A. Soltys*, Mikrochem. **20**, 107 (1936).

alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten vorzüglich überein:

	% akt. Wasserstoff		% Carbonyl	
Vanillin.....	gef. 0,67,	ber. 0,67	gef. 18,38,	ber. 18,41
$\alpha$ -Oxypropioquajakon....	gef. 1,02,	ber. 1,02	gef. 14,02,	ber. 14,28

Aus den Werten für das  $\alpha$ -Oxypropioquajakon ist zu ersehen, daß dieses in Dioxanlösung zu 100% in der Ketoform vorliegt. Da wir unsere Bestimmungen bei den Ligninpräparaten ebenfalls in Dioxan vornahmen, glauben wir, die bei manchen Ketolen beobachteten Unregelmäßigkeiten, die auf enolisierenden Einfluß verschiedener Lösungsmittel zurückgeführt werden<sup>23</sup>, nicht befürchten zu müssen. Einige Ligninpräparate, die wir auch in Pyridin untersuchten, gaben auch in beiden Lösungsmitteln die gleichen Resultate.

Für die verschiedenen Lignine wurden gefunden:

Tabelle 3.

Bei der Druckkochung verw. Lösungsmittel	—OCH <sub>3</sub>	akt. H	Carbonyl
Methylalkohol .....	17,47	0,67	3,74
Äthylalkohol .....	16,31	0,65	3,57
Aceton .....	14,50	0,74	5,93
Methyläthylketon .....	14,08	0,71	5,66
Dioxan .....	15,44	0,80	6,28
Aus den Ketonligninen für den lösungsmittel- freien Rest von 430 berechnet.....	15,85	0,808	6,51

Im Prinzip kann man auch den Unterschied zwischen den (als Methoxyl berechneten) Gesamtalkoxylgehalten verschiedener Alkanolignine zur Berechnung des ursprünglichen Methoxylgehaltes, der Anzahl eingetretener Mole und damit auch des auf 1 Mol eingetretenen Alkohols entfallenden Äquivalentgewichtes benützen, wenn man annimmt, daß äquivalente Mengen der verschiedenen Alkohole umgesetzt werden<sup>24</sup>.

<sup>23</sup> Vgl. dazu *M. Lieff, G. F. Wright und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 865 (1939).*

<sup>24</sup> Aus I:  $b = \frac{a + 31x}{100 + n \cdot 14x} \cdot 100 = \% \text{ Alkoxy} \text{ (als Methoxyl berechnet)}$  nach Eintritt von  $x$  Molen eines aliphatischen Alkohols mit  $n$  Kohlenstoffatomen auf 100 g Substanz mit dem ursprünglichen Methoxylgehalt  $a$ .

II:  $c = \frac{a + 31x}{100 + n_1 \cdot 14x} \cdot 100 = \% \text{ Alkoxy} \text{ (als Methoxyl berechnet)}$  für den gleichen Fall mit einem homologen Alkohol der Kohlenstoffanzahl  $n_1$ .

Aus I und II berechnet sich (unter Annahme der gleichen Anzahl  $x$  reagierender Mole in beiden Fällen) für:

$$x = \frac{100(b-a)}{3100 - n \cdot 14b} \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{100(b-c)}{14(n_1c - nb)}$$

Die Unterschiede in den Gesamtalkoxylwerten, besonders benachbarter Homologer, sind aber klein und ist eine für eine Berechnung ausreichende Konstanz der „Methoxyl“-werte bei den gewonnenen Präparaten nicht vorhanden. Die nach *Kleinert-Tayenthal* erhaltenen Ketonlignine wiesen hingegen nur sehr geringe Schwankungen im Methoxylwert auf. Bei sechs verschiedenen Ansätzen erhielten wir bei Acetonlignin Methoxyl: 14,47%, 14,53%, 14,54%, 14,46%, 14,43%, 14,56%; bei Methyl-äthylketonlignin bei zwei verschiedenen Ansätzen: 14,08% und 14,09%. Bei sämtlichen Analysen wurden Parallelbestimmungen ausgeführt, die sich sehr wenig unterschieden. Der aus den Ketonligninen errechnete Wert von 430 mit einem Methoxylgehalt von 15,85% für den mit einem Mol Keton verknüpften Grundbaustein ist daher vielleicht mit geringerer Unsicherheit behaftet und man konnte jetzt umgekehrt versuchen, auf dieser Grundlage unter Annahme des Eintrittes von 1 Molekül Alkohol (unter Wasserabspaltung) auf diesen Baustein die Gesamtalkoxylgehalte verschiedener Alkanollignine zu berechnen und mit am selben Holz gefundenen bzw. teilweise aus der Literatur bekannten zu vergleichen. In der Tabelle 4 (S. 1056) sind diese Werte gegenübergestellt.

Man ersieht aus den Resultaten, daß die gefundenen Höchstwerte für den als Methoxyl berechneten Gesamtalkoxylgehalt zum größten Teil den berechneten nahekommen, obwohl bei den verschiedenen Autoren teilweise etwas abgeänderte Versuchsbedingungen und natürlich verschiedene Holzproben verwendet wurden.

Bei Verwendung von Salzsäure, besonders von wasserfreier unter den jetzt üblichen Alkohololysebedingungen, scheint also tatsächlich ein Mol des betreffenden Alkohols auf ein Bausteinäquivalent von 430 einzutreten. *E. Hägglund* und *H. Urban*<sup>25</sup> nehmen auf Grund ihrer Resultate bei der Amylalkoholyse einen Körper von rund 400 an.

Bei den nach *Kleinert-Tayenthal* gewonnenen Alkoholligninen muß ein abweichender Reaktionsvorgang vorliegen. Der Methoxylgehalt eines Methylalkohollignins betrug 17,47%. Bei einem ursprünglichen Methoxylgehalt von 15,85% würde dies den Eintritt von 0,0567 Mol Methylalkohol auf 100 g ursprüngliches Lignin bedeuten. Das Äthylalkohollignin hatte einen Alkoxygehalt von 16,31% (als  $\text{OCH}_3$  berechnet).

und

$$a = b - \frac{(b - c) (3100 - n \cdot 14 b)}{14 (n_1 c - n b)}$$

Für das mit 1 Mol Alkohol reagierende Äquivalent  $y$  ergibt sich:

$$y = \frac{14 (n_1 c - n b)}{b - c}$$

<sup>25</sup> Cellulosechemie 9, 49 (1928).

Tabelle 4.

Für die Alkoholyse verwendeter Alkohol	Berechnete Werte für 1 Mol Alkohol pro 430			Von versch. Autoren <i>gefundene</i> Werte an Gesamtalkoxyl	
	% Gesamt- alkoxyl als —OCH <sub>3</sub> berechnet	% OCH <sub>3</sub>	% Alkoxy —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Gesamtalkoxyl- wert in Prozent	Antor und Literaturstelle
Methanol	22,33	22,33		21,6—22,0 22,2 21,8—23,2	<i>F. Brauns</i> und <i>H. Hibbert</i> , <i>Canad. J. Res.</i> , Sect. B <b>13</b> , 28 (1935). <i>A. Friedrich</i> , <i>IV. Mitt.</i> <i>physiol. Chem.</i> <b>176</b> , 128 (1928). <i>A. Wacek</i> und <i>W. Li-</i> <i>montschew</i> , unveröff.
Äthanol	21,64	14,88	9,83 —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20,5—21,45 21,56 20	<i>A. Friedrich</i> , <i>I. Mitt.</i> , <i>Mh. Chem.</i> <b>46</b> , 32 (1925) („Primär- lignin“). <i>B. Holmberg</i> , <i>XVIII.</i> <i>Mitt.</i> , <i>Svensk Pappers-</i> <i>tidn. H II B</i> (1947), <i>Hägglund-Festschrift.</i> <i>A. Wacek</i> und <i>W. Li-</i> <i>montschew</i> , unveröff.
Butanol	20,4	14,02	15,02 —OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	19,7	<i>H. Charbonnier</i> , <i>Paper</i> <i>Trade J.</i> <b>114</b> , 31 (1942).
Pentanol	19,82	13,63	17,40 —OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) 17,3	<i>E. Hägglund</i> und <i>H. Ur-</i> <i>ban</i> , <i>Cellulosechemie</i> <b>9</b> , 49 (1928).

Darnach müßten 0,0174 Mol Äthylalkohol eingetreten sein, also weniger als  $\frac{1}{3}$  Äquivalent des Methylalkohols.

Wurden die Alkohollignine mit verdünntem Alkali gekocht und dann mit Säure wieder ausgefällt, so wurden bei beiden die Methoxylwerte gesenkt, und zwar auf den gleichen Wert (15,79 bzw. 15,85%), der dem errechneten Methoxylgehalt des Bausteins von 430 entspricht und dem gefundenen des Dioxanlignins (15,44%) sehr nahe kommt.

Äthanollignin, nach den üblichen Alkoholysebedingungen hergestellt, zeigt im Gegensatz dazu, wie *B. Holmberg* und *S. Runius*<sup>26</sup> fanden, keine Senkung, oder, wie *E. Hägglund* und *H. Urban*<sup>27</sup> bei einem aus isoliertem Lignin gewonnenen Äthanollignin feststellten, sogar eine Steigerung des Methoxylgehaltes, was letztere auf die Herauslösung

<sup>26</sup> *Svensk kem. Tidskr.* **37**, 189 (1925).

<sup>27</sup> *Cellulosechemie* **9**, 51 (1928).

eines alkoxyärmeren Anteils zurückführen. Bei einem nach *H. Hibbert* hergestellten Äthanollignin mit einem Alkoxygehalt (als  $\text{OCH}_3$  berechnet) von rund 20% erhielten wir<sup>28</sup> nach 3stündigem Kochen mit 2%iger Lauge und Wiederausfällung mit Salzsäure allerdings eine Verringerung des „Methoxywertes“, und zwar auffallenderweise mit Kalilauge eine größere (17,7%) als mit Natronlauge (18,4%), doch blieb er immer noch wesentlich erhöht.

Während also bei der Behandlung von Holz mit Alkohol und Salzsäure offenbar eine zum Teil alkalisch nicht wieder verseifbare Kondensation zwischen dem Lignin und dem Alkohol eintritt, ist dieser in den nach *Kleinert-Tayenthal* gewonnenen Alkoholligninen leicht entfernbar. Er ist nicht in äquivalenten Mengen und nur in sehr lockerer Bindung vorhanden, wodurch auch eine Konstanz der Alkoxywerte schwer erreichbar ist. Möglicherweise spielt der Alkohol hier mehr die Rolle eines Lösungsmittels, seine Wirkung ist eher der des Dioxans zu vergleichen, bei der *K. Freudenberg*<sup>2</sup> eine Lösung von Protonenbrücken annimmt und die Alkohollignine, besonders nach Abspaltung des locker gebundenen Alkohols, ähneln mehr dem Dioxanlignin bzw. dem nativen Lignin von *F. Brauns* als den Alkanolligninen. Die Art der lockeren Alkoholbindung ist allerdings ganz unklar, da sowohl aktiver Wasserstoff wie Carbonyl in den Alkoholligninen abgenommen haben, letzteres mehr als der prozentualen Abnahme durch die Molekülvergrößerung entspricht, was auf eine Beteiligung dieser Gruppe bei der Fixierung hindeuten würde.

Beim Acetonlignin tritt nach der Kochung mit verd. Lauge eine Zunahme des Methoxywertes auf 15,05% ein, es ist also auch ein Teil des Acetons auf diese Weise abspaltbar.

*K. Freudenberg*<sup>29</sup> konnte bei seinen ausführlichen Untersuchungen über die Natur des Sauerstoffs im Lignin auf Grund ihrer Reaktionsweise auf die Anwesenheit von phenolischen wie auch primären, sekundären und tertiären alkohol. Hydroxylgruppen schließen. Da die verschiedenen Alkanollignine einerseits noch veräther- und veresterbare Hydroxylgruppen enthalten, andererseits die eingetretenen Alkoholgruppen in bezug auf ihre Abspaltbarkeit sich nicht gleichartig verhalten, ist eine stöchiometrische Reaktion zwischen einer bestimmten Hydroxylgruppe und einem Mol Alkohol auf eine Bausteingröße von 430 nicht wahrscheinlich. Es wurden aber auch bei ganz anderen Reaktionen mehrfach Äquivalente dieser Größenordnung gefunden, so in letzter Zeit von uns beim Natriumchloritaufschluß des Holzes im „Protolignin I“<sup>30</sup> und

<sup>28</sup> *A. Wacek* und *W. Limontschew* (unveröffentlicht).

<sup>29</sup> *K. Freudenberg* und *G. Dietrich*, Liebigs Ann. Chem. 563, 146 (1949).

<sup>30</sup> *A. Wacek* und *D. Schroth*, Papier 4, 410 (1950); Holz als Roh- und Werkstoff 9, 7 (1951).

von *I. S. Barton*<sup>31</sup> in einer Ligninfraktion aus der Mutterlauge eines solchen Aufschlusses. Möglicherweise hat diese Bausteingröße doch auch eine strukturelle Bedeutung. *F. E. Brauns*<sup>3</sup> findet für sein natives Lignin die doppelte Größe.

Da es praktisch sehr schwierig ist, präparativ identische Produkte herzustellen und wiederholt eine gewisse Inhomogenität nachzuweisen ist, so beruhen letzten Endes alle Berechnungen auf Durchschnittswerten, denen man aber vielleicht denselben Wert wie einem bestimmten Durchschnitts-Polymerisationsgrad bei der Cellulose beimessen kann.

Die Arbeit wurde zum großen Teil mit Mitteln der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung, Wien, durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

### Experimentelle Angaben<sup>32</sup>.

Vorbehandlung des Holzes: Das Holz wurde zerkleinert und in einer Schlagkreuzmühle gemahlen. Das Holzmehl wurde 12 Stdn. mit Benzol-Alkohol (1:1) extrahiert und an der Luft getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt war im Durchschnitt 6 bis 7%.

Der Methoxylgehalt des atro Holzes wurde mit 5,03% ermittelt.

Die Methoxylbestimmungen wurden nach *F. Vieböck* und *C. Brecher*<sup>33</sup> im Halbmikroverfahren durchgeführt. Die Ligninpräparate wurden dazu vorher im Vak. bei 60 bis 80° getrocknet.

#### *Darstellung der Ligninpräparate.*

In einem Bombenrohr wurden 10 g lufttrockenes Holzmehl mit 100 ccm Wasser und 100 ccm des entsprechenden Lösungsmittels (also Aceton, Methyläthylketon, Äthanol, Methanol, Dioxan) unter dauerndem Schütteln 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Abkühlung und Filtrieren des Holzrückstandes wurde am Wasserbad das Lösungsmittel (Dioxan im Vak.) abdestilliert, wobei allmählich das Lignin ausfiel. Das zurückbleibende Wasser wurde ebenfalls im Vak. vollständig entfernt. Die im Kolben zurückbleibende Ligninsubstanz wurde in wenig von dem Lösungsmittel aufgenommen, mit dem auch der Aufschluß vorgenommen worden war, und durch Eintragen dieser Lösung in dest. Wasser unter heftigem Rühren das betreffende Lignin in flockiger Form ausgefällt. Es wurde abgesaugt, gewaschen und der Fällungsvorgang 1- bis 2mal wiederholt. Das schließlich erhaltene Lignin wurde im Vakuumtrockenschrank bei 60 bis 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeuten betragen im Durchschnitt 1,0 g, das sind 10% des eingesetzten Holzgewichtes.

#### *Darstellung von Hydrotroplignin.*

10 g Holzmehl wurden mit einer Lösung von 80 g m-Xylolsulfonat in 120 ccm Wasser in einem Bombenrohr 13 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat (150 ccm) unter Rühren in 600 ccm dest. Wasser eingetragen. Es resultierte ein brauner, schwer zu filtrierender Niederschlag. Es wurde sehr gut mit Wasser gewaschen und wie sonst getrocknet.

<sup>31</sup> Tappi **33**, 496 (1950).

<sup>32</sup> Detaillierte Angaben finden sich in der Dissertation *J. Hlava*, Universität Wien (1951).

<sup>33</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).