

**A. Die chemische Zusammensetzung des Buchenholzes.
B. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Betulins.**

Von der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 451.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Oskar A. Müller, dipl. Ing.-Chemiker

aus **Chur.**

Referent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

Weida i. Thür. 1926.

Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1923/24 bis Juli 1925 im agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. E. Winterstein

möchte ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und die wertvolle Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Die chemische Zusammensetzung des Buchenholzes	9
Einleitung	11
1. Äther-, alkohol- und wasserlösliche Bestandteile	22
2. Über den Methoxylgehalt der in Alkohol-Benzol, sowie in Wasser löslichen Substanzen	23
3. Über den Methoxylgehalt von Buchenholz	24
4. Über den Xylan(Holzgummi)gehalt	25
5. Pentosen- und Methylpentosengehalt	29
6. Xylosegehalt von Xylan (Holzgummi)	30
7. Der Cellulosegehalt	33
a) Gereinigte Ligno-Cellulose nach G. Lange	34
b) Cellulose nach F. Schulze	35
c) Cellulose durch Behandlung von Holz mit Salpetersäure	36
d) Über Cellulosegewinnung mittelst Phenol	37
e) Cellulose nach G. Lange	39
f) Über eine neue Cellulosegewinnung mittelst der Phenol-Kali- Schmelze	40
g) Über die Rotfärbung von Cellulosepräparaten mit Salzsäure- Phloroglucin	43
8. Der Ligningehalt	44
a) Ligningehalt aus der Differenz	44
b) Gereinigte Ligno-Cellulose nach G. Lange	45
c) Ligninsäure nach G. Lange	46
d) Extraktion von Buchenholz mit 12% iger Salzsäure und 10% iger Schwefelsäure	46
I. Vergleichende Extraktion von Baumwolle und Filtrierpapier	47
II. Extraktion von Buchenholz mit 12% iger Salzsäure	48
III. Extraktion von Buchenholz mit 10% iger Schwefelsäure	52
IV. Zusammenfassung der Resultate der wässerigen Säurespaltung	53

e) Extraktion von Buchenholz mit 12- und 24%iger, absolut-alkoholischer Salzsäure und 10%iger alkoholischer Schwefelsäure	55
I. Extraktion von Buchenholz mit 12%iger, absolutalkoholischer Salzsäure	55
II. Extraktion von Buchenholz mit 24%iger, absolutalkoholischer Salzsäure	58
III. Extraktion von Buchenholz mit 10%iger, alkoholischer Schwefelsäure	60
IV. Zusammenfassung der Resultate der alkoholischen Säurespaltung	62
9. Über α -, β - und γ -Lignin SU	64
a) Acetylierung von γ -Lignin SU	65
b) Bromierung von γ -Lignin SU	66
c) Kalischmelze des Bromderivates	68
10. Über die Extraktion von Buchenholz mit alkoholischer 5%iger Natronlauge	69
11. Ergebnisse	70
12. Anhang	73
a) Über den Gehalt von äther-, alkohol- und wasserlöslichen Bestandteilen verschiedener Schweizerhölzer	73
b) Über die Zusammensetzung der ätherlöslichen Bestandteile von Moder-Lärchenholz	75
c) Extraktion von Tannenholz mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure	78
B. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Betulins	79
1. Besprechung der Literatur	81
2. Betulingewinnung und Ausbeute	84
3. Farbenreaktionen des Betulins	85
4. Kristallalkoholgehalt und Elementarzusammensetzung	86
5. Bromierung	88
6. Enthalogenie der Bromderivate	91
7. Methylierung von Brombetulin	94
8. Nitrierung	95
9. Sulfurierung	96
10. Kalischmelze des sulfurierten Betulins	97
11. Kalischmelze von Brombetulin	99
12. Ergebnisse	100

**A. Die chemische Zusammensetzung des
Buchenholzes.**

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Systematische, zielbewußte Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von Holzarten beginnen eigentlich erst mit dem zweiten Dezzennium dieses Jahrhunderts.

1906 hat J. König¹ die pflanzliche Zellmembran in durch verdünnte Säuren und Alkalien lösliche Hemicellulosen (leicht hydrolysierbare Hexosane und Pentosane) und Inkrusten (Bitterstoffe, Gerbstoffe, Farbstoffe, Pektinstoffe, Gummi und Schleim liefernde Stoffe und aromatische Aldehyde wie: Coniferin, Vanillin und Hadromal) und darin unlösliche Inkrusten (Lignin, Luberin und Cutin) und Cellulose getrennt. Diese Art der Einteilung nach Löslichkeit in verschiedene Gruppen besitzt aber keinen eindeutigen Wert.

1911 haben A. Manaresi und M. Tonegutti² Holz und Rinde des Birnbaums auf Rohfaser, Pentosane, Stärke, Ätherextrakt, Stickstoffgehalt und Asche untersucht.

1919 hat C. G. Schwalbe mit E. Becker³ eingehende Untersuchungen über den Gehalt an Asche, Fettstoffen, Harz, Wachs, Essigsäure, Stickstoff, Protein, Methylalkohol, Pentosan, Methylpentosan, Cellulose und Lignin bei Fichte, Kiefer, Buche, Birke und Pappel gemacht. Der Fettgehalt wurde durch Extraktion mit Äther bestimmt. Harz und Wachs wurden mit Alkohol extrahiert. Die Essigsäure wurde nach Schorger durch Destillation mit Schwefelsäure bestimmt, Pentosane und Methylpentosane nach Tollens, Cellulose nach Croß und das Lignin nach Willstätter ermittelt. Die Tabelle wird hier zu Vergleichszwecken unverkürzt wiedergegeben.

¹ B. 39, 3564, 1906.

² Staz. sperim. agrar. ital. 43, 714.

³ Z. f. angew. Chem. 32, 229.

	Fichte	Kiefer	Buche	Birke	Pappel
Cellulose mit Pentosan . . .	43,44	44,01	51,93	42,50	54,71
Cellulose ohne Pentosan . .	40,62	41,93	45,41	39,37	47,36
Hexosane	13,58	12,78	4,36	5,00	3,43
Pentosane	11,30	11,02	24,86	27,07	23,75
Methylpentosane	3,00	2,23	1,02	0,84	0,72
Lignin	28,29	26,35	22,46	13,56	18,24
Methylalkohol	0,12	0,11	0,18	0,16	0,18
Pektin	1,22	1,20	1,75	1,61	1,82
Methylzahl	2,36	2,20	2,96	2,77	2,57
Essigsäure	1,44	1,40	2,34	4,65	4,17
Stickstoff	0,11	0,13	0,17	0,12	0,10
Protein = N 6,25	0,65	0,80	1,05	0,74	0,63
Harz, Wachs und Fett . . .	2,34	3,32	1,20	1,68	2,87
Asche	0,77	0,33	1,17	0,39	0,32

Unzulässig in dieser Arbeit sind die Prozentangaben, speziell für Cellulose und Lignin, bis auf zehntel Promille, die eine Genauigkeit der Methoden vortäuschen, da selbst bei gleicher Methode Abweichungen bis auf einige Zehntel Prozente gefunden werden.

Im gleichen Jahre haben J. König und E. Becker¹ Bestandteile von Buche, Eiche, Birke, Pappel, Weide, Tanne, Fichte und Kiefer bestimmt und erhielten für Buche die in der Tabelle angegebenen Werte der ersten Kolonne. Gleichzeitig brachten diese Autoren eine Zusammenstellung der verschiedensten Autorenangaben, nach welchen im Buchenholz die in der zweiten Kolonne aufgeführten Werte gefunden wurden.

Asche	0,96	0,57— 1,23
Stickstoff	0,25	0,09— 0,93
Harz	0,70	0,41
Gesamtpentosan	24,30	19,95—33,12
Hemicellulosen		
Hexosane	4,36	
Pentosane	17,79	
Rohcellulose	51,93	
Pentosanfreie Cellulose . . .	45,41	45,5 — 48,4
Lignin	22,69	22,07—23,99.

¹ Papierfabrikant 17, 981/1013, 1919.

Im gesamten reduzierenden Zucker fanden die Verfasser 73,9% Xylose, 20,1% Glycose, 0,1% Galaktose und 3,3% Mannose. In bezug auf die Genauigkeit der Prozentangaben für Cellulose und Lignin gilt das Gleiche wie bei der Arbeit von C. G. Schwalbe.

1920 hat C. G. Schwalbe mit E. Becker¹ in Ergänzung zu seiner früheren Arbeit die Zusammensetzung des Erlenholzes angegeben.

1925 haben E. Heuser und A. Brötz² die Zusammensetzung des Aspenholzes beschrieben.

Seit dieser Zeit habe ich in der mir zugänglichen Literatur keine neuen zusammenfassenden Untersuchungen mehr gefunden.

In vorliegender Arbeit wurden die Bestandteile des Buchenholzes eingeteilt in: Asche, Äther-, Alkohol- und Wasserlösliches, Xylan, Methylpentosan, Cellulose und Lignin. Während die Bestimmung von Asche, Äther-, Alkohol- und Wasserlöslichem, Xylan und Methylpentosan keinen Schwierigkeiten begegnet, bildet die Bestimmung von Cellulose und Lignin in verholzten Zellmembranen seit Jahren den Mittelpunkt vieler Untersuchungen, und da die Ausbeuten an diesen Körpern nach verschiedenen Bestimmungsmethoden stark variieren, sei im folgenden eine kurze Wiedergabe der einschlägigen Literatur gegeben; denn auch in der vorliegenden Arbeit wurde spezielle Aufmerksamkeit der Ermittlung des Gehaltes dieser beiden Körper im Buchenholz gewidmet.

Die Bestimmung der Cellulose in Hölzern stößt auf große Schwierigkeiten, die in der Natur des Materials selbst liegen. Erstens sind die in den meisten Hölzern, speziell Laubhölzern, vorkommenden Pentosane und Methylpentosane der Cellulose in manchen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich, zweitens ergibt sich aus vielen Untersuchungen, daß höchstwahrscheinlich die Cellulose nicht frei, sondern ätherartig an die Pentosane und das Lignin gebunden vorliegt, und drittens haben wir keine einwandfreie Bestimmungsmethode für Cellulose, wie etwa für die Pentosane usw. Aus diesen Gründen variieren die Angaben über den Cellulosegehalt in der Literatur so sehr und

¹ Z. f. angew. Chem. **33**, 14.

² C. 1925, II, 1531.

noch mehr, wenn man von den als Cellulose bezeichneten Produkten den Gehalt an Pentosan, resp. Methylpentosan abzieht. Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft bleibt nur die Möglichkeit, die Cellulose nach der indirekten Methode, durch Herstellung einer Rohcellulose und Ermittlung der darin vorhandenen Nicht-Cellulose-substanzen zu bestimmen. Es ist dann weniger notwendig, eine reine Cellulose der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, als vielmehr eine möglichst unangegriffene, also weder hydrolysierte noch oxydierte, intakte Rohcellulose zu erhalten, von der dann die nach W. B. Ellet und B. Tollens¹ bestimmte Menge Pentosan und Methylpentosan abgezogen wird. Vorbedingung für eine solche Rohcellulose ist die gänzliche Abwesenheit von methoxylabspaltenden Substanzen, da letztere die Anwesenheit von Lignin bestätigen, ohne aber genau bestimmbar zu sein.

H. Suringer und B. Tollens² haben schon vor 30 Jahren die Bestimmung der Cellulose in Tannensägemehl nach folgenden Methoden vergleichend untersucht: Weender Rohfaserverfahren von H. Henneberg, halbstündiges Kochen mit $1\frac{1}{4}\%$ iger Schwefelsäure und dann mit $1\frac{1}{4}\%$ iger Kalilauge; nach F. Schulze³ mit Salpetersäure und Kaliumchlorat; Rohfaser nach König⁴ erhitzen mit Glycerin auf 210° ; nach Gabriel⁵ Glycerin-Kalischmelze; nach G. Lange⁶ Kalischmelze bei 180° , sowie nach Croß und Bevan⁷ mit Chlorgas. Die Verfasser gelangten zu der Ansicht, daß die Methode von F. Schulze die reinste Cellulose mit der besten Ausbeute liefert.

1903 hat F. A. Bühler⁸ Lignin und Harz mit Phenol gelöst.

In neuerer Zeit wurde diese Methode von L. Kalb und V. Schöller⁹, sowie von E. Legeler¹⁰ wieder aufgenommen unter

¹ Z. Rüb. 42, 19, 1905.

² Z. f. angew. Chem. 1896, 712.

³ Ann. 146, 130.

⁴ Chem. Z. 14, 902, 1890.

⁵ Z. f. physiol. Chem. 16, 370, 1892.

⁶ Z. f. physiol. Chem. 14, 15, 1890.

⁷ B. 26, 2520, 1893.

⁸ Die Chem. Ind. 26, 138; C. 1903, I, 1051.

⁹ Cellulosechemie 4, 37, 1923.

¹⁰ Cellulosechemie 4, 61, 1923.

Zufügung geringer Mengen Salzsäure, wodurch auch die Hemicellulosen und Pentosane gelöst werden.

1912 hat J. König mit Fr. Hühn¹ eine Nachprüfung aller Methoden zur Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern vorgenommen und gelangt zu der Ansicht, daß keine Methode den heutigen Ansprüchen genügt

1913 haben H. Matthes und F. König² die Methoden von Henneberg-Weender mit $1\frac{1}{4}\%$ iger Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}\%$ iger Kalilauge, J. König³ mit Glyzerin-Schwefelsäure oder Wasserstoffsperoxyd und Croß und Bevan⁴ mit Chlorgas an Chinarinde und Filtrierpapier nachgeprüft und gelangten zu der Ansicht, daß die Methode von Croß und Bevan die beste zur Darstellung „wahrer“ Cellulose sei.

Aus meinen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß nach der Arbeitsweise von F. Schulze mit Salpetersäure und Kaliumchlorat, sowie nach der erstmals im hiesigen Laboratorium ausgeführten Methode der Phenol-Kalischmelze, welche zudem den Vorteil besitzt, daß sie in wenigen Stunden ausgeführt werden kann, die am besten übereinstimmenden Werte für Cellulose erhalten werden.

Wie für die Cellulose existieren auch für Lignin eine Anzahl Bestimmungsmethoden, die aber alle den Nachteil haben, ein zum Teil stark verändertes Produkt zu liefern, das entweder durch Hydrolyse oder Oxydation verändert ist. Die Methoxylbestimmung gestattet hier aber eine sichere Kontrolle. Da das mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahierte Holz mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel destilliert nur aus dem Lignin OCH_3 abspalten kann, so muß das nach irgend einer Methode erhaltene Gesamtlignin die ganze ursprünglich vorhandene Menge Methoxyl enthalten. Ist dies der Fall, so können wir auch als sehr wahrscheinlich annehmen, daß das erhaltene Lignin noch am sichersten in seiner ursprünglichen Form vorliegt, da bei irgend einem Eingriff, mit Ausnahme eines rein oxydativen, sicher zuerst die Methoxylgruppe abgespalten wird.

¹ Z. f. Farbenind. 10, 297 und 11, 4.

² Arch. d. Pharm. 251, 223.

³ B. 39, 3564, 1906.

⁴ B. 26, 2520, 1893.

Im folgenden sind die wichtigsten Arbeiten über Lignin seit dem Jahre 1880 wiedergegeben:

G. Lange¹ hat aus Buchenholz durch Schmelzen mit Ätznatron, Lösen in Wasser und Fällen mit Schwefelsäure 12% einer Ligninsäure $C = 61,39\%$, $H = 5,38\%$ erhalten.

R. Benedikt und M. Bamberger² haben zuerst die Methoxybestimmung nach Zeisel auf Holz angewandt.

A. Ihl³ vermutet im Lignin den Allylbenzolrest $C_6H_5CH = CHCH_3$.

J. B. Lindsey und B. Tollens⁴ erhalten durch Fällen der Sulfitlauge mit Alkohol ein Lignin $C_{26}H_{30}O_{10}$, das mit der Ligninsäure von G. Lange übereinstimmt.

C. F. Croß, E. J. Bevan und C. Beadle⁵ erhalten durch Chlorieren von Jutefaser ein Lignin $C_{19}H_{22}O_9$ mit zwei Methoxygruppen und einem Furfurol liefernden Komplex.

J. König⁶ schlägt vor, die Rohfaser mit Glycerin-Schwefelsäure und nachfolgend Wasserstoffsuperoxyd und Kupferoxydammoniak zu behandeln, aus einer Differenz soll dann Lignin, über das keine Angaben vorliegen, berechnet werden.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs⁷ geben an, daß das Phloroglucin quantitativ Lignin bindet und durch Zurücktitrieren des überschüssigen Phloroglucins der relative Ligningehalt bestimmt werden könne. Die Methode müsse aber immer genau gleich ausgeführt werden, um übereinstimmende Werte zu liefern.

R. Willstätter und L. Zechmeister⁸ fanden, daß 40—41% ige Salzsäure Cellulose sofort auflöst und nach einigen Tagen bis zu 96% Glycose liefert. Aus Fichtenholz gewinnen sie so als Rückstand 30% an Ligninsubstanz von hellgelbbrauner Farbe. Heute wird hauptsächlich nach diesem Verfahren Lignin hergestellt.

¹ Z. f. physiol. Chem. 14, 15, 1889.

² M. Chem. II, 260, 1890.

³ Chem. Ztg. 15, 201, 1891.

⁴ Ann. 267, 341, 1892.

⁵ B. 26, 2520, 1893.

⁶ B. 39, 3564, 1906.

⁷ Chem. Ztg. 31, 725, 1907

⁸ B. 46, 2401, 1913.

E. Heuser und R. Sieber¹ deuten den zu großen Chlorverbrauch bei der Chlorierung nach Croß und Bevan auf eine Oxydation und teilweise Zersetzung des Lignins.

Peter Klason² ist der Ansicht, daß Lignin zum Teil aus Pentosen aufgebaut sei.

E. Hägglund³ stellt Lignin aus harzfreiem Holz nach R. Willstätter mit 41%iger Salzsäure her und erhält aus Fichte 28% Ausbeute mit C = 65,47% und H = 5,47%. Es besitzt starken Vanillengeruch und stimmt mit dem Schwefelsäurelignin von Klason gut überein.

C. G. Schwalbe⁴ stellt ein sehr umfassendes Analysenschema zur Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe auf (zu Beginn der Einleitung mit einer Tabelle wiedergegeben).

E. Heuser⁵ hat vier direkte und drei indirekte Methoden zur Bestimmung des Lignins nachgeprüft. Es sind dies die direkten Methoden von König und Becker⁶ mit 72%iger Schwefelsäure; Willstätter mit 41%iger Salzsäure; Krull mit Salzsäuregas und König und Rump mit verdünnter Salzsäure unter Druck, sowie die indirekten Methoden von Benedickt und Bamberger⁷ durch Bestimmung der Methoxylzahl; Croß, Bevan und Briggs⁸ durch Bestimmung des gebundenen Phloroglucins und Seidel-Hempel mit Salpetersäure. Der Verfasser fand die Methode von König mit 72%iger Schwefelsäure und Krull mit Salzsäuregas am bequemsten.

J. König und E. Becker⁹ haben nach den vier von Heuser besprochenen direkten Methoden eine Anzahl Hölzer auf ihren Ligningehalt hin untersucht (zu Beginn der Einleitung wiedergegeben).

¹ Z. f. angew. Chem. **26**, 801, 1913.

² Arkiv för Kemi **6**, 15, 1918.

³ Arkiv för Kemi **7**, 1, 1919.

⁴ Z. f. angew. Chem. **32**, 125, 1919.

⁵ Papierfabrikant **1919**, 564.

⁶ Papierfabrikant **17**, 1325, 1919.

⁷ M. Chem. **11**, 250.

⁸ B. **40**, 3119; Chem. Ztg. **31**, 725.

⁹ Papierfabrikant **1919**, 981.

J. König und E. Becker¹ hydrolysieren das Holz mit 72% iger Schwefelsäure in der Kälte und bekommen so ein schwarzbraunes Lignin als Rückstand, aus Buchenholz = 23,99%.

Peter Klason² nimmt im Nadelholzlignin den Coniferylaldehyd $C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot CH = CHCH = O$ als den chemisch wirksamen Bestandteil an und vermutet in verschiedenen Holzarten den gleichen Lignintypus. Ferner teilt er Lignin in Acroleinlignin $C_{22}H_{22}O_7$ und Carboxyllignin $C_{19}H_{18}O_7$ ein und macht später³ mit teilweisem Erfolg den Versuch, diese Körper synthetisch herzustellen.

Walter Fuchs⁴ stellt die eindeutig sichergestellten Tatsachen zusammen: Lignin und seine Derivate Ligninsäure und Lignosulfonsäure sind hochmolekulare Kolloide. Lignin ist nicht einheitlich. Protocatechusäure konnte mit Sicherheit darin gefunden werden. Ebenfalls vorhanden sind Methoxyl-, Acethyl-, Formyl-, Hydroxyl- und Carbonylgruppen, ebenso Doppelbindungen.

E. Heuser⁵ erhält durch Methylieren von Lignin in Natronlauge Produkte mit 20,7% und 26,3% OCH_3 .

E. Schmidt und E. Graumann⁶ lösen das Lignin in Chlordioxyd und Natriumsulfit und bekommen so als Differenz 37% Lignin im Kieferholz.

B. Holmberg⁷ beschreibt das Sulfitlauge-lacton $C_{20}H_{20}O_6$ mit zwei Methoxygruppen, das aus der Sulfitcelluloseablage mit Äther-Benzol als feinkristalline Substanz gewonnen wird.

P. Karrer⁸ löst Cellulose aus Holz mit Acetylbromid und Eisessig und erhält als Rückstand ein amorphes, fast weißes Ligninderivat.

A. C. v. Euler⁹ faßt das Holz als eine Vereinigung gegerbter, unlöslicher Kohlenhydrate auf in Form von Gerbstoffglycosiden.

¹ Papierfabrikant 1919, 1325.

² B. 53, 706/1862, 1920; B. 56, 301, 1923.

³ B. 56, 301.

⁴ B. 54, 484, 1921.

⁵ C. 1921, III, 117.

⁶ B. 54, 1860, 1921; B. 56, 23, 1923.

⁷ B. 54, 2389, 1921.

⁸ Helv. chim. Acta 4, 678/700.

⁹ C. 1922, I, 824.

R. Willstätter und L. Kalb¹ erhalten bei der Reduktion von Lignin und von Kohlenhydraten mit Jodwasserstoff und Phosphor ähnliche Kohlenwasserstoffgemische und schließen daraus auf einen nahen konstitutionellen Zusammenhang dieser beiden Stoffe.

F. Fischer² erhält aus vermodertem Holz weniger Methoxyl als aus frischem, also muß solches während der Fäulnis abgespalten werden.

Hans Tropsch³ erhält bei der Trockendestillation von Lignin Phenole und schließt deshalb auf dessen aromatische Struktur.

E. Heuser⁴ erhält durch die Alkalischmelze aus Lignin Protocatechusäure und Brenzcatechin und kommt zum gleichen Schluß wie vorstehender Autor.

A. Pictet⁵ destilliert im Vakuum ein völlig von Kohlenhydraten und Pentosanen befreites Lignin mit C = 63,41%, H = 5,98% und OCH₃ = 14,19% aus Fichtenholz und erhält Eugenol und hydroaromatische Stoffe.

E. Beckmann⁶ behandelt einige Stroh- und Holzarten mit 1,5% iger Natronlauge unter steigendem Druck und kommt zum Schluß, daß der Methoxylgehalt des erhaltenen Produktes von der Temperatur abhängig ist. Er erhält aus Buche Lignine mit 11,98 bis 20,88% Methoxyl, Gesamtausbeute 18,58% mit 19,02% Methoxyl, während er nach Willstätter aus Buche 22,36% Lignin mit 19,49% Methoxyl erhält. Der Methoxylgehalt der erhaltenen Lignine ist um so größer, je höher Temperatur und Druck während der Reaktion sind. Fichtenholzlignin enthält 15,8%, Kiefer 15,2% und Ahorn 16,0% Methoxyl. Der hohe Methoxylgehalt der Buche sei erklärlich durch die Annahme von schwer hydrolysierbaren Methylpentosanen des Lignins.

F. Fischer⁷ stellt an Hand von Nitrokörpern sechs Hydroxylgruppen und vier Methoxylgruppen im Lignin fest.

¹ B. 55, 2637, 1922.

² C. 1922, IV, 1044.

³ Brennstoffchemie 3, 321, 1922.

⁴ B. 56, 902, 1923.

⁵ Helv. chim. Acta 6, 627, 1923.

⁶ Biochem. Z. 139, 491, 1923.

⁷ Kenntnis der Kohle 6, 279, 1923.

Hans Tropsch¹ findet, daß bei der Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure ein Drittel des in den Buchenlaubblättern vorhandenen Methoxyls abgespalten wird.

E. Hägglund und C. B. Bjorkmann² konstatieren, daß durch Behandlung von Fichtenholz mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure das Willstättersche Salzsäurelignin in weitgehendem Maße in Lösung gebracht werden kann, so daß der Fichtenholzligninrückstand von 24,9% auf 10,8% sinkt. Im Hydrolysat konnte Arabinose nachgewiesen werden, dagegen waren Methylpentosen nicht nachweisbar, obwohl nach Tollens Phloroglucide ausfallen, die alkohollöslich waren. Aus dem Hydrolysat scheiden sich nach einiger Zeit hellbraune Flocken aus, die kohlenhydratfreies Lignin mit Methoxygruppen darstellen. Es muß also eine in konzentrierter Salzsäure lösliche Lignin-Zuckerverbindung geben, die sich beim Stehen oder besser beim Erhitzen spaltet. Das daraus gewonnene kohlenhydratfreie Lignin ist dunkel braunschwarz und dunkelbraun in Alkohol löslich. Willstätters Salzsäurelignin ist hellgelb, behandelt man dies aber 48 Stunden mit 41%iger Salzsäure, so ist die Farbe durch und durch braunschwarz. Dieses Produkt wäre das wahre Lignin, ist aber auch dann noch etwas zuckerhaltig und schwach löslich in starker Salzsäure. Verfasser sind der Ansicht, daß Lignin die Pentosen chemisch bindet.

E. Heuser³ erwähnt, daß ein Teil der Methoxygruppen durch konzentrierte Salzsäure abgespalten werde.

W. Küster und E. Schnitzler⁴ erwähnen, daß P. Klason, E. Heuser und A. Pictet im α -Lignin ein flavonartig gebautes Gebilde, halb hydroaromatischer, halb aromatischer Natur mit einer Coniferylalkoholgruppe vermuten, während W. Schrauth einen Benzophenanthrenkern annimmt. Die Autoren stellten ferner aus Willstätter-Lignin durch Schmelzen mit β -Naphthol bei 180—200° das sog. „Merolignin“ her. Es ist dies ein kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 205—206° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O$. Die Aubeute beträgt 10% des Lignins.

¹ Kenntnis der Kohle 6, 289, 1923.

² Biochem. Z. 147, 74, 1924.

³ Cellulosechemie 5, 13, 1925.

⁴ Z. f. physiol. Chem. 149, 150, 1925.

Die Verfasser sind der Ansicht, daß das Lignin aus zwei verschiedenen Stoffen aufgebaut sei und von denen der eine in überwiegender Menge vorhanden ist.

Karl Kürschner¹ ist der Ansicht, daß Lignin am besten nach Willstätter hergestellt werde, doch sei das Produkt nicht cellulosefrei. Bei 200° spalte sich Lignin in Glycose und einen Vanillin liefernden Körper.

Foulon² sagt, daß Lignin glycosidisch an einen Phenolkomplex gebunden sei und sich nur durch Hydrolyse in Gegenwart von Eisessig restlos spalten läßt. Im Phenolkomplex konnte der Verfasser mit Sicherheit einen Phenolaldehyd nachweisen, dessen chemisches Verhalten mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Coniferylaldehyd deutet.

K. G. Jonas³ vermutet im Lignin einen Furanring, der den Zusammenhang mit den Pentosen erklären würde.

Aus der großen Fülle von Arbeiten über das Lignin ist ersichtlich, daß die Forscher über Ausbeute, Grad der Reinheit, chemische Zusammensetzung, sogar über dessen aliphatische oder aromatische Natur in ihren Ansichten weit auseinander gehen. Mehr oder weniger einig sind sie sich über das Vorhandensein von zwei, eventuell noch mehr verschiedenen Ligninen in der gleichen Holzart, über Verschiedenheit der Lignine in verschiedenen Hölzern. Die meisten neigen auch zur Annahme eines aromatischen Kerns.

Aus der Literatur geht aber eindeutig hervor, daß nach keiner Methode das gesamte Lignin in nicht wesentlich veränderter Form erhalten wird. Heute ist die Willstättersche Lignindarstellungsmethode mit hochkonzentrierter Salzsäure die gebräuchlichste, obwohl E. Hägglund und C. B. Bjorkmann bewiesen haben, daß durch diese Behandlung Lignin in Lösung geht und E. Heuser feststellt, daß ein Teil der Methoxylgruppen durch konzentrierte Salzsäure abgespalten werde.

Unser Buchenholz enthält, theoretisch ermittelt durch Abzug aller nicht ligninhaltigen Substanzen von 100, ca. 31,8% Gesamt-

¹ Brennstoffchemie 6, 117, 1925.

² Wochenbl. f. Papierfabr. 56, 704; C. 1925, II, 927.

³ C. 1925, II, 1148.

lignin¹, obwohl in der Literatur im Maximum 24% Lignin im Buchenholz gefunden wurden. Da also auch diese gebräuchlichste Ligninbestimmungsmethode von R. Willstätter keine zufriedenstellenden Resultate liefert, wurde der Gehalt an Lignin im Buchenholz in vorliegender Arbeit nach einer neuen Methode ermittelt, die in einer erschöpfenden Extraktion mit 12%iger, absolutalkoholischer Salzsäure und Fällen der gelösten Lignin-substanz aus Wasser besteht. Der so erhaltene α -Lignin-SU-Gehalt² beträgt 23,3% von Buchenholz. Das α -Lignin SU enthält 18,32% OCH₃ und keine Kohlenhydrate. Im Extraktionsrückstand können noch weitere 8,07% Lignin RR angenommen werden, so daß die Gesamtligninausbeute 31,4% von Buchenholz beträgt und mit dem theoretisch ermittelten Ligningehalt von 31,8% gut übereinstimmt.

Für sämtliche Versuche der vorliegenden Arbeit wurde das gleiche Material verwendet. Es ist dies ein grobes Sägemehl von entrindeten Buchenstämmen aus dem Kanton Schaffhausen mit ca. 9% Feuchtigkeit und 0,65% Asche auf Trockensubstanz berechnet. Die Angaben beziehen sich alle auf Trockensubstanz.

1. Äther-, alkohol- und wasserlösliche Bestandteile.

Wir bestimmen hier nur das Gesamtätherlösliche, Gesamtalkohollösliche und Gesamtwasserlösliche durch Extraktion mit diesen Lösungsmitteln, ohne die darin vorkommenden Fette, Harze, Wachse, Proteine, Pektine, Eiweißkörper, Stärke, Hexosen, Pentosen, Maltol, Gerbstoffe, Bitterstoffe, Farbstoffe, Gummi und Schleim liefernden Stoffe, aromatische Aldehyde wie Coniferin, Vanillin und Hadromal usw. einzeln zu bestimmen.

41,123 g bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknetes Buchenholzsägemehl wurden im Soxhlet mit absolut trockenem, alkoholfreiem Äther erschöpfend extrahiert. Der hellgelb gefärbte Ätherextrakt wurde eingeeengt und bei 50° zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Ganz gewichtskonstant kann man diese

¹ Vergleiche 8a, S. 44.

² Vergleiche 8e, I, S. 55.

Extrakte nicht erhalten, da sie leicht flüchtige Stoffe enthalten. Es bleibt eine grüngelbe harzige Substanz zurück.

Ätherextrakt 0,0661 g = 0,16 ‰.

Hierauf wurde das Holz im gleichen Soxhlet mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahiert. Der hellorange gefärbte Alkohol-extrakt wurde eingengt und bei 100° zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Es verbleibt eine dunkel rotbraune, karamelartig riechende Substanz.

Alkoholextrakt 0,4134 g = 1,01 ‰.

38,025 g des bei 100° getrockneten, Äther und Alkohol extrahierten Holzes wurden nun mit destilliertem Wasser so oft gekocht (ca. 20 mal), bis das Filtrat wasserklar blieb. Das eingengte Filtrat wurde bei 105° getrocknet. Es bleibt eine schwarzbraune, bitter schmeckende Substanz zurück, deren Menge auf nicht extrahiertes Holz bezogen wurde.

Wasserextrakt 1,7821 g = 4,63 ‰.

Äther-, Alkohol- und Wasserextrakt = 5,80 ‰.

2. Über den Methoxylgehalt der in Alkohol-Benzol, sowie in Wasser löslichen Substanzen.

Für die späteren Cellulose- und Ligninbestimmungen ist es angezeigt, ein Material zu verwenden, das möglichst frei von Fett, Wachs und Harz sowie wasserlöslichen Bestandteilen (Kohlenhydraten, Gerbstoffen usw.) ist. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird das Sägemehl für diese Untersuchungen nicht mehr mit Äther und Alkohol getrennt extrahiert, sondern mit einer Lösung von einem Teil Alkohol und drei Teilen Benzol behandelt. Ich hielt es für notwendig, diese Extrakte auf einen eventuellen Gehalt an Methoxylgruppen durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel zu prüfen, da die Methoxylzahl die einzige, bis jetzt bekannte, leicht analytisch bestimmbare Größe der Lignine darstellt.

Der bei 100—105° getrocknete Alkohol-Benzolextrakt ergab nun einen Methoxylgehalt von 5,50 ‰ und der ebenfalls bei

100—105° getrocknete Wasserextrakt ergab einen Methoxylgehalt von 4,80%. Da diese abspaltbaren OCH_3 -Gruppen nicht aus dem Lignin stammen, ist es also unzulässig, aus dem Gehalt an Methoxyl in rohem Buchenholz auf den Ligningehalt schließen zu wollen.

3. Über den Methoxylgehalt von Buchenholz.

Aus dem vorher Gesagten ist ersichtlich, daß man, behufs Vergleich von einzelnen Holzsorten auf ihren Ligningehalt mittelst des Methoxylgehaltes, als Ausgangsmaterial nur Hölzer verwenden darf, die mit Äther und Alkohol, oder mit Alkohol-Benzol und mit Wasser erschöpfend extrahiert wurden. Bestimmt man den Methoxylgehalt von extrahiertem und nicht extrahiertem Holz und bezieht beide auf nicht extrahiertes Holz, so erhält man durch Subtraktion noch den Gesamtmethoxylgehalt der extrahierbaren Stoffe.

Nicht extrahiertes Holz bedeutet in der Folge ein gänzlich unvorbehandeltes Buchenholzsägemehl.

100 g nicht extrahiertes Holz enthält	5,61 % OCH_3
100 g Äther-, Alkohol-, Wasser extrahiertes Holz	5,64 % OCH_3 ,
auf nicht extrahiertes berechnet	5,31 % OCH_3

In 5,80 g Gesamtextrakt sind also enthalten 0,30 % OCH_3
oder im Durchschnitt 5,17 % OCH_3

Nach J. Chosley und W. Ramsay¹ soll die Ausbeute an Methylalkohol aus Buchenholz bei der Trockendestillation unter Anwendung einer Maximaltemperatur von 350° = 5,31% betragen. Demnach wäre das ganze Methoxyl aus dem Lignin in Methylalkohol übergegangen. Im großen wird diese Ausbeute allerdings nicht erzielt.

Die Angaben beziehen sich auf aschenhaltige Trockensubstanz (Asche = 0,65%). Es erscheint mir nicht als zweckmäßig, die analytischen Daten auf aschefreies Holz zu berechnen, wie das vielfach geschieht, da einesteils die anorganischen Salze nicht als zufällig anwesende Fremdkörper, sondern für den Organismus als notwendig und deshalb chemisch an organische Substanzen ge-

¹ C. 1892, II, 239.

bunden betrachtet werden müssen. Andernteils übersteigt die Differenz nicht die Fehlergrenzen der heute in der Pflanzenchemie gebräuchlichen Methoden sowie die Variationen, die sich aus dem verschiedenen Alter, Standort und Jahreszeit der Bäume ergeben.

4. Über den Xylan(Holzgummi)gehalt.

H. J. Wheeler und B. Tollens¹ stellten den für Laubhölzer charakteristischen Holzgummi aus Buchenholz dar, indem sie die Sägespäne durch Extraktion mit Ammoniak reinigten, dann mit 5% iger, kalter Natronlauge während 24 Stunden behandelten und aus dem Extrakt mit Alkohol und Salzsäure den Holzgummi fällten. Dieses Produkt, mit Salzsäure hydrolysiert, liefert zur Hauptsache Xylose, daher in neuerer Zeit die Bezeichnung Xylan an Stelle von Holzgummi aufkommt. Die Produkte enthalten aber immer Methylpentosan und ligninähnliche Substanzen, letztere gekennzeichnet durch die Abspaltung von Methoxygruppen.

Salkowski² erhält aus Weizenstroh durch Reinigen mit Fehlingscher Lösung allerdings auf komplizierte Art ein ganz reines Produkt.

E. Heuser³ fällt die alkalische Lösung von Stroh mit Alkohol und leitet hierauf Salzsäuregas bis zur schwach sauren Reaktion ein, dialysiert acht Tage und erhält auf diese Weise aus Stroh ein Xylan, das nur 0,94% Asche und 83,8% reines Xylan enthält.

Hier soll untersucht werden, ob das durch Natronlauge in Lösung gehende Xylan mit Alkohol und Salzsäure wieder quantitativ ausfällt und unter welchen Bedingungen eine Maximalausbeute an Xylan erzielt werden kann, ferner sollte dessen Reinheitsgrad festgestellt werden.

Die Xylosebestimmung erfolgte nach der Tollens'schen Methode durch Destillation mit 12% iger Salzsäure und Fällen des Furfurols mit Phloroglucin unter Benützung der Kröberschen Tabelle⁴. Der

¹ B. 22, 1046, 1889.

² Z. f. physiol. Chem. 34, 162, 1902.

³ Journ. f. prakt. Chem. II, 104, 259, 1922.

⁴ A. W. van der Haar: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, S. 67 ff.

Phloroglucidniederschlag wurde jeweils mit Alkohol ausgekocht um das Methylfurfuroolphloroglucid zu entfernen. Die Methylpentosen selbst wurden hier nicht bestimmt, da das Methylphloroglucid zwischen 0,000 g und 0,006 g betrug und in der Mayer-Ellettschen Tabelle¹ noch nicht enthalten ist. Die Ausbeuten beziehen sich also auf methylfreies Xylan, resp. auf Xylose.

In der nachfolgenden Versuchsreihe wurden jeweils 5,00 g lufttrockenes Buchenholzsägemehl (entsprechend 4,4223 g aschenfreie Trockensubstanz) verwendet. Dieses Holz wurde in der, in der zweiten Kolonne angegebenen Anzahl Kubikzentimeter 5%iger Natronlauge während einer bestimmten Zeit lang (Kolonne 3) und für die jeweilige Dauer des Versuches konstant bleibender Temperatur (Kolonne 4) unter öfterem Rühren stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert, mit Wasser nachgewaschen und entweder das gesamte Filtrat oder ein aliquoter Teil von dem auf 500 ccm mit destilliertem Wasser aufgefülltem Filtrat (Kolonne 5) mit konz. Salzsäure auf 12%ig angesäuert und destilliert. Das Destillat wurde durchwegs mit destilliertem Wasser auf 500 ccm gebracht und 100 oder 200 ccm davon (Kolonne 6) mit soviel Phloroglucin in 12%iger Salzsäure gelöst, versetzt, als ungefähr der doppelten Menge des in der Lösung vorhandenen Furfurols entspricht. Nach 24 Stunden wurde der Furfuroolphloroglucidniederschlag durch einen Goochtiigel filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen, hierauf mit 96%igem Alkohol gewaschen, getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichts Differenz betrug nie mehr als 0,006 g, deshalb wurden wie oben angegeben die Methylpentosen nicht bestimmt. Die aus der zweiten Wägung erhaltene Menge methylfreies Furfuroolphloroglucid (Kolonne 7) wurde nach der Kröberschen Tabelle auf Xylan, resp. Xylose umgerechnet. Die erhaltenen Werte wurden auf die 500 ccm Gesamtmenge des Furfuroldestillates, dieses wiederum auf die Gesamtmenge des zur Destillation verwendeten Filtrats aus Kolonne 5, bezogen, um so die Ausbeute an extrahiertem Xylan (Kolonne 8) resp. Xylose (Kolonne 9) zu ermitteln.

Versuch 1 ist unter gleichen Bedingungen wie Versuch 2 ausgeführt, nur wurde hier das Xylan aus der alkalischen Lösung

¹ Van der Haar, S. 83.

mit dem gleichen Volumen Alkohol und gleichzeitigem Ansäuern mit Salzsäure gefällt, filtriert, die Xylanfällung mit Alkohol gewaschen und noch in feuchtem Zustand mit 12%iger Salzsäure destilliert. Aus der annähernd gleichen Ausbeute folgt, daß das gesamte Xylan mit Alkohol und Salzsäure fällbar ist. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb das Xylan nicht gefällt, sondern um das Verfahren zu vereinfachen und Verluste zu vermeiden, die alkalische Lösung direkt auf 12% mit konz. Salzsäure angesäuert und destilliert.

Kolonne 2		3	4	5	6	7	8	9
Ver- such	NaOH 5%	Zeit	Tem- peratur	Filtrat	De- stillat	Phloro- glucid- Fällung	Xylan in Pro- zenten	Xylose in Pro- zenten
1.	200	60 Stdn.	15°	gefällt	100	0,0597	5,98	6,73
2.	200	60 "	15°	500/250	200	0,0593	5,88	6,69
				250	200	0,0588	5,83	6,64
3.	100	3 Tage	15°	gesamt	100	0,0527	5,28	6,01
4.	100	4 "	15°	"	100	0,0602	5,97	6,78
5.	100	5 "	15°	"	100	0,0611	6,05	6,87
6.	100	6 "	15°	"	100	0,0621	6,14	6,98
7.	100	10 "	15°	"	100	0,0611	6,05	6,87
8.	100	25 "	15°	500/250	200	0,0760	7,41	8,42
				250	200	0,0777	7,56	8,59
9.	100	48 Stdn.	15°					
	100	72 "	15°	gesamt	200	0,1675	7,85	8,92
10.	100	14 "	50°	500/250	200	0,0872	8,42	9,58
				250	200	0,0874	8,44	9,60
11.	100	1 Stde.	100°	gesamt	200	0,1792	8,38	9,52
12 ¹ .	100	1 "	100°	"	100	0,0986	9,47	10,75
13 ² .	100	1 "	100°	"	200	0,2271	10,56	12,00

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Xylanausbeute mit der Zunahme von Einwirkungsdauer und Temperatur der 5%igen Natronlauge wächst. Es fragt sich nun, ob durch längeres Kochen das gesamte Xylan im Buchenholz, welches durch direkte Destillation

¹ Das Holz wurde zuerst mit absolutem Alkohol vier Stunden am Rückfluß extrahiert.

² Nach dem einstündigen Kochen über Nacht in der 5%igen NaOH stehen gelassen.

des Sägemehles mit 12%iger Salzsäure bestimmt wird, in Lösung geht. Um dies festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch.

2,8373 g trockenes, mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Sägemehl wurden dreimal je eine Stunde mit 400 ccm 5%iger Natronlauge gekocht. Der letzte Extrakt ist nicht mehr gefärbt. Der Rückstand wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Trockenrückstand 1,8080 g = 63,72 %.

2. Versuch.

2,5131 g trockenes, mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Sägemehl wurden genau wie im 1. Versuch behandelt.

Trockenrückstand 1,5888 g = 63,22 %.

Im Mittel = 63,47 %.

	Xylose %	Xylan %	Methylpentosan %
Der Trockenrückstand enthält . . .	9,97	8,77	3,46
Auf Ausgangsmaterial berechnet . .	6,33	5,57	2,19
Ausgangsmaterial gefunden ¹	23,48	20,66	6,28
Durch heiße 5%ige NaOH löslich	17,15	15,09	4,09

Aus obiger Tabelle geht hervor, daß zirka ein Viertel des Gesamtxylan- und Methylpentosangehaltes von Buchenholz mit kochender 5%iger Natronlauge nicht extrahierbar ist, also wahrscheinlich fester an Cellulose oder Lignin gebunden sein muß. Ferner sind im Trockenrückstand 6,45% OCH₃ enthalten, entsprechend 4,09% OCH₃ vom Ausgangsmaterial. Alkohol-Benzol- und wasserextrahiertes Holz enthält aber 5,64% OCH₃, also sind auch durch die heiße Natronlauge nicht ganz ein Drittel der methoxyhaltigen Substanzen (Lignin) gelöst worden.

¹ Mittel aus Versuch 3 und 4 von Kapitel 5: Pentosen- und Methylpentosengehalt.

5. Pentosen- und Methylpentosengehalt.

Dieser wird nach der Methode von Tollens und unter Benutzung der Kröberschen und Ellettschen Tabelle¹ bestimmt durch Destillation des Sägemehles mit 12% iger Salzsäure, Fällen des Furfurols im Destillat mit Phloroglucin und lösen des Methylfurfurolphloroglucidniederschlages in 96% igem Alkohol. Die Pentosen werden als Xylose resp. Xylan und die Methylpentosen als Methylpentosan in Rechnung gestellt, da ihre Eindeutigkeit als Rhamnose noch nicht feststeht.

In Versuch 1 und 2 kommt absolut trockenes Buchenholzsägemehl mit 0,65% Asche zur Anwendung, in Versuch 3 und 4 absolut trockenes, mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Holz und in Versuch 5 und 6 absolut trockenes, mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiertes Holz. Die Resultate beziehen sich in allen Fällen auf trockenes, aschehaltiges Material.

Ver- such	Holz in Gramm	Destillat	Phloro- glucid- Fällung	Xylose in Prozenten	Xylan in Prozenten	Methyl- phloro- glucid- Fällung	Methyl- pentosan in Prozenten
1	2,9617	500/100	0,1544	24,36	21,68	0,0169	5,67
2	2,1198	500/200	0,2295	25,29	22,24	0,0151	3,62
3	1,8490	500/200	0,1836	23,31	20,52	0,0337	8,03
4	2,6033	500/100 200	0,1278 0,2655	23,10 23,72	20,57 20,88	0,0134 0,0321	5,33 5,47
5	1,0966	gesamt	0,2884	24,42	21,49	0,0248	4,19
6	1,1187	gesamt	0,2911	24,16	21,27	0,0420	3,75

Bezieht man die Resultate von Versuch 5 und 6 auf nicht extrahiertes Holz und subtrahiert von der direkt bestimmten Ausbeute von Versuch 1 und 2, so erhält man die Mengen Xylan und Methylpentosan, die im Äther-, Alkohol- und Wasserextrakt enthalten sind.

	Xylan in Pro- zenten:	Methyl- pentosan in Prozen- ten:
Nicht extrahiertes Buchenholz (Mittel aus Versuch 1 und 2)	21,96	4,64
Äther-Alkohol-Wasser-extrahiertes Holz auf nicht extra- hiertes Holz berechnet (Mittel aus Versuch 5 und 6)	20,14	3,74
Der Äther-Alkohol-Wasser-Extrakt enthält	1,82	0,90

¹ Van der Haar, S. 77.

Während die Resultate für Xylan, speziell bei extrahiertem Holz, gut übereinstimmen und einen Betrag von 1,82% Xylan aus den Äther-, Alkohol- und Wasserextrakten ergeben, sind die Resultate für Methylpentosan ungenauer.

6. Xylosegehalt von Xylan (Holzgummi).

Das rohe Xylan aus alkalischer Lösung mit Alkohol gefällt enthält bis zu 8,5% Asche, die in Wasser alkalisch löslich ist. Nach dreimaligem Fällen aus schwach alkalischer Lösung und Waschen mit 50%igem Alkohol erhält man ein rein weißes Produkt, das beim 4—6stündigen Trocknen bei 105° nicht gebräunt wird und 3,72% Asche und 1,85% OCH_3 , auf aschenfreie Substanz berechnet, enthält. Nach der Methode von E. Heuser¹ wurde ein noch reineres Produkt erhalten durch Fällen der alkalischen Lösung mit Alkohol und nachherigem Einleiten von Salzsäuregas bis zur schwach sauren Reaktion und achttägigem Dialysieren. Dieses Produkt enthält 0,73% Asche und 1,89% OCH_3 , auf aschenfreie Substanz berechnet. Der Methoxylgehalt ist also gleich geblieben. Da die Ausbeute nach dieser Methode gering ist, wurden die ersten vier Versuche mit dem weißen Präparat von 3,72% Asche und 1,85% OCH_3 ausgeführt und nur für den fünften Versuch das reine Präparat mit 0,73% Asche verwendet. Dieser letzte Versuch beweist aber, daß das nach E. Heuser hergestellte Produkt doch bedeutend reiner ist.

1. Versuch.

Xylosebestimmung nach Fehling-Lehmann-Schoorl².

1,4251 g trockenes Xylan (= 1,3709 g aschenfreie Trocken-substanz) wurden in ca. 100 ccm n-HCl während zwölf Stunden bei 70° hydrolysiert, dann mit n-HCl auf genau 200 ccm angefüllt und je 10 ccm zur Titration nach Schoorl wie folgt verwendet: In einen 200—300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben

¹ Journ. f. pr. Chem. II, 104, 259, 1922.

² Van der Haar, S. 120.

wurden 10 ccm Fehlingsche Kupfersulfatlösung und 10 ccm Fehlingsche Seignettelösung pipettiert, die 10 ccm Hydrolysat zugefügt und mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Hierauf wurde die Flüssigkeit in drei Minuten zum Sieden erhitzt und genau während zwei Minuten im Sieden gehalten. Nach dieser Zeit wurde rasch auf 25° abgekühlt, 3 g Jodkali in 10 ccm Wasser und dann 10 ccm 25%ige Schwefelsäure zugegeben, gemischt und sofort mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Gegen den Endpunkt hin wurde 1 ccm 0,5%ige Stärkelösung zugefügt und weiter titriert, bis die Farbe rahmfarbig umschlägt. Unter denselben Bedingungen wurde der Kontrollversuch ausgeführt und aus der Differenz an verbrauchter Natriumthiosulfatlösung beider Titrationsen aus der Tabelle nach N. Schoorl die Menge des Saccharids bestimmt.

10 ccm Hydrolysat entsprechen 68,54 mg aschenfreier Substanz.

Es wurden verbraucht 18,15 ccm $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ = 63,0 mg Xylose
= 55,4 mg Xylan.

10 ccm Hydrolysat enthalten = $\frac{63 \cdot 100}{68,54}$ = 91,9% Xylose
oder = $\frac{55,4 \cdot 100}{68,54}$ = 80,8% Xylan.

2. Versuch.

Xylan- und Methylpentosanbestimmung nach Tollens.

0,7460 g trockenes Xylan (= 0,7182 g aschenfrei) wurden mit 12%iger Salzsäure destilliert, das Destillat auf 500 ccm aufgefüllt und je 100 ccm davon mit Phloroglucin gefällt. Es wurden erhalten:

0,1432 g Phloroglucid . . . = 94,47% Xylose (aschenfrei),
83,19% Xylan (aschenfrei),
0,0083 g Methylphloroglucid = 12,94% Methylpentosan (aschenfrei).

3. Versuch.

Xylan- und Methylpentosanbestimmung nach Tollens.

0,4499 g trockenes Xylan (= 0,4328 g aschenfrei) wurden in 100 ccm n-HCl 12 Stunden lang bei 70° hydrolysiert, dann mit

konz. Salzsäure auf 12% ig angesäuert und destilliert. Von 500 ccm Destillat wurden je 100 ccm gefällt.

0,0852 g Phloroglucid . . . = 95,77% Xylose (aschenfrei),
84,22% Xylan (aschenfrei).
0,0039 g Methylphloroglucid = 15,56% Methylpentosan (aschenfrei).

4. Versuch.

Xylan- und Methylpentosanbestimmung nach Tollens.

1,0778 g trockenes Xylan wurden in ca. 150 ccm n-HCl bei 70° sechs Stunden lang hydrolysiert, der ungelöste Rückstand durch einen Goochtiiegel filtriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen: 0,0062 g = 0,6%. Das hydrolysierte, aschenfreie Xylan berechnet sich zu 1,0312 g. Das Filtrat wurde auf 500 ccm gebracht, 200 ccm davon destilliert und je 200 ccm von 500 ccm Destillat gefällt.

0,1680 g Phloroglucid . . . = 95,90% Xylose (aschenfrei),
84,43% Xylan (aschenfrei).
0,0074 g Methylphloroglucid = 10,24% Methylpentosan (aschenfrei).

5. Versuch.

Xylan- und Methylpentosanbestimmung nach Tollens.

0,4494 g trockenes Xylan mit 0,73% Asche und 1,89% OCH_3 wurden direkt mit 12% iger Salzsäure destilliert. Das Destillat wurde auf 500 ccm angefüllt und je 200 ccm davon mit Phloroglucin gefällt. Es wurden erhalten:

0,2072 g Phloroglucid . . . = 107,85% Xylose (aschenfrei),
94,90% Xylan (aschenfrei).
0,0065 g Methylphloroglucid = 9,12% Methylpentosan (aschenfrei).

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, daß die Xylanbestimmung nach der Fehling-Lehmann-Schoorlschen Methode (1. Versuch) kleinere Werte liefert als diejenige nach der Tollens'schen Methode (2. Versuch). Ferner ist die Ausbeute von Xylan nach Tollens größer, wenn die Substanz vorerst einige Zeit hydrolysiert wurde (3. Versuch) und sie ist noch größer, wenn

auch der im Hydrolysat verbleibende Rückstand in Rechnung kommt (4. Versuch).

Die Methylpentosanbestimmung mangelt der Genauigkeit, da aus dem erhaltenen Methylphloroglucid die entsprechenden Werte für Methylpentosan der Mayer-Ellettschen Tabelle nur durch Interpolieren erhalten werden konnten. Sie zeigt aber doch deutlich, daß die Hauptbeimengung des gereinigten Xylans aus Methylpentosan besteht.

Im 5. Versuch gelangte das nach E. Heuser gereinigte Xylan zur Anwendung, und die Ergebnisse bestätigen, daß das Xylan einen bedeutend höheren Grad an Reinheit besitzt, wenn es aus der alkalischen Extraktionsflüssigkeit durch ein gleiches Volumen Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Salzsäuregas bis zur sauren Reaktion dargestellt wird. E. Heuser¹ erhält aus Stroh nach der oben beschriebenen Methode ein vollständig methoxylfreies Xylan, was uns trotz wiederholter Reinigung aus Buchenholz nicht gelang. Da aber, wie auch E. Heuser erwähnt und wir an reinem Isodulcit (Rhamnose) von Kahlbaum bestätigen konnten, die Methylpentosen kein Methoxyl abspalten, so stammt das abspaltbare Methoxyl unseres reinsten Xylanpräparates wahrscheinlich aus einem Methylpentosid, das analog dem Methylglycosid die Methoxylgruppe mit Jodwasserstoffsäure abspalten läßt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein schwerhydrolysierbares Methylpentosan-Lignin vorliegt, ähnlich demjenigen, welches bei der Extraktion von Buchenholz mit alkoholischer 5% iger Natronlauge erhalten wurde² und welches 29% Methylpentosan enthält.

7. Der Cellulosegehalt.

Der Cellulosegehalt des Buchenholzes wurde durch vergleichende Untersuchungen einiger Cellulosebestimmungsmethoden ermittelt. Die erhaltenen Cellulosepräparate wurden jeweils auf ihren Gehalt an Asche, Methoxyl, Pentosan und Methylpentosan untersucht. Durch Abzug dieser Stoffe konnte der Gehalt an reiner Cellulose berechnet werden.

¹ Journ. f. prakt. Chem. (2) 104, 259, 1922; C. 1923, I, 504).

² Vergleiche Kapitel 10, S. 69.

Als „Rohcellulose“ bezeichnen wir in der Folge das nach irgend einem Verfahren direkt erhaltene Cellulosepräparat, und als „Reine Cellulose“ den aus der Rohcellulose berechneten Wert, der sich durch Abzug des Asche-, Pentosan- und Methylpentosangehaltes ergibt. Für den eventuell vorhandenen Methoxylgehalt muß ein entsprechender Ligningehalt in Abzug gebracht werden. Dies geschieht durch die willkürliche Annahme, daß das in der Rohcellulose anwesende Lignin gleichviel Methoxyl enthält wie die reinen Ligninpräparate. Es ist selbstverständlich, daß eine derartige Berechnung ungenau ausfallen muß, und deshalb wird man bei einer quantitativen Cellulosebestimmungsmethode vor allem Wert darauf legen müssen, eine Rohcellulose zu erhalten, die kein Methoxyl mehr enthält.

a) Gereinigte Ligno-Cellulose nach G. Lange¹.

91,0 g bei 105° getrocknetes Buchenholz (mit 0,65% Asche) wurde nach den Angaben von G. Lange nacheinander mit Wasser, 96%igem Alkohol, 5%iger Salzsäure, Wasser, Ammoniak, 5%iger Natronlauge, Wasser, 5%iger Salzsäure, Alkohol und Äther behandelt, der Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen:

Trockenrückstand 68,0 g = 75,0 %.

Dieser Rückstand wurde in bekannter Weise auf seinen Gehalt an Methoxyl, Xylan und Methylpentosan untersucht.

	OCH ₃ in Prozenten	Xylan in Prozenten	Methylpentosan in Prozenten
Der Rückstand enthält	6,07	11,75	1,79
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet	4,55	8,81	1,34
In nicht extrahiertem Holz gefunden .	5,61	21,96	4,64
In Lösung gegangen sind	1,06	13,15	3,30

In Lösung gingen 25% vom Buchenholz, die sich folgendermaßen

verteilen:	Äther-Alkohol-Wasser-Extrakt ²	= 5,80 %
	Xylan	= 13,15 %
	Methylpentosan	= 3,30 %
	Lignin, aus der Differenz berechnet	= 2,75 %
		25,00 %

¹ Z. f. physiol. Chem. 14, 15, 1890.
² Vergleiche Kapitel 1, S. 22.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß durch diese Behandlung mit Ausnahme der Cellulose alle Substanzen angegriffen wurden. Der Rückstand enthält demnach die gesamte Cellulose, kann aber keinen Anspruch auf den Namen „Ligno-Cellulose“ erheben, da er nicht aus Cellulose und Lignin allein besteht.

b) Cellulose nach F. Schulze¹.

Die Vorschrift lautet: 1 Teil Trockensubstanz mit 12 Teilen Salpetersäure (D 1,10) und 0,8 Teilen Kaliumchlorat 14 Tage in geschlossenem Gefäß aufbewahren, filtrieren, mit kaltem und heißem Wasser auswaschen, mit verdünntem Ammoniak $\frac{3}{4}$ Stunde bei 60° digerieren, filtrieren, mit kaltem und heißem Wasser, Alkohol und Äther auswaschen, trocknen und wägen.

1. Versuch.

9,9354 g Trockenholz (0,65% Asche) wurden wie oben angegeben behandelt:

Rohcellulose-Trockenrückstand 4,1782 g = 42,05 %.

Dieser Rückstand enthält: 0,00 % Methoxyl,
8,04 % Xylan = 3,38 g in 42,05 g.
2,63 % Methylpentosan = 1,11 g in 42,05 g.

Daraus ergeben sich 42,05 — (3,38 + 1,11) = 37,56 % reine Cellulose.

2. Versuch.

5,0489 g Trockenrückstand aus a) gereinigte Ligno-Cellulose nach G. Lange gleich behandelt, ergab:

Rohcellulose-Trockenrückstand 2,8338 g = 56,13 %.

Dieser Rückstand enthält: 0,00 % Methoxyl,
5,82 % Xylan = 3,27 g in 56,13 g,
2,92 % Methylpentosan = 1,64 g in 56,13 g.

Daraus ergeben sich 56,13 — (3,27 + 1,64) = 51,22 % reine Cellulose.

Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 38,42 % reine Cellulose.

¹ Ann. 146, 130.

Diese beiden Versuche bestätigen durch ihre Übereinstimmung, daß durch die Behandlung nach G. Lange¹ die Cellulose nicht wesentlich angegriffen wurde. Ferner ist diese Methode von F. Schulze deshalb beachtenswert, weil sie ein gänzlich methoxylfreies Produkt liefert, das allerdings beim Trocknen bei 100° nachdunkelt.

c) Cellulose durch Behandlung von Holz mit Salpetersäure.

1. Versuch.

50,0 g lufttrockenes Holz (= 45,5 g aschenhaltige Trockensubstanz) wurden in 500 ccm 31%iger Salpetersäure sechs Wochen stehen gelassen. Das Sägemehl wurde weißlichgelb, enthielt aber noch viel dunkelgelbe Fäserchen. Es wurde deshalb von der Säure abfiltriert und mit 400 ccm 62%iger Salpetersäure nochmals acht Tage stehen gelassen. Hierauf wurde ohne zu verdünnen durch Asbest filtriert, die ganz schwach gelbliche Masse mit Wasser gut ausgewaschen und mit 1%igem Ammoniak bei 60° drei Stunden digeriert. Die Flüssigkeit wird braun, und die jetzt rein weißen Fäserchen müssen durch Dekantieren ausgewaschen werden, da der alkalische Celluloserückstand gallertig und nicht filtrierbar ist. Alsdann wurde schwach angesäuert, filtriert und getrocknet.

Rückstand 21,0 g = 46,2% Rohcellulose
mit 1,75% OCH₃, 3,48% Xylan, 0,85% Methylpentosan,
entsprechend 44,2% Cellulose mit 1,68% OCH₃.

2. Versuch.

50,0 g lufttrockenes Holz (= 45,5 g aschenhaltige Trockensubstanz) wurden unter stetem Rühren in 300 ccm 62%ige Salpetersäure eingetragen. Die Masse färbt sich dunkelorange und mußte gekühlt werden. Nach 14 Tagen sind Rückstand und Lösung wieder hellgelb. Alsdann wurde filtriert und der Rückstand mit 1%igem Ammoniak behandelt usw. wie im 1. Versuch.

Rückstand 19,0 g = 41,8% Rohcellulose
mit 0,86% OCH₃, 2,45% Xylan und Spuren Methylpentosan,
entsprechend 40,8% Cellulose mit 0,84% OCH₃.

¹ Vergleiche 7a, S. 34.

Die Resultate vom Versuch 1 und 2 für pentosanfreie Cellulose weisen eine Differenz von 3,4% Cellulose und 0,84% Methoxyl auf, offenbar handelt es sich hier um ein Lignin, das auf 3,4 g = 0,84 g OCH_3 enthält. Wenn wir nun im zweiten Versuch für die noch verbliebenen 0,84 g OCH_3 ebenfalls 3,4 g Lignin einsetzen und in Abzug bringen, so erhalten wir im 2. Versuch:

37,4% reine Cellulose.

3. Versuch.

5,9034 g alkohol-benzol- und wasserextrahiertes Trockenholz wurden im Rührwerk langsam unter Wasserkühlung in 200 ccm 62%ige Salpetersäure und 200 ccm Eisessig eingetragen, 14 Stunden gerührt und noch acht Tage stehen gelassen. Die Holzteile wurden hell gelblichweiß. Alsdann wurde abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Rückstand 2,5888 g = 43,85%.

Der gesamte Rückstand wurde hierauf in 1%igem Ammoniak eine Stunde bei 60° digeriert, durch einen Goochtiegel filtriert und gewaschen. Das Filtrat ist gelbbraun.

Rückstand 2,1209 g = 35,93% Rohcellulose
mit 0,00% OCH_3 , 3,77% Xylan und 2,46% Methylpentosan,
entsprechend = 33,70% reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 31,74% reine Cellulose.

Alle diese Rohcellulosepräparate enthalten keinen Stickstoff. Eine teilweise Nitrierung wurde in einem Falle bei zu starker Selbsterwärmung während der Zugabe der 62%igen Salpetersäure konstatiert. Die Versuche zeigen, daß durch Salpetersäure allein nicht alles Lignin entfernt wird. Es entstehen auch leicht Verluste, da die Cellulose mit Ammoniak in gallertigen Zustand übergeht.

d) Über Cellulosegewinnung mittelst Phenol.

L. Kalb und V. Schöller¹ berichten, daß sich Lignin in Phenol mit einer Spur Mineralsäure schon bei Wasserbadtemperatur löst, Cellulose hingegen zurückbleibt. Die Hemicellulosen nehmen dabei

¹ Cellulosechemie 4, 37, 1923.

eine Zwischenstellung ein, so daß sie je nach den Bedingungen gelöst oder nicht gelöst werden. Ebenso verhalten sich die Pentosane und Methylpentosane.

In meinen Versuchen wurde die Substanz jeweils mit der zehnfachen Menge Phenol und 3—6 Tropfen konz. Salzsäure am Rückflußkühler eine Stunde zum Sieden erhitzt, alsdann abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

1. Versuch.

5,4365 g trockenes, gereinigtes Filtrierpapier wie oben angegeben behandelt, ergab:

Rückstand 5,0571 g = 93,0 %.

2. Versuch.

1,4443 g trockene, gereinigte Verbandwatte wie oben angegeben behandelt, ergab:

Rückstand 1,3776 g = 95,4 %.

3. Versuch.

5,9527 g trockenes, alkohol-benzol- und wasserextrahiertes Buchenholz gleich behandelt, ergab einen reinen weißen Rückstand.

Rückstand 1,0300 g = 32,42 % Rohcellulose
mit 0,00 % OCH_3 , 0,36 % Asche, 0,28 % Xylan, 0,25 % Methylpentosan,
entsprechend = 32,13 % reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 30,25 % reine Cellulose.

4. Versuch.

6,6624 g trockene Ligno-Cellulose (vgl. 7 a) ergab:

Rückstand 2,8870 g = 35,83 % Rohcellulose
mit 0,00 % OCH_3 , 0,00 % Asche, 0,36 % Xylan, 1,56 % Methylpentosan,
entsprechend = 35,14 % reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 26,38 % reine Cellulose.

Die Resultate sind stark voneinander abweichend und bedeutend niedriger als die nach der F. Schulzeschen Methode erhaltenen. Schon Baumwollcellulose wird beträchtlich angegriffen. Wenn wir nach Schulze 38 % Cellulose im Buchenholz annehmen, so sind im 3. Versuch ca. 7,5 % und im 4. Versuch

ca. 11,1% Cellulose gelöst worden, also um so mehr, je stärker das Holz durch die vorangehende Operation angegriffen wurde. Bemerkenswert ist auch hier das gänzliche Fehlen von OCH_3 resp. Lignin in dem Celluloserückstand.

e) Cellulose nach G. Lange¹.

Die Vorschrift lautet: 1 Teil Trockensubstanz mit 1 Teil destilliertem Wasser und 3—5 Teilen Ätzkali werden in einem unglasierten Porzellantiegel im Ölbad auf 180° erhitzt und bei dieser Temperatur unter öfterem Umrühren eine Stunde gelassen. Nach dem Abkühlen auf 70—80° wird in heißem Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natronlauge wieder schwach alkalisch gemacht, abgesaugt, mit heißem und kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Diese Methode liefert durchwegs höhere Werte für Cellulose als die Schulzesche Methode. Cellulose wird erst bei 200° angegriffen. Aus dem alkalischen Filtrat kann durch Ansäuern eine Ligninsäure erhalten werden.

Für nachstehende drei Versuche wurde trockenes, mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Buchenholz verwendet und genau nach Vorschrift gearbeitet. Die erhaltenen Cellulosepräparate sind rein weiß und fein pulverisiert. In Wasser quellen sie gallertartig auf. Sie enthalten kein Methoxyl, dagegen sehr viel Asche. Da zudem die Resultate bei gleichen Versuchsbedingungen stark voneinander abweichen und bedeutend niedriger als die nach der F. Schulzeschen Methode sind, erachte ich diese Darstellungsart ungeeignet zur Ermittlung des Cellulosegehaltes.

Ver- such	Extrahier- tes Holz g	Rohcellulose		Asche %	Xylan %	Methyl- pentosan %	Reine Cellulose %	Lignin- säure %
		g	%					
1	6,4428	2,5780	40,01	31,77	3,00	2,86	24,97	10,29
2	6,6487	3,0732	46,22	22,36				10,95
3	7,4147	3,7308	50,32	26,15	1,72	1,85	35,36	14,34

1. Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 23,51% reine Cellulose.

3. Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 33,29% reine Cellulose.

¹ Z. f. physiol. Chem. 14, 15, 1890.

f) Über eine neue Cellulosegewinnung mittelst der Phenol-Kali-Schmelze.

Die Cellulosegewinnung mittelst Phenol und einer Spur Salzsäure liefert zu niedrige Werte. Wie diesbezügliche Versuche mit gereinigter Verbandwatte, also der reinsten Baumwollcellulose, bewiesen, wird die Cellulose bei dieser Behandlung angegriffen, ein Vorgang, der auf der hydrolysierenden Wirkung von Salzsäure auf Cellulose beruht. Bemerkenswert bei dieser Methode ist immerhin die Löslichkeit des Lignins in Phenol, sowie das gänzliche Fehlen von Methoxylgruppen im Celluloserückstand. Aus diesen Gründen schien es angezeigt, diese Phenol-HCl-Methode mit der Kalischmelze von G. Lange zu kombinieren, da bei letzterer das Lignin auch quantitativ durch die alkalische Hydrolyse abgespalten wird, während die Cellulose gegen Alkalien widerstandsfähiger als gegen Säuren ist.

Diese kombinierte Phenol-Kali-Schmelze kann ausgeführt werden unter Anwendung eines Phenolüberschusses, eines Ätzkaliüberschusses oder molekularer Mengen von Phenol und Ätzkali. Ein Phenolüberschuß ist nicht zweckmäßig, da nach L. Kalb und V. Schöller¹ Phenol allein keine lösende Wirkung auf das Lignin ausübt. Wir erzielten unter dieser Bedingung in einem Vorversuch nur eine teilweise Lösung der Ligninsubstanzen.

Bei der Anwendung von Ätzkali im Überschuß kann im offenen Tiegel geschmolzen werden, und die Schmelze wird, analog der Kalischmelze von G. Lange, auf 180° erhitzt werden können, ohne daß die Cellulose wesentlich angegriffen wird.

Für die Schmelze hat sich ein Verhältnis von 1—2 Teilen Holzsubstanz, 10 Teilen Phenol und 10 Teilen Ätzkali als geeignet erwiesen. 10 Teile Phenol benötigen zur Salzbildung annähernd 6 Teile Ätzkali, so daß also noch 4 Teile Ätzkali im Überschuß vorhanden sind. Die Schmelze wird zweckmäßig in einem Nickeltiegel im Sandbad vorgenommen, und zwar so, daß man zuerst Phenol und Ätzkali zusammen schmilzt, bis das bei der Salzbildung entstandene Wasser unter leichtem Aufschäumen entwichen ist. Erst dann gibt man unter stetem Rühren das Sägemehl in kleinen

¹ Cellulosechemie 4, 37.

Portionen zu. Die Schmelze färbt sich innerhalb fünf Minuten gleichmäßig braun und die Holzteilchen lösen sich unter Zurücklassung von weißen Fäserchen. Wird der Versuch nach einer Schmelzdauer von 10 Minuten unterbrochen, so erhält man ca. 5% an Mehrausbeute von Rohcellulose, die aus Pentosanen bestehen. Es wird deshalb zweckmäßig, wie bei der Kalischmelze von G. Lange, ca. 1 Stunde auf 180° erhitzt (Sandbad 200°). Hierauf läßt man auf 70—80° abkühlen, löst in dem dreifachen Volumen heißem Wasser und läßt in einem Becherglas während drei oder mehr Stunden setzen. Alsdann wird durch einen gewogenen Goochtiiegel filtriert, mit Wasser, Alkohol oder Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Die erhaltene Cellulose ist hellgrau bis rein weiß, feinfaserig und kann bei 100° ohne zu bräunen getrocknet werden. Die Arbeitsweise dieser kombinierten Methode ist sehr einfach und die Ausbeuten sind bedeutend konstanter als nach den bisherigen Verfahren.

1. Versuch.

10,9823 g trockenes, nicht vorbehandeltes Buchenholzsägemehl wurden langsam in eine Schmelze von 100 g Phenol und 100 g KOH eingetragen und $\frac{1}{2}$ Stunde bei 180° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 70—80° wurde in dem 3—4fachen Volumen Wasser aufgenommen und nach drei Stunden durch einen gewogenen Goochtiiegel filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Rückstand 4,4665 g = 40,67% Rohcellulose
mit 0,00% OCH_3 , 2,96% Asche, 3,08% Xylan, 3,67% Methylpentosan,
entsprechend = 36,73% reine Cellulose.

2. Versuch.

7,7544 g trockenes, mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Buchenholzsägemehl wurden mit 100 g Phenol und 100 g KOH während $\frac{1}{2}$ Stunde bei 180° geschmolzen und wie im 1. Versuch weiterbehandelt.

Rückstand 3,2728 g = 42,21% Rohcellulose
mit 0,00% OCH_3 , 5,40% Asche, 2,01% Xylan, 2,29% Methylpentosan,
entsprechend = 38,11% reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 35,90% reine Cellulose.

3. Versuch.

2,6338 g trockenes, mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiertes Buchenholzsägemehl wurden mit 50 g Phenol und 50 g KOH während einer Stunde bei 180° geschmolzen und wie im 1. Versuch weiter behandelt.

Rückstand 1,1364 g = 43,15 % Rohcellulose,
mit 0,00 % OCH₃, 0,74 % Asche, 0,94 % Xylan, 4,26 % Methylpentosan,
entsprechend = 40,58 % reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 38,23 % reine Cellulose.

4. Versuch.

3,6445 g trockenes, mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiertes Buchenholzsägemehl wurden mit 50 g Phenol und 50 g KOH während einer Stunde bei 180° geschmolzen und wie im 1. Versuch weiter behandelt.

Rückstand 1,6024 g = 43,97 % Rohcellulose,
mit 0,00 % OCH₃, 1,39 % Asche, 2,79 % Xylan, 1,54 % Methylpentosan,
entsprechend = 41,45 % reine Cellulose,
auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 39,05 % reine Cellulose.

Die Elementaranalyse des Celluloserückstandes des 3. Versuches ergab:

18,945 mg Substanz geben 28,535 mg CO₂ und 11,880 mg H₂O.

C₆H₁₀O₅. Berechnet: C = 44,50 % H = 6,17 %,
Gefunden: C = 41,08 % H = 6,97 %.

Aus dem Ergebnis der Elementaranalyse wird das Vorhandensein einer Hydrocellulose vermutet. Eine solche kann aber nicht vorliegen, da die Hydrocellulose durch Säurewirkung entsteht, weniger hygroskopisch als die Cellulose ist, durch Zerreiben in den pulverförmigen Zustand übergeführt werden kann und in Alkalien zum Teil löslich ist. Alle diese Eigenschaften sind aber bei den vorliegenden Präparaten nicht vorhanden. Aus dem Umstande, daß diese Cellulosepräparate feinfaserig und sehr hygroskopisch sind und mittelst Ätzalkalien hergestellt wurden, folgt vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit, daß hier eine mercerisierte oder Hydratcellulose vorliegt.

Aus nachfolgender Zusammenstellung der besten Resultate läßt sich der Cellulosegehalt des Buchenholzes annähernd bestimmen.

Darstellungsmethode:	Reine Cellulose auf nicht vorbehandeltes Holz bezogen %
Nach F. Schulze (vergleiche 7b, 1. Versuch)	37,56
" " " " 7b, 2. "	38,42
Durch Nitrierung " 7c, 2. "	37,40
Phenol-Kali-Schmelze " 7f, 1. "	36,73
" " " " 7f, 3. "	38,23
" " " " 7f, 4. "	39,05

Der Durchschnitt ergibt: reine Cellulose = 37,90 %

g) Über die Rotfärbung von Cellulosepräparaten mit Salzsäure-Phloroglucin.

Pentosen bzw. Pentosane werden beim Erwärmen mit 12%iger Salzsäure in Gegenwart von Phloroglucin schön rot-violett gefärbt. In nachstehender Tabelle wurden Buchenholz, Pentosen, Pentosane und Cellulosepräparate auf dieses Reagens geprüft. Es wurde jeweils eine Messerspitze voll Substanz mit einigen Kubikzentimetern einer Lösung von Phloroglucin in 12%iger Salzsäure versetzt, bei Zimmertemperatur einige Minuten stehen gelassen, die Färbung notiert und alsdann einige Male kurz aufgeköcht und wieder nach einigem Stehen die Färbung des Rückstandes sowie der Lösung notiert.

	kalt:		heiß:		Xylan- gehalt %
	Rückstand	Rückstand	Lösung	Lösung	
Buchenholz	rotviolett	dunkelrot	dunkelrot	dunkelrot	21,96
Rohes Xylan	farblos	—	dunkelrot	dunkelrot	—
Reines Xylan mit 0,73 % Asche	farblos	—	rot	rot	—
Reine Xylose	farblos	—	rot	rot	—
Reine Arabinose	farblos	—	rot	rot	—
Rhamnose, kristallisiert aus Saponin	gelb	—	grün	grün	—
Reine Rhamnose, Kahlbaum	farblos	—	grün	grün	—
Schulze-Cellulose (7b, 2. Versuch)	hellgrün	rot	grün	grün	5,82
Cellulose mit Salpetersäure (7c, 1. Versuch)	farblos	rot	rot	rot	3,48
" " " (7c, 3. ")	hellgelb	rot	orange	orange	3,77

	kalt:		heiß:		Xylan- gehalt %
	Rückstand	Rückstand	Lösung		
Cellulose mit Phenol-HCl (7d, 3. Versuch)	hellrot	hellrot	hellgrün	0,28	
" " " " (7d, 4. ")	hellrot	hellrot	grün	0,36	
" nach Lange (7e, 1. ")	farblos	hellrot	grün	3,00	
" " " " (7e, 3. ")	farblos	rot	grün	1,72	
Phenol-KOH-Cellulose (7f, 1. ")	hellgrün	grün	grün	3,08	
" " " " (7f, 2. ")	hellgrün	grün	grün	2,01	
" " " " (7f, 3. ")	farblos	farblos	hellgrün	0,94	
" " " " (7f, 4. ")	farblos	farblos	hellgrün	2,79	
Reine Baumwolle	farblos	farblos	farblos	0,00	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Intensität der Rotfärbung nicht proportional mit dem Pentosengehalt abnimmt.

8. Der Ligningehalt.

Wie aus der Besprechung der Literatur in der Einleitung hervorgeht, besteht heute keine Methode, nach welcher man das Gesamtlignin ohne wesentlichen Abbau einwandfrei bestimmen kann. Da genügend zuverlässige Angaben über den Ligningehalt des Buchenholzes nach den bekannten, in der Einleitung erwähnten Verfahren vorhanden sind, die aber alle einen bedeutend geringeren Gehalt an Gesamtlignin, als den aus der Differenz ermittelten¹ ergeben, versuchten wir ohne Nachprüfung dieser Methoden das Lignin auf eine neue Art darzustellen. Dies wurde erreicht durch eingehendes Studium des Verhaltens von Buchenholz gegenüber 12%iger wässriger und absolut alkoholischer Salzsäure sowie 10%iger wässriger und alkoholischer Schwefelsäure.

a) Ligningehalt aus der Differenz.

Wenn wir im vorliegenden Beispiel für Buchenholz den Prozentgehalt sämtlicher bis jetzt gefundenen Substanzen von 100 abziehen, so müssen wir annähernd den Gehalt des Gesamtlignins erhalten, denn der Gehalt an Asche, Äther-, Alkohol- und Wasser-

¹ Vergleiche folgenden Abschnitt.

extrakt, Xylan und Methylpentosan ist gut und derjenige von Cellulose unter Berücksichtigung des neuen Phenol-Kali-Schmelzverfahrens annähernd bestimmbar.

In bei 100—105° zur Gewichtskonstanz getrocknetem Buchenholzsägemehl sind enthalten:

Asche	0,7 %
Äther-, Alkohol- und Wassereextrakt	5,8 %
Xylan	20,1 %
Methylpentosan	3,7 %
Cellulose	37,9 %
	68,2 %
<i>Lignin aus der Differenz</i>	<i>31,8 %</i>

Diese 31,8% Gesamtlignin müssen 16,70% OCH₃ enthalten, entsprechend einem Gehalt von 5,31% OCH₃ im nicht extrahierten Holz¹.

b) Gereinigte Ligno-Cellulose nach G. Lange.

Die bei der Cellulosebestimmung hergestellte Ligno-Cellulose² enthält neben der gesamten Cellulose auch die Hauptmenge des Lignins, welche durch Abzug aller übrigen Substanzen ermittelt werden kann.

Die trockene Ligno-Cellulose enthält:

Xylan	11,75 %
Methylpentosan	1,79 %
Reine Cellulose	51,22 %
	64,76 %
Lignin aus der Differenz	35,24 %
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet	26,43 % Lignin.

Diese 35,24% Lignin müssen 17,22% OCH₃ enthalten, entsprechend einem Gehalt von 6,07% OCH₃ in der Ligno-Cellulose. Im vorhergehenden Abschnitt 8a wurde der Gesamtligningehalt zu 31,8% berechnet. Es müssen also bei der Herstellung der Ligno-Cellulose nach G. Lange ca. 5,4% Lignin in Lösung gegangen sein, was auch durch den Verlust von Methoxyl bestätigt wird². Vermutlich ist diese Lösung bei der Behandlung mit 7%iger Natronlauge eingetreten.

¹ Vergleiche: 3. Über den Methoxylgehalt von Buchenholz, S. 24.

² Vergleiche 7a, S. 34.

c) Ligninsäure nach G. Lange.

Bei der Celluloseherstellung nach G. Lange¹ konnte aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern die „Ligninsäure“ als hellgraue Flocken erhalten werden. Sie wurde filtriert, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. In Alkohol ist die Säure löslich.

Die nachfolgende Tabelle bildet den entsprechenden Auszug derjenigen des genannten Kapitels 7e.

Versuch	Extrahiertes Holz in Gramm	Erhaltene Ligninsäure	
		in Gramm	in Prozenten
1.	6,4428	0,6632	10,29
2.	6,6487	0,7282	10,95
3.	7,4147	1,0635	14,34

Ligninsäure 11,86% im Mittel.

Die Ligninsäure des 3. Versuches enthält 19,24% OCH_3 , entsprechend 2,76% OCH_3 des mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahierten Holzes, welches letzteres 5,64% OCH_3 enthält. Die „Ligninsäure“ bildet also die Hälfte des Gesamtlignins.

Die Elementaranalyse der Ligninsäure des 1. Versuches ergab:

21,735 mg Substanz = 47,690 mg CO_2 , 11,110 mg H_2O .

Gefunden: C = 59,84%, H = 5,68%.

G. Lange erhielt aus Buche für: C = 61,39%, H = 5,38%.

G. Lange erhielt aus Eiche für: C = 60,85%, H = 5,42%.

d) Extraktion von Buchenholz mit 12%iger Salzsäure und 10%iger Schwefelsäure.

Die einfachste Methode, um ein pentosan- und methylpentosan-freies Lignin zu erhalten, besteht offenbar in der Behandlung der verholzten Zellmembran mit kochender 12%iger Salzsäure, da ja dadurch nach Tollens diese Körper in lösliche Pentosen resp. Methylpentosen übergehen. Gleichzeitig werden auch die Hexosen und Hemicellulosen herausgelöst. Es ist zu erwarten, daß das Lignin selbst dabei weniger angegriffen wird als durch die Behandlung mit 72%iger Schwefelsäure oder 41%iger Salzsäure.

¹ Vergleiche 7e, S. 39.

Daß eine Trennung von Cellulose und Lignin, die, wie heute mehrheitlich angenommen wird, glycosidartig miteinander verbunden sind, am sichersten durch hydrolytische Spaltwirkung erreicht werden kann, beweist die quantitative Trennung dieser Körper nach den Cellulosegewinnungsmethoden von L. Kalb und V. Schöller mittelst Phenol und einer Spur Salzsäure sowie der hier ausgearbeiteten Phenol-Kali-Schmelzmethode¹.

Es fragt sich nun, ob auch die Cellulose vollständig in lösliche Abbauprodukte übergeht. Ich fand es angezeigt, zunächst einige qualitative Versuche mit reiner Cellulose anzustellen, um ihr Verhalten zu den obengenannten Säurekonzentrationen festzustellen.

Es sei noch bemerkt, daß das Ausgangsmaterial für alle folgenden Versuche, die mit „extrahiertem Holz“ vorgenommen wurden, aus einem Buchenholz besteht, das mit Alkohol-Benzol (1:3) vollständig extrahiert und hierauf dreimal mit destilliertem Wasser ausgekocht worden ist. Die Gesamtextrakte betragen 3%, so daß das extrahierte Holz 97% des Buchenholzes ausmacht.

I. Vergleichende Extraktion von Baumwolle und Filtrierpapier.

Beim Kochen von Baumwolle sowie Filtrierpapier mit 12%iger Salzsäure am Rückflußkühler entsteht eine dunkel rotbraune Lösung, die Fehlingsche Lösung stark reduziert. Nach öfterem Dekantieren und Erneuern der Säure verbleibt nur noch ein kleiner schwarzbrauner Rückstand, der keine Methoxylgruppen enthält und sich zum Teil in Alkohol, Aceton und Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löst. Das Lösliche sind offenbar Huminsäuren und das Unlösliche Humine, die aus der Cellulose entstanden sind.

Beim Kochen von Baumwolle sowie Filtrierpapier mit 10%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler entsteht eine orange-gelbe Lösung, die mit Äther mäßig, mit Amylalkohol und Äthylacetat leicht extrahierbar ist. Mit Äthylacetat kann aus dem Hydrolysat in bekannter Weise Lävulinsäure extrahiert werden. Nachweis: mit Jod und Kalilauge in der Kälte entsteht Jodoform, mit Nitroprussid-

¹ Vergleiche 7d und e, S. 37, 39.

natrium und Natronlauge entsteht eine kirschrote Färbung. Nach öfterem Dekantieren und Erneuern der Säure verbleibt ein kleiner schwarzbrauner Rückstand, der sich gleich verhält wie der bei der Salzsäureextraktion erhaltene Rückstand.

Aus diesem Verhalten darf abgeleitet werden, daß bei der Behandlung von Holz mit 12%iger Salzsäure oder 10%iger Schwefelsäure ein Rückstand erhalten wird, der aus einem Gemisch von Lignin und Huminen, die aus der Cellulose entstanden sind, besteht.

II. Extraktion von Buchenholz mit 12%iger Salzsäure.

1. Versuch.

10,4309 g trockenes Buchenholz wurden mit 12%iger Salzsäure am Rückflußkühler zehn Stunden lang extrahiert, der verbliebene Rückstand auf einer Trichternutsche abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Diesen Rückstand wollen wir aus Zweckmäßigkeitgründen mit Lignin GR (Gesamtrückstand) bezeichnen.

Lignin GR 4,5246 g = 43,38 %.

Dieser braunschwarze Rückstand enthält 10,33% OCH_3 , entsprechend 4,48% OCH_3 des Ausgangsmaterials, und ist zum Teil in Natronlauge, Ammoniak und Alkohol mit dunkel braunroter Farbe löslich. Es erschien mir wissenswert, die Menge des durch Ammoniak extrahierbaren Körpers und dessen Methoxylgehalt kennen zu lernen, um ihn zu den aus der Cellulose entstandenen Huminen oder zu der Ligninsäure von G. Lange in Beziehung zu bringen.

4,0796 g Lignin GR wurden so oft mit 2%igem Ammoniak in der Kälte behandelt, bis die anfänglich dunkel braunrote Lösung hell blieb, alsdann wurde abfiltriert und getrocknet,

Rückstand 3,2102 g = 78,69 %.

Dieser Rückstand enthält 9,04% OCH_3 oder 7,12 g in 78,69 g Rückstand, entsprechend 3,09% von Buchenholz.

Durch Ammoniak wurden $100 - 78,69 = 21,31\%$ vom Lignin GR gelöst, entsprechend 9,24% von Buchenholz. Da das Lignin GR 10,33% OCH_3 enthält, so muß das Ammoniaklösliche

10,33 — 7,12 = 3,21 g OCH_3 in 21,31 g oder 15,06% OCH_3 enthalten, es kann somit nicht aus Huminen, die aus der Cellulose entstanden wären, bestehen, da letztere keine Methoxygruppen enthalten.

2. Versuch.

7,5928 g trockenes Buchenholz wurden genau gleich behandelt wie im 1. Versuch.

Lignin GR 3,2091 g = 42,26 %.

Dieser Rückstand enthält 10,19% OCH_3 , entsprechend 4,31% vom Ausgangsmaterial.

2,7431 g von diesem Lignin GR wurden wie im 1. Versuch mit 2% Ammoniak erschöpfend extrahiert,

Rückstand 2,0484 g = 74,67 %.

Durch Ammoniak wurden 100 — 74,67 = 25,33% vom Lignin GR gelöst, entsprechend 10,70% des Buchenholzes.

Das ammoniaklösliche Produkt könnte möglicherweise in Beziehung zu der von G. Lange als Ligninsäure bezeichneten Substanz stehen, da die Ausbeute sowie die Löslichkeit in Alkalien und Alkohol übereinstimmen.

Lignin GR enthält im Mittel 4,40% OCH_3 des Buchenholzes, welches letzteres 5,61% OCH_3 besitzt. Es sind also 1,21% OCH_3 oder zirka ein Viertel des Gesamtmethoxyls durch die Salzsäureextraktion gelöst worden. Ob dieser Methoxyverlust durch Lösung einer entsprechenden Menge Lignin oder nur durch Abspaltung von OCH_3 -Gruppen entstanden ist, muß vorläufig unbeantwortet bleiben.

Der Gesamtrückstand Lignin GR enthält ferner noch ca. 13,4% Cellulose, ist also nicht erschöpfend hydrolysiert worden.

3. Versuch.

9,6032 g trockenes, extrahiertes Buchenholz wurden in einem Liter 12% iger Salzsäure am Rückflußkühler während 24 Stunden zum Sieden erhitzt, hierauf von der dunkelroten Lösung abfiltriert und nochmals während 27 Stunden mit gleichviel frischer Säure extrahiert und filtriert. Das zweite Filtrat ist nur noch hellgelb

gefärbt. Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet.

Lignin GR 3,0725 g = 32,00 %
 Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 31,04 %.

Dieser Rückstand enthält 12,22 % OCH_3 , entsprechend 3,91 % des Ausgangsmaterials, welches letzteres 5,64 % OCH_3 enthält. Es sind also $5,64 - 3,91 = 1,73$ % OCH_3 oder zirka ein Drittel des Gesamtmethoxyls bei dieser Extraktion gelöst worden. In diesem Versuch wurde der alkohollösliche Teil des Rückstandes ermittelt.

2,5999 g Lignin GR wurden mit 96 % igem Alkohol am Rückflußkühler erschöpfend extrahiert. Den aus Lignin GR durch alkoholische Extraktion erhaltenen Rückstand wollen wir in der Folge mit Lignin R bezeichnen und das dabei erhaltene Gesamtalkohollösliche mit Lignin G.

Lignin R 1,9684 g = 75,71 % Rückstand.
 Auf extrahiertes Holz berechnet . . = 24,23 %
 Lignin G 0,6315 g = 24,29 % in Alkohol gelöst.
 Auf extrahiertes Holz berechnet . . = 7,77 %.

Der Rückstand Lignin R enthält 12,33 % OCH_3 , entsprechend 2,99 % OCH_3 des extrahierten Holzes. Daraus berechnet sich der Methoxylgehalt des alkohollöslichen Lignin G wie folgt:

In 32,00 g Lignin GR sind . . 3,91 g = 12,22 % OCH_3
 In 24,33 g Lignin R sind . . . 2,99 g = 12,33 % OCH_3
 In 7,77 g Lignin G berechnet 0,92 g = 11,85 % OCH_3
 gefunden = 15,46 % OCH_3 .

Der direkt bestimmte Methoxylgehalt von Lignin G mag deshalb etwas höher sein als der berechnete, weil beim Einengen der alkoholischen Lösung Veresterung eintreten kann.

4. Versuch.

6,4766 g trockene, gereinigte Ligno-Cellulose, nach G. Lange hergestellt, wurden mit 12 % iger Salzsäure am Rückflußkühler erschöpfend extrahiert, hierauf filtriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Lignin GR 2,9410 g = 45,41 %
 Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 34,06 %.

Der gesamte Rückstand wurde mit 96%igem Alkohol erschöpfend extrahiert und erhalten:

Lignin R 2,2822 g = 35,24% Rückstand.
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 26,43%,
Lignin G 0,6588 g = 10,17% in Alkohol gelöst.
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 7,63%.

Der Rückstand Lignin R enthält 8,86% OCH_3 , entsprechend 3,12% OCH_3 der Ligno-Cellulose oder also zirka die Hälfte des Gesamtlignins, da das Ausgangsmaterial 6,07% OCH_3 enthält.

Die Ausbeute an alkohollöslichem Lignin G ist also aus der Ligno-Cellulose gleich groß wie aus mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertem Holz. Somit ist der Beweis erbracht, daß dieses Lignin G nicht etwa identisch ist mit dem, bei der Langeschen Ligno-Celluloseherstellung¹ durch 7%ige Natronlauge in Lösung gegangenen Lignin, welches durch Berechnung ca. 5,4% des Buchenholzes ausmacht.

Der dunkel braunrot gefärbte alkoholische Extrakt, der das gesamte Lignin G enthält, wurde in das zehnfache Volumen Wasser gegossen. Bei Zugabe einer Spur konz. Salzsäure fallen hellbraune Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Das Filtrat bleibt hellbraun. In einem ähnlichen Versuch² konnte bewiesen werden, daß der durch verd. Salzsäure fällbare und der nicht fällbare Bestandteil des Lignin G Methoxygruppen enthält, deshalb wollen wir das in verd. Säure Unlösliche mit Lignin SU und das darin Lösliche mit Lignin SL bezeichnen. Im vorliegenden Fall wurden erhalten:

Lignin SU 0,4979 g = 7,69% Fällung.
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 5,77%.
Lignin SL 0,1609 g = 2,48% in Lösung.
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 1,86%.

Das Verhältnis von Lignin SU zu Lignin SL war in allen Versuchen wie 3:1, so daß das Lignin G aus drei Teilen Lignin SU und einem Teil Lignin SL besteht.

¹ Vergleiche 8b, S. 45.

² Extraktion mit 10%iger Schwefelsäure, siehe folgenden Abschnitt.

III. Extraktion von Buchenholz mit 10%iger Schwefelsäure.

13,0535 g trockenes, extrahiertes Buchenholz wurden dreimal mit je 1 Liter 10%iger Schwefelsäure während 24 Stunden am Rückflußkühler extrahiert, hierauf durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet:

Lignin GR 5,3529 g = 41,01 %.

Der gesamte Rückstand wurde hierauf mit 96%igem Alkohol erschöpfend extrahiert und erhalten:

Lignin R 4,7012 g = 36,01 %:

in Lösung sind gegangen:

Lignin G 0,6517 g = 5,00 %.

Der dunkel kaffeebraune Rückstand Lignin R enthält 9,32% OCH_3 , entsprechend 3,36% OCH_3 des extrahierten Buchenholzes.

Der dunkel rotbraun gefärbte Alkoholextrakt, der das gesamte Lignin G enthält, wurde mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach angesäuert, die entstandene braune Fällung von Lignin SU filtriert und getrocknet. Das Lignin SU enthält 15,62% OCH_3 ,

Lignin SU 0,4850 g = 3,72 %:

in Lösung geblieben sind:

Lignin SL 0,1667 g = 1,28 %.

Das Lignin G besteht wieder aus drei Teilen Lignin SU und einem Teil Lignin SL.

Der Rückstand Lignin R ist in 24%igem Ammoniak zum Teil mit sehr dunkelbrauner Farbe löslich, daraus geht hervor, daß das alkohollösliche Lignin G nicht identisch ist mit dem Ammoniaklöslichen des 1. und 2. Versuches der 12%igen Salzsäureextraktion. Es wurde deshalb der Gehalt an Ammoniaklöslichem genau bestimmt.

2,8739 g Lignin R wurden mit 24%igem Ammoniak so oft extrahiert, bis die Lösung auch nach tagelangem Stehen farblos

blieb. Der filtrierte Rückstand ist nun nicht mehr dunkel kaffeebraun, sondern tiefschwarz und enthält 8,21 % OCH_3 , entsprechend 2,70 % OCH_3 des extrahierten Holzes:

Rückstand	2,6237 g = 91,29 %.
Auf extrahiertes Holz berechnet =	32,87 %.
Ammoniak löslich	= 8,71 %.
Auf extrahiertes Holz berechnet =	3,14 %.

Der Methoxygehalt des Ammoniaklöslichen wird berechnet:

Lignin R enthält . . . 9,32 % OCH_3 = 3,36 g in 36,01 g Rückstand.

Rückstand enthält . . 8,21 % OCH_3 = 2,70 g in 32,87 g Rückstand.

Das ammoniaklösliche Lignin enthält = 0,66 g in 3,14 g = 21,02 % OCH_3 .

In einem anderen Versuch wurde das in Alkohol gelöste Lignin G durch Eingießen in verdünnte Salzsäure in das darin unlösliche Lignin SU und das lösliche Lignin SL geteilt und von beiden Körpern der Methoxygehalt ermittelt. Das Filtrat der Lignin-SU-Fällung mit dem gelösten Lignin SL wurde zu diesem Zweck genau neutralisiert und auf dem Wasserbad vorsichtig zur Trockene verdampft, um den Rückstand nach Zeisel mit Jodwasserstoffsäure destillieren zu können. Lignin SU enthielt 17,22 % OCH_3 und Lignin SL enthielt 19,76 % OCH_3 . Aus dem stark variierenden Methoxygehalt dieser Ligninkörper kann auf deren uneinheitliche Zusammensetzung geschlossen werden.

IV. Zusammenfassung der Resultate der wässerigen Säurespaltung.

Die Ergebnisse der Extraktion von Buchenholz mit 10%iger Schwefelsäure und 12%iger Salzsäure sind wenig befriedigend. Die angewandten Säuren sind zu wenig konzentriert, um die Cellulose vollständig in lösliche Glycose überführen zu können, weshalb auch die Ausbeute an Lignin GR so sehr variiert, und andererseits scheint entweder ein Teil der Ligninsubstanz in Lösung zu gehen, da der Methoxygehalt des Lignin GR in allen Versuchen nicht mehr demjenigen des Buchenholzes entspricht, oder es findet eine partielle Abspaltung der OCH_3 -Gruppe statt. Diese

letztere Möglichkeit scheint wahrscheinlicher, da die Abspaltung von OCH_3 -Gruppen bei der Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure auf die Holzsubstanz durch E. Heuser¹ nachgewiesen ist.

Durch Extraktion des Lignin GR mit Ammoniak oder Alkohol, oder Alkohol und Ammoniak können weitere Ligninbestandteile in Lösung gebracht werden. Der dann zurückbleibende Ligninrückstand Lignin R enthält aber immer noch die Hälfte des Gesamtlignins aus dem Methoxygehalt berechnet. Durch die hydrolytische Wirkung der Säuren ist also nur eine Hälfte des Gesamtlignins aus seiner glycosidartigen Verkettung befreit worden und aus dem Umstande, daß diese Hälfte nochmals in einen ammoniaklöslichen und einen alkohollöslichen Teil Lignin G zerfällt, welcher letzterer aus drei Vierteln in Salzsäure unlöslichem Lignin SU und einem Viertel in Salzsäure löslichem Lignin SL besteht, und die Menge sowie der Methoxygehalt dieser Körper, auf Buchenholz bezogen, sehr variiert, kann die Vermutung ausgesprochen werden, daß diese Körper in enger Beziehung zueinander stehen und aus dem Gesamtlignin durch eine willkürliche und unvollständige Hydrolyse entstanden sind.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß wir auf diesem Wege keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten und die ursprünglich gehegte Absicht, das gesamte Lignin, befreit von Pentosen, Methylpentosen und Cellulose als Rückstand der Säurekochung zu erhalten, auf eine andere Art auszuführen genötigt sind.

Immerhin wird durch die vorliegenden Versuche die Ansicht bestärkt, daß Cellulose und Lignin in der verholzten Zellmembran esterartig oder glycosidartig gebunden vorliegen und wenigstens ein Teil des Gesamtlignins durch die Hydrolyse in eine alkohollösliche Form übergeht.

Foulon² vermutet sogar eine glycosidartige Verbindung innerhalb des Ligninkomplexes mit einem Phenol, denn er erhält durch Hydrolyse in Gegenwart von Eisessig mit Sicherheit einen Phenolaldehyd, den er mit großer Wahrscheinlichkeit als Coniferylaldehyd identifiziert.

¹ Cellulosechemie 5, 13, 1924.

² C. 1925, II, 927.

e) Extraktion von Buchenholz mit 12- und 24%iger absolut-alkoholischer Salzsäure und 10%iger alkoholischer Schwefelsäure.

Wenn, wie im vorliegenden Falle, die bei der Hydrolyse entstehenden Spaltprodukte in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol löslich sind, so verwendet man in der organischen Chemie oft an Stelle der wässrigen Säure mit Vorteil alkoholische Säure an. Wie sich die Cellulose dabei verhält, konnte ich aus der mir zugänglichen Literatur nicht ersehen. Deshalb wurden zunächst einige qualitative Versuche mit gereinigter Baumwollcellulose und Filtrierpapier in 12%iger alkoholischer Salzsäure und 10%iger alkoholischer Schwefelsäure vorgenommen.

Gereinigte Baumwolle sowie Filtrierpapier in alkoholischer Salzsäure bzw. Schwefelsäure von genannter Konzentration am Rückflußkühler zehn Stunden gekocht, bleiben rein weiß und zur Hauptsache ungelöst. Die alkoholische Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an. Der Rückstand ist leicht zerreiblich und wird in verd. Natronlauge gelb gallertartig, während die Lösung sich schön gelb färbt und Fehlingsche Lösung schwach reduziert. Das erhaltene Produkt stellt also wahrscheinlich eine Hydrocellulose dar.

I. Extraktion von Buchenholz mit 12%iger absolut-alkoholischer Salzsäure.

50,0 g trockenes, extrahiertes Buchenholz wurde viermal mit je 500 ccm absolutalkoholischer 12%iger (gewichtsprozentig) Salzsäure hintereinander 6, 18, 24 und 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und jeweils filtriert. Das erste Filtrat ist dunkel braunrot gefärbt, während das letzte Filtrat nur noch ganz schwach gelb gefärbt ist. Der dunkelbraune Holzrückstand wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Dieser Rückstand entspricht dem Lignin R der wässrigen Säurespaltung:

Lignin R 15,0 g = 30,0 %.

Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 29,1 %.

Das erste, dunkel braunrote Filtrat wurde auf 200 ccm eingeeengt und in das zehnfache Volumen Wasser gegossen, dabei entsteht

ein grauer, flockiger Niederschlag, der nach dem Absetzen filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Aus dem zweiten und dritten Filtrat konnten noch kleine Mengen dieses Niederschlages gewonnen werden. Er muß zu dem Lignin SU des vorangegangenen Kapitels in Beziehung stehen und wir bezeichnen ihn deshalb mit α -Lignin SU:

α -Lignin SU 12,0 g = 24,0 %.
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 23,3 %.

Lignin R enthält . . 4,32 % OCH_3 , 0,0 % Pentosan, 1,40 % Methylpentosan.
 α -Lignin SU enthält 18,32 % OCH_3 , 0,13 % Asche, Spuren von Pentosan.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß das Pentosan quantitativ verzuckert wurde und das Methylpentosan zu zirka neun Zehntel, da 1,40 % Methylpentosan im Lignin R = 0,42 % Methylpentosan im Ausgangsmaterial entspricht.

Die Verteilung des Methoxylgehaltes des extrahierten (mit Alkohol-Benzol und Wasser) Holzes auf die einzelnen Abbauprodukte ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

In 30,0 g Lignin R (Rückstand) sind . . . 1,30 g = 4,32 % OCH_3
 In 24,0 g α -Lignin SU (Fällung) sind . . 4,40 g = 18,32 % OCH_3
 In 100,0 g extrahiertem Holz berechnet . 5,70 g = 5,70 % OCH_3
 In 100,0 g extrahiertem Holz gefunden . 5,64 g = 5,64 % OCH_3 .

Der gesamte Methoxylgehalt des Ausgangsmaterials findet sich also wieder in dem bei der alkoholischen Säureextraktion verbleibenden Rückstand Lignin R und der Fällung α -Lignin SU, welche erhalten wird, wenn man die alkoholischen Extraktionsfiltrate mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt. Es konnte also keine OCH_3 -Abspaltung eingetreten und ebensowenig ein salzsäurelösliches Lignin SL¹ entstanden sein.

Durch Destillation der beiden Ligninpräparate Lignin R und α -Lignin SU mit 12 % iger Salzsäure nach Tollens und Fällen des Furfurols im Destillat mit Phloroglucin² wurden im Lignin R 1,40 % Methylpentosan und im α -Lignin SU nur Spuren von Pentosan aufgefunden. Es ist anzunehmen, daß die im Lignin R

¹ Vergleiche vorangehendes Kapitel.

² Vergleiche Kapitel 4, S. 25.

noch vorhandene geringe Menge Methylpentosan durch längere Extraktion mit absolutalkoholischer 12%iger Salzsäure quantitativ in Lösung geht. Es gelingt also mit Hilfe dieser alkoholischen Salzsäurespaltung ein vollständig von Pentosanen und Methylpentosanen befreites Lignin darzustellen.

Der kleinere Teil des Gesamtlignins befindet sich im Rückstand Lignin R glycosidartig oder esterartig an Cellulose gebunden, während der größere Teil in der Fällung α -Lignin SU frei von Pentosanen, Methylpentosanen und Cellulose, aber möglicherweise glycosidartig oder esterartig an Hexosen gebunden, vorhanden ist. Daraus ist mit Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein zweier verschiedener Lignine anzunehmen und wir wollen deshalb in der Folge das im Lignin R enthaltene reine, resp. cellulose- und pentosanfreie Lignin mit Lignin RR und das entsprechende reine, resp. kohlenhydratefreie Lignin im α -Lignin SU mit α -Lignin RSU bezeichnen.

Wenn wir nun diese beiden Ligninpräparate mit kochender 12%iger wässriger Salzsäure erschöpfend extrahieren, gehen die Kohlenhydrate voraussichtlich in Lösung und als Rückstand erhalten wir die kohlenhydratfreien Lignine mit teilweise abgespaltener Methoxylgruppe.

1,9859 g Lignin R¹ wurden 14 Stunden am Rückflußkühler mit 12%iger wässriger Salzsäure extrahiert.

Rückstand 0,5267 g = 26,52% mit 11,67% OCH₃.

In 100,00 g Lignin R sind enthalten 4,32 g = 4,32% OCH₃.

In 26,52 g Rückstand „ „ 3,09 g = 11,67% OCH₃.

Durch 12% HCl in Lösung gegangen 1,23 g OCH₃.

Wenn dieser Verlust von 1,23 g OCH₃ lediglich durch Abspaltung von Methoxylgruppen entstanden ist, so erhalten wir durch Addition dieser Anzahl Gramme OCH₃ zum Rückstand die Menge an ursprünglich vorhandenem Lignin RR im Lignin R, also 26,52 + 1,23 = 27,75% mit 4,32 g = 15,57% OCH₃, entsprechend 8,07% Lignin RR mit 15,57% OCH₃ im Buchenholz².

¹ Bei der Extraktion mit 12%iger, alkoholischer HCl als Rückstand erhalten.

² In einem noch auszuführenden Versuch muß im salzsauren Hydrolysat die Menge der vorhandenen Glycose bestimmt werden, um zu ermitteln, ob der Rückstand Lignin R nur aus Lignin RR + Cellulose besteht.

2,7479 g α -Lignin SU wurden gleichfalls am Rückflußkühler während 24 Stunden mit 12%iger wässriger Salzsäure extrahiert und erhalten:

Rückstand 2,5942 g = 94,48% mit 16,29% OCH_3 .
 In 100,00 g α -Lignin SU sind . . . 18,32 g = 18,32% OCH_3 .
 In 94,48 g Rückstand sind 15,39 g = 16,29% OCH_3 .
 Durch 12% HCl gelöst wurden . . 2,93 g OCH_3 .

In Analogie zur Berechnung von Lignin RR sind $94,48 + 2,93 = 97,41\%$ α -Lignin RSU mit $18,81\%$ $\text{OCH}_3 = 18,32$ g OCH_3 in der Fällung α -Lignin SU, entsprechend $22,7\%$ α -Lignin RSU mit $18,81\%$ OCH_3 im Buchenholz.

Es ist interessant, daß aus dem α -Lignin SU bei der Extraktion mit 12%iger Salzsäure nur $5,52\%$ in Lösung gehen, inbegriffen den $2,93\%$ abgespaltenes Methoxyl. Der Betrag ist zu gering, als daß es sich um molekulare Mengen eines Kohlenhydrates handeln könnte, es ist anzunehmen, daß das gefällte α -Lignin SU ein reines, kohlenhydratfreies und in seiner Konstitution nur wenig verändertes Lignin darstellt. Buchenholz enthält also $23,3\%$ α -Lignin SU.

II. Extraktion von Buchenholz mit 24%iger, absolut-alkoholischer Salzsäure.

50,0 g trockenes, extrahiertes Holz wurden in 650 ccm absolut-alkoholischer 24%iger Salzsäure nur sieben Stunden am Rückflußkühler erhitzt, alsdann abgenutscht und mit 50 ccm absolutem Alkohol noch zwei Stunden erhitzt, dann abgenutscht und getrocknet:

Lignin R 25,0 g = 50,0%.
 Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 48,5%.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate wurden auf 300 ccm eingengt in das 10fache Volumen Wasser gegossen. Es entsteht ein graubrauner flockiger Niederschlag von Lignin SU, der filtriert, gewaschen und getrocknet wurde. Wir wollen dieses Produkt mit β -Lignin SU bezeichnen, da es auf die gleiche Art wie das α -Lignin SU entstanden ist, aber, wie sich herausstellte, nicht die gleiche Zusammensetzung hat.

β -Lignin SU 12,0 g = 24,0%.
 Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 23,3%.

Die Ausbeute an β -Lignin SU ist also gleich groß wie diejenige von α -Lignin SU. Das hier erhaltene β -Lignin SU enthält aber nur 14,42% OCH_3 , entsprechend 3,46% OCH_3 vom Ausgangsmaterial und Spuren von Pentosanen.

Es wurde auf die eventuelle Anwesenheit von Kohlenhydraten durch Extraktion mit 12%iger wässriger Salzsäure geprüft:

3,5441 g β -Lignin SU wurden mit 12%iger Salzsäure während 20 Stunden am Rückflußkühler extrahiert.

Rückstand 3,3665 g = 94,99% mit 12,63% OCH_3 .

In 100,00 g β -Lignin SU sind . . . 14,42 g = 14,42% OCH_3 .

In 94,99 g Rückstand sind 12,00 g = 12,63% OCH_3 .

Durch 12% HCl gelöst wurden . . 2,42 g OCH_3 .

Bei der Annahme, daß durch die 12%ige Salzsäureextraktion von β -Lignin SU nur Methoxylgruppen abgespalten wurden, sind $94,99 + 2,42 = 97,41\%$ β -Lignin RSU mit 14,42 g = 14,80% OCH_3 in der Fällung β -Lignin SU, entsprechend 22,7% β -Lignin RSU mit 14,80 OCH_3 im Buchenholz.

Da hier ebenso wie bei der I. Extraktion aus dem β -Lignin SU durch 12%ige wässrige Salzsäure nur geringe Mengen in Lösung gehen und der Gehalt des Buchenholzes an α - resp. β -Lignin RSU in beiden Fällen gleich groß ist, kann bei der II. Extraktion mit 24%iger HCl der kleinere Methoxylgehalt nur von einer Abspaltung von OCH_3 -Gruppen während der Extraktion herrühren.

Die Elementaranalyse des β -Lignin SU der II. Extraktion ergab:

20,195 mg Substanz gaben 46,330 mg CO_2 ; 9,815 mg H_2O .

19,775 mg Substanz gaben 45,195 mg CO_2 ; 9,705 mg H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$. Berechnet: C = 62,77% H = 5,23%.

Gefunden: C = 62,56% H = 5,40%.

C = 62,33% H = 5,45%.

Dieses β -Lignin SU besitzt also ähnliche Zusammensetzung wie die Ligninsäure nach G. Lange¹ und wie das aus der Sulfitlauge erhaltene Lignin von J. B. Lindsey und B. Tollens², dem die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ zukommt. Dem β -Lignin SU kann auch die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ gegeben werden, es ist also nur etwas ärmer an Wasserstoff als die obengenannten Verbindungen.

¹ Vergleiche 8c, S. 46.

² Ann. 267, 341.

III. Extraktion von Buchenholz mit 10%iger, alkoholischer Schwefelsäure.

1. Versuch.

100,0 g trockenes, extrahiertes Holz wurden zwölfmal mit je 1 Liter alkoholischer 10%iger Schwefelsäure (900 ccm 96%iger Alkohol und 100 ccm 95%ige H_2SO_4) 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit stößt nicht, während sie bei der alkoholischen Salzsäureextraktion stark stößt und so leicht zu Verlusten führt. Die Extraktion dauert hier entgegen bedeutend länger. Der erhaltene Rückstand wurde abgenutscht, mit Alkohol und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet.

Lignin R 35,0 g = 35,0 %
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 34,0 %

Dieser kaffeebraune Rückstand enthält 3,11% OCH_3 .

Die vereinigten dunkel rotbraunen alkoholischen Schwefelsäurefiltrate wurden auf die Hälfte eingengt und in das zehnfache Volumen Wasser gegossen. Es entsteht ein graubrauner, flockiger Niederschlag, welcher filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Da dieses Produkt, der Herstellungsart nach, wiederum in naher Beziehung zu α -Lignin SU und β -Lignin SU stehen muß, wollen wir es mit γ -Lignin SU bezeichnen.

γ -Lignin SU 16,0 g = 16,0 %
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 15,5 %

Der Niederschlag γ -Lignin SU enthält 21,83% OCH_3 .
In 35,0 g Lignin R sind 1,09 g = 3,11% OCH_3 .
In 16,0 g γ -Lignin SU sind 3,49 g = 21,83% OCH_3 .
In 100,0 g extrahiertem Holz berechnet 4,58 g = 4,58% OCH_3 .
In 100,0 g extrahiertem Holz gefunden 5,64 g = 5,64% OCH_3 .
In Lösung geblieben sind 1,06 g = 1,06% OCH_3 .

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß durch die 10%ige alkoholische Schwefelsäureextraktion ein an Methoxyl reicheres Lignin erhalten wird als durch die 12- und 24%ige alkoholische Salzsäureextraktion. Gleichzeitig bleibt aber ein Teil des Gesamt-lignins mit 1,06% OCH_3 vom Ausgangsmaterial in Lösung, das

dem Lignin SL der wässrigen Säurespaltung entspricht, denn andererseits kann eine bloße Methoxylabspaltung wie bei der II. alkoholischen Extraktion nicht eingetreten sein, da die Ausbeute von γ -Lignin SU bedeutend geringer ist, als diejenige von α - und β -Lignin SU.

Die Elementaranalyse des γ -Lignin SU ergab:

21,045 mg Substanz gaben 49,305 mg CO₂, 11,485 mg H₂O.

C₂₃H₂₃O₈. Berechnet: C = 64,19 % H = 6,05 %
Gefunden: C = 63,90 % H = 6,06 %

2. Versuch.

100,0 g trockenes, extrahiertes Holz wurde zehnmal mit je 1 Liter alkoholischer 10%iger Schwefelsäure 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet.

Lignin R 27,0 g = 27,0 %
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 26,2 %

Dieser Rückstand enthält 4,31% OCH₃.

Die vereinigten Filtrate wurden diesmal mit Natronlauge annähernd neutralisiert und erst dann auf ein Drittel Volumen eingengt, um eine weitergehende Hydrolyse zu vermeiden. Alsdann wurde in das zehnfache Volumen Wasser gegossen. Der dabei entstehende flockige Niederschlag ist heller gefärbt als derjenige des I. Versuches. Er wurde filtriert, gewaschen und getrocknet.

γ -Lignin SU 16,0 g = 16,0 %
Auf nicht extrahiertes Holz berechnet = 15,5 %

Dieser Niederschlag γ -Lignin SU enthält 21,10 % OCH₃.
In 27,0 g Lignin R sind 1,16 g = 4,31 % OCH₃.
In 16,0 g γ -Lignin SU sind 3,38 g = 21,10 % OCH₃.
In 100,0 g extrahiertem Holz berechnet 4,54 g = 4,54 % OCH₃.
In 100,0 g extrahiertem Holz gefunden 5,64 g = 5,64 % OCH₃.
In Lösung geblieben sind 1,10 g = 1,10 % OCH₃.

Der Gesamtmethoxylgehalt des Buchenholzes verteilt sich auf die einzelnen Ligninkomponenten in gleicher Weise wie im I. Versuch.

IV. Zusammenfassung der Resultate der alkoholischen Säurespaltung.

Im Gegensatz zu der wässerigen Säurespaltung erhält man bei der alkoholischen Säurespaltung von Buchenholz ein klares Bild der Beziehungen der einzelnen Ligninderivate zueinander und zum Buchenholz selbst.

Im folgenden sind nochmals die wichtigsten Angaben, auf 100,0 g extrahiertes Buchenholz bezogen, zusammengestellt und im anschließenden Schema die Herstellungsart der einzelnen Ligninderivate gezeigt:

Extraktion mit 12^o/₁₀₀iger, absolutalkoholischer Salzsäure:

Lignin R = 30,0 g mit 1,30 g = 4,32^o/₁₀₀ OCH₃.
 α-Lignin SU = 24,0 g mit 4,40 g = 18,32^o/₁₀₀ OCH₃.
 In Lösung geblieben sind 0,00^o/₁₀₀ OCH₃.

Extraktion mit 24^o/₁₀₀iger, absolutalkoholischer Salzsäure:

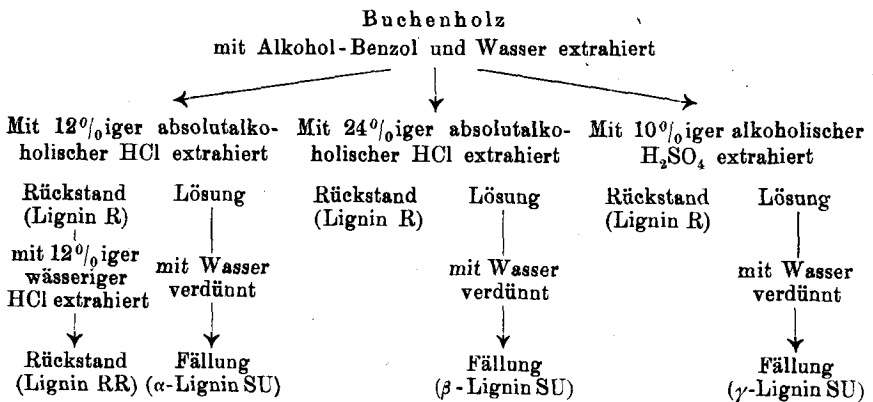
Lignin R = 50,0 g.
 β-Lignin SU = 24,0 g mit 3,46 g = 14,42^o/₁₀₀ OCH₃.

Extraktion mit 10^o/₁₀₀iger, alkoholischer Schwefelsäure; 1. Versuch.

Lignin R = 35,0 g mit 1,09 g = 3,11^o/₁₀₀ OCH₃.
 γ-Lignin SU = 16,0 g mit 3,49 g = 21,83^o/₁₀₀ OCH₃.
 In Lösung geblieben sind 1,06^o/₁₀₀ OCH₃.

Extraktion mit 10^o/₁₀₀iger, alkoholischer Schwefelsäure; 2. Versuch.

Lignin R = 27,0 g mit 1,16 g = 4,31^o/₁₀₀ OCH₃.
 γ-Lignin SU = 16,0 g mit 3,38 g = 21,10^o/₁₀₀ OCH₃.
 In Lösung geblieben sind 1,10^o/₁₀₀ OCH₃.



Die Zusammenstellung zeigt, daß der annähernd konstante Methoxylgehalt der Extraktionsrückstände Lignin R (1,09—1,30%, bezogen auf Buchenholz) einer Ligninverbindung Lignin RR entstammen muß, welche sehr fest an die Cellulose gebunden sein muß. Ihr Gehalt im Buchenholz berechnet sich zu 8,07% mit 15,57% OCH_3 ¹.

Ferner enthält das Buchenholz eine zweite Ligninverbindung α -Lignin SU, die mittelst 12%iger, absolutalkoholischer Salzsäure leicht abgespalten werden kann und aus der alkoholischen Lösung mit Wasser quantitativ als graubraunes Pulver gefällt wird. Ihr Gehalt im Buchenholz berechnet sich zu 23,3% mit 18,32% OCH_3 .

Die Summe dieser beiden Ligninverbindungen entspricht 31,4% vom Buchenholz und stimmt somit gut mit dem aus der Differenz ermittelten Ligningehalt von 31,8% überein.

Das α -Lignin SU, welches zirka Dreiviertel des Gesamtlignins darstellt, spaltet beim Erhitzen mit 24%iger, absolutalkoholischer Salzsäure einen Teil seiner Methoxylgruppen ab und geht dabei vom 18,32% OCH_3 haltigen α -Lignin SU in das 14,42% OCH_3 haltige β -Lignin SU über, wobei die Ausbeute auf Buchenholz bezogen konstant bleibt. Beide Präparate erwiesen sich als pentosan- und methylpentosanfrei. Durch erschöpfende Extraktion dieser Lignine mit 12%iger wässriger Salzsäure konnten nur 5,52% bis 5,01% in Lösung gebracht werden und aus dem Umstande, daß zirka die Hälfte dieses in Lösung gegangenen Anteils aus OCH_3 besteht, kann auch auf die Abwesenheit von Hexosanen, speziell Cellulose, geschlossen werden. Der Verlust ist denkbar durch teilweise Zersetzung während der 12%igen Salzsäureextraktion.

Das α -Lignin SU stellt somit ein kohlenhydratfreies Buchenholzlignin dar, welches in der Natur glycosidartig an Cellulose gebunden vorkommt.

Das β -Lignin SU besteht aus dem α -Lignin SU, dessen Methoxylgruppen aber teilweise abgespalten sind.

Das γ -Lignin SU entsteht bei der 10%igen, alkoholischen Schwefelsäureextraktion neben einem säurelöslichen Lignin SL, welches letzteres 1,06—1,10% OCH_3 vom Buchenholz enthält. Die

¹ Vergleiche 8 e, I, S. 55.

Verhältnisse nähern sich hier insofern denjenigen bei der wässrigen Säurespaltung, als auch hier ein in Salzsäure unlösliches γ -Lignin SU und ein in Salzsäure lösliches Lignin SL entsteht. Beide Körper müssen aber aus dem α -Lignin SU der 12%igen, absolut-alkoholischen Säurespaltung entstanden sein, da der Extraktionsrückstand Lignin R hier wie dort gleichviel Methoxyl auf Buchenholz bezogen enthält.

Infolgedessen besteht das α -Lignin SU aus zwei schwerhydrolysierbaren Bestandteilen: dem methoxyreichen γ -Lignin SU und einem methoxylärmeren Lignin SL, und da sich die Ausbeute von α -Lignin SU zu γ -Lignin SU wie 24:16 verhält, so besteht das α -Lignin SU zu zwei Drittel aus γ -Lignin SU und zu einem Drittel aus Lignin SL.

Das γ -Lignin SU wurde nicht auf seinen Pentosengehalt geprüft, es darf aber analog dem α - und β -Lignin SU als kohlenhydratfrei betrachtet werden.

Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse besitzt β -Lignin SU die Zusammensetzung $C_{34}H_{34}O_{13}$ und γ -Lignin SU $C_{23}H_{26}O_8$. Das α -Lignin SU besteht demnach aus $C_{34}H_{33}O_{12}OCH_3$, wenn man annimmt, daß β -Lignin SU aus dem α -Lignin SU lediglich durch hydrolytische Abspaltung einer OCH_3 -Gruppe entsteht. Von allen drei Körpern kann das Molekulargewicht nicht direkt bestimmt werden. Für die Richtigkeit obiger Verhältnisse spricht aber nachstehende Tabelle, die den berechneten und gefundenen Methoxylgehalt angibt, sowie das Verhältnis in der Ausbeute von:

$$\alpha\text{-Lignin SU (M. G. 664)} : \gamma\text{-Lignin SU (M. G. 430)} = 24 : 15,5.$$

	enthält:	berechnet:	gefunden:
α -Lignin SU $C_{34}H_{33}O_{12} \cdot O \cdot CH_3$	4 OCH_3	= 18,67 %	18,32 % OCH_3 .
β -Lignin SU $C_{34}H_{33}O_{12} \cdot OH$	3 OCH_3	= 14,31 %	14,42 % OCH_3 .
γ -Lignin SU $C_{23}H_{26}O_8$	3 OCH_3	= 21,63 %	21,83 % OCH_3 . 21,10 % OCH_3 .

9. Über α -, β - und γ -Lignin SU.

Die Lignin-SU-Präparate der alkoholischen Säurespaltung bilden wegen der Abwesenheit von Kohlenhydraten ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Konstitutionsaufklärung des Lignins.

Aus Mangel an Zeit konnten hier nur einige Voruntersuchungen ausgeführt werden.

α -, β - und γ -Lignin SU stellen ein graubraunes, amorphes Pulver dar, das seiner hochmolekularen Natur entsprechend keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, in Wasser und Äther unlöslich und in Alkohol und Aceton mit dunkelroter Farbe löslich ist.

γ -Lignin SU ist in Soda unlöslich, α - und β -Lignin SU wenig löslich, alle drei Körper sind in Natronlauge mit dunkel braunroter Farbe löslich, und das γ -Lignin SU ist daraus durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder fällbar. α - und β -Lignin SU entsprechen daher hochmolekularen, aromatischen Polyoxycarbonsäuren, während das γ -Lignin SU den hochmolekularen, mehrwertigen Phenolen entspricht. Alle drei Körper addieren in alkoholischer Lösung Brom.

Die Rückstände der Zeiselschen Methoxylbestimmungen von α -, β - und γ -Lignin SU wurden mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt zwecks Entfernung von Jod mit Natriumbisulfit geschüttelt und hierauf über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein braunroter Rückstand mit phenolartigem Geruch, der in Salzsäure unlöslich, in Wasser und Soda wenig löslich und in Natronlauge mit dunkel braunroter Farbe löslich ist. Die wässrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung und gibt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung, die auf Sodazusatz in dunkelrot übergeht. Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzol entsteht eine flockige Zwischenschicht. Alle diese Reaktionen stimmen überein mit denjenigen von Brenzcatechin, das auch beim Erhitzen aus Protocatechusäure entsteht.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist die Annahme berechtigt, daß in den beiden sodalöslichen α - und β -Lignin SU die Protocatechusäure und im sodaunlöslichen γ -Lignin SU Brenzcatechin als Bausteine vorliegen.

a) Acetylierung von γ -Lignin SU.

Durch die Einführung von Acetylresten soll die Anzahl der freien Hydroxylgruppen ermittelt werden.

5,0 g lufttrockenes γ -Lignin SU des 1. Versuches (mit 21,83% OCH_3) wurden mit 5,0 g frisch geschmolzenem Natriumacetat, 20,0 g Essigsäureanhydrid und 100 ccm Aceton als Lösungsmittel während sieben Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Masse flüssig und dunkel rotbraun wie vor der Reaktion. Durch Eingießen in das vielfache Volumen Wasser entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag, der filtriert und getrocknet wurde. Das erhaltene Produkt ist in Wasser und Äther unlöslich, in heißem Alkohol gut löslich und fällt beim Erkalten teilweise in braungrauen Flocken wieder aus. In kalter Natronlauge ist das Produkt unlöslich, beim Erwärmen löst es sich allmählich mit dunkel braunroter Farbe. Es liegt also ein Acetyl-derivat vor, das beim Erwärmen in alkalischer Lösung verseifbar ist.

Das Acetylderivat enthält 19,27% OCH_3 . Bei der Annahme, daß während der Acetylierung keine Methoxylgruppe abgespalten wurde, berechnet sich der Acetylgehalt zu 11,73%, das Molekulargewicht für das Monoacetylderivat zu 503 und das Molekulargewicht für das zugehörige γ -Lignin SU mit einer freien (OH)-Gruppe zu 444. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entweichen Essigsäuredämpfe. Die Elementaranalyse des Acetylderivates ergab:

21,810 mg Substanz gaben 50,470 mg CO_2 , 11,205 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_9$. Berechnet: C = 63,83% H = 5,53%
 Gefunden: C = 63,11% H = 5,71%

Wenn wir die Formel des Acetylderivates $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_9$ mit derjenigen des γ -Lignin SU $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8$ vergleichen, ergibt sich, daß das Acetyl-derivat aus dem γ -Lignin SU durch Eintritt einer Acetylgruppe und gleichzeitigem Austritt eines Mols Wasser entstanden ist.

b) Bromierung von γ -Lignin SU.

1. Versuch.

5,0 g lufttrockenes γ -Lignin SU des 2. Versuches (mit 21,10% OCH_3) wurden in 300 ccm 96%igem Alkohol gelöst und Brom bis zur Sättigung zugegeben. Abspaltung von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet. Die Lösung war nach dreitägigem Stehen noch mit Brom gesättigt. Sie wurde durch Asbest filtriert und

in ein vielfaches Volumen Wasser gegossen, dabei fallen gelbgrün gefärbte Flocken aus, die filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden.

Ausbeute 6,9 g.

Das Bromderivat enthält 15,00% OCH_3 .

Der Bromgehalt wurde nach Piria und Schiff bestimmt:

0,1321 g Substanz gaben 0,0994 g AgBr = 32,03% Brom.

0,2374 g Substanz gaben 0,1781 g AgBr = 31,98% Brom.

Im Mittel = 31,98% Brom.

Da das Ausgangsmaterial 21,10% OCH_3 enthält, läßt sich mit Hilfe des gegebenen Bromgehaltes im Bromderivat auch der Methoxylgehalt berechnen nach der Gleichung:

$$100 : 21,10 = (100 - 31,98) : x.$$

$$x = 14,35\% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Gefunden} = 15,00\% \text{OCH}_3.$$

Bei der Bromierung ist also keine Methoxylabspaltung eingetreten.

2. Versuch.

5,0 g lufttrockenes γ -Lignin SU des 2. Versuches (mit 21,10% OCH_3) wurden unter den gleichen Bedingungen wie im 1. Versuch bromiert, die mit Brom gesättigte alkoholische Lösung aber acht Tage stehen gelassen.

Das erhaltene Bromderivat enthält 11,62% OCH_3 .

Der Bromgehalt wurde nach Piria und Schiff bestimmt:

0,1351 g Substanz gaben 0,1122 g AgBr = 35,35% Brom.

0,0734 g Substanz gaben 0,0616 g AgBr = 35,72% Brom.

Im Mittel = 35,54% Brom.

Im Bromderivat wurde der Methoxylgehalt berechnet nach der Gleichung:

$$100 : 21,10 = (100 - 35,54) : x.$$

$$x = 13,60\% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Gefunden} = 11,62\% \text{OCH}_3.$$

Bei dieser Bromierung ist also ein Methoxylverlust von 1,98% eingetreten.

c) Kalischmelze des Bromderivates.

3,0 g des Bromderivates des 2. Bromierungsversuches wurden langsam in eine Schmelze von 20 g Ätzkali und 2 ccm Wasser im Nickeltiegel bei 180° eingetragen und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es entweichen weiße Dämpfe mit siegellack-ähnlichem Geruch. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei entsteht eine Fällung und gleichzeitig entweicht Kohlendioxyd. Die Lösung samt Fällung wurde im Kutscher-Stuedel-Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung ist mit Natriumbikarbonat und Soda extrahierbar. Durch Abdampfen des Äthers konnte eine braune, phenolartig riechende Substanz gewonnen werden, die in Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer und gibt mit Ferrichlorid eine grüne bis violette Färbung, die auf Sodazusatz in rot übergeht. In Frage kommen also mehrwertige Phenole und Polyoxybenzolcarbonsäuren. Die Eisenchloridfärbung stimmt mit derjenigen von Brenzcatechin und Protocatechusäure überein.

In nachfolgender Zusammenstellung sind die theoretisch und praktisch ermittelten Prozente für Acetyl, Methoxyl und Brom der entsprechenden Derivate des γ -Lignin SU angeführt unter Zugrundelegung der Formel $C_{23}H_{26}O_8$ für das γ -Lignin SU. Die erhaltenen Resultate stimmen genügend mit den theoretisch berechneten Angaben überein, um diese Formel für das γ -Lignin SU als einigermaßen zutreffend zu betrachten.

	enthält:	berechnet:	gefunden:
γ -Lignin SU $C_{23}H_{26}O_8$	3 OCH ₃	= 21,63%	21,83% OCH ₃ . 21,10% OCH ₃ .
Monoacetyl- γ -Lignin SU $C_{25}H_{26}O_9$	3 OCH ₃ 1 CH ₃ COO	= 19,79% = 12,55%	19,27% OCH ₃ . 11,73% Acetyl.
Tribrom- γ -Lignin SU $C_{23}H_{26}O_8Br_3$	3 OCH ₃	= 13,88%	15,00% OCH ₃ . (1.) 11,62% OCH ₃ . (2.)
(Bromaddition)	3 Brom	= 35,82%	31,98% Brom. (1.) 35,54% Brom. (2.)
$C_{23}H_{26}O_8Br_3$	3 OCH ₃	= 13,94%.	
(Bromsubstitution)	3 Brom	= 35,98%.	

10. Über die Extraktion von Buchenholz mit alkoholischer 5%iger Natronlauge.

Analog der alkoholischen Säureextraktion sollte eine hydrolytische Spaltung des Buchenholzes mittelst alkoholischer 5%iger Natronlauge versucht werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Teil mit Alkohol-Benzol und Wasser extrahiertes Buchenholz mit 10—20 Teilen absolut-alkoholischer 5%iger Natronlauge während 8—24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die alkoholische Lösung färbt sich orange. Der nach dem Erkalten abfiltrierte und getrocknete Rückstand ist hell kaffeebraun gefärbt und beträgt 110—120% des Ausgangsmaterials. Das alkoholische Filtrat enthält nur geringe Mengen gelöster Stoffe, unter denen sich ungesättigte, hochmolekulare Fettsäuren und zweiwertige Phenole befinden.

Der Holzurückstand, welcher beträchtliche Mengen Ätznatron enthält, kann mit kaltem Wasser ausgelaugt werden. Die wässrige, alkalisch reagierende Lösung färbt sich dabei sehr rasch dunkelbraun.

Durch sechs- bis achtmalige Wiederholung der Extraktion mit kochender, alkoholischer 5%iger Natronlauge und kaltem Wasser wurde ein ganz extrahierter Trockenrückstand von 38—42% des Ausgangsmaterials erhalten. Dieser schwach bräunlich gefärbte Rückstand besitzt noch das Aussehen des rohen Sägemehles und enthält 2—4% Xylan und 1,28—2,04% OCH_3 auf das Ausgangsmaterial berechnet.

Aus den vereinigten wässrigen, alkalisch reagierenden Auszügen können durch Fällen mit dem gleichen Volumen Alkohol und gleichzeitigem Ansäuern 10—12% Rohxylan erhalten werden. Das Filtrat dieser Xylanfällung muß zirka zwei Drittel des Gesamtignins enthalten. Durch Abdestillieren des Alkohols aus der sauren, 50% Alkohol haltigen Lösung wird ein grauer Rückstand erhalten, der unlöslich in Wasser, Salzsäure und Äther ist, sich mit dunkelbrauner Farbe in Soda, Natronlauge und Alkohol löst. Es liegt also eine Ligninsäure vor. Die Ausbeute beträgt konstant 3,9—4,0 g auf 100 g Buchenholz.

Diese Ligninsäure enthält 18,84% OCH_3 und 29,02% Methylpentosan. Sie läßt sich analog dem γ -Lignin SU in alkoholischer

Lösung bromieren und liefert ein hellgelbes Bromderivat. Der Bromgehalt wurde nach Piria und Schiff bestimmt:

0,1639 g Substanz gaben 0,1201 g AgBr = 31,19 % Brom,

0,0933 g Substanz gaben 0,0688 g AgBr = 31,38 % Brom.

Im Mittel = 31,29 % Brom.

Die Versuche mit alkoholischer 5 %iger Natronlauge wurden nicht weiter ausgeführt, da die erhaltenen Produkte keine quantitative Spaltung erkennen lassen. Überraschend ist hier allerdings die Entstehung einer Ligninsäure, die, mit 12 %iger Salzsäure nach Tollens destilliert, Methylfurfurol abspaltet, das, mit Phloroglucin versetzt, ein in Alkohol lösliches Methylphloroglucid liefert. Die Ausbeute an methylpentosanfreier Ligninsäure aus Buchenholz beträgt 2,9 % und ca. 9 % des Gesamtlignins.

Das nach Abdestillieren des Alkohols und Abfiltrieren der ausgeschiedenen Ligninsäure erhaltene, wässrige, sauer reagierende Filtrat wurde nach van der Haar¹ zur Ermittlung der vorhandenen Glycoside aufgearbeitet. Es konnte jedoch nur mit Hilfe der Pinoffschen Reaktion², welche in mehreren Fällen positiv verlief, die Anwesenheit von Fruktose beobachtet werden.

11. Ergebnisse.

- Das für sämtliche Versuche der vorliegenden Arbeit verwendete Sägemehl von entrindeten Buchenstämmen aus dem Kanton Schaffhausen enthält auf Trockensubstanz berechnet:

Asche	0,65 %
Ätherextrakt	0,16 %
Alkoholextrakt	1,01 %
Wasserextrakt	4,63 %
Xylan	20,14 %
Methylpentosan	3,74 %
„Reine Cellulose“	37,90 %
α -Lignin SU (säureunlöslich)	23,30 %
Lignin RR (Rückstand)	8,07 %
Verlust	0,40 %
	100,00 %

¹ Nachweis der Monosaccharide und Aldehydsäuren, S. 305 ff.

² Van der Haar, S. 91.

2. Der Äther-, Alkohol- und Wassereextrakt enthält auf Buchenholz-trockensubstanz berechnet:

Xylan	1,82 %
Methylpentosan	0,90 %
OCH ₃	0,30 %

3. Mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiertes Buchenholz enthält 5,64 % OCH₃, und auf nicht extrahiertes Holz berechnet 5,31 % OCH₃, die quantitativ auf das Gesamtignin bezogen werden dürfen.
4. Durch kalte 5 % ige Natronlauge konnten im Maximum 7,85 % Xylan aus dem Buchenholz in Lösung gebracht werden, während durch kochende 5 % ige Natronlauge 15,09 % Xylan oder zirka drei Viertel vom Gesamtxytan und 4,09 % Methylpentosan gelöst werden. Daneben gehen noch andere Kohlenhydrate, sowie Gerbstoffe usw. und ein Teil des Gesamtignins in Lösung.
5. Aus dem Holzgummi konnte ein reines, nur aus Xylose bestehendes Xylan nicht erhalten werden. Auch die reinsten Präparate enthalten noch Methylpentosan und OCH₃-abspaltende Substanzen. Bei der Pentosanbestimmung nach Tollens ist ferner zu beachten, daß auch Glukuronsäure und Galakturonsäure Furfurol liefern. Diese Säuren können in Form von Estern, möglicherweise im Holz vorkommen, wie F. Ehrlich¹ solche in Aprikosen und Kirschen, sowie in Traganth, Caraghenschleim und Arabischem Gummi vorfaud. In vorliegender Arbeit wurde von der Ermittlung dieser Säuren Abstand genommen und das gesamte Furfurol bei der Destillation mit 12 % iger Salzsäure auf Xylose resp. Xylan bezogen.
6. Als geeignetes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Cellulose von Buchenholz hat sich die Phenol-Kali-Schmelze erwiesen. Die Arbeitsweise dieser kombinierten Methode ist sehr einfach, und die Ausbeuten sind bedeutend konstanter als nach den bisherigen Verfahren.
7. Die Lignindarstellung auf dem Wege der Extraktion von Buchenholz mit 12 % iger wässriger Salzsäure und 10 % iger

¹ Chem. Ztg. 41, 197, 1917.

wässriger Schwefelsäure führt zu keinen befriedigenden Resultaten. Die Hydrolyse ist deshalb unvollständig, weil die Ligninspaltprodukte ihrem Polyoxybenzolcarbonsäurecharakter entsprechend in wässriger Säure unlöslich sind.

8. Im Gegensatz zu der Hydrolyse von Buchenholz mit wässriger Säure erhält man bei der Hydrolyse mit alkoholischer Säure ein Bild der Beziehungen der einzelnen Ligninarten zueinander und zum Buchenholz selbst. Der Extraktionsrückstand Lignin R enthält eine Ligninverbindung Lignin RR, die 8,07% vom Buchenholz beträgt und in Alkohol unlöslich ist. Sie wird durch alkoholische Säure nicht freigemacht, wohl aber bei der wässrigen Säurekochung des Extraktionsrückstandes Lignin R als schwarzer Rückstand mit zum Teil abgespaltenen OCH_3 -Gruppen erhalten. Ferner können aus dem Buchenholz durch absolutalkoholische 12%ige Salzsäureextraktion 23,3% eines alkohollöslichen α -Lignin SU mit 18,32% OCH_3 erhalten werden.
9. Das Gesamtlignin beträgt somit 31,37% des Buchenholzes und besteht aus einem Viertel Lignin RR (in Säure und Alkohol unlöslich) und drei Viertel α -Lignin SU (in Säure unlöslich, in Alkohol dunkel braunrot löslich).
10. Das α -Lignin SU stellt ein kohlenhydratfreies Buchenholzlignin dar, welches wahrscheinlich glycosid- oder esterartig an die Cellulose gebunden ist und seiner Reinheit wegen zu chemischen Untersuchungen sehr geeignet erscheint.
11. Bei der Extraktion von Buchenholz mit 24%iger absolutalkoholischer Salzsäure werden 23,3% β -Lignin SU mit 14,42% OCH_3 und der annähernden Zusammensetzung $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$ erhalten. Dieses β -Lignin SU ist ebenfalls kohlenhydratfrei und vermutlich aus dem α -Lignin SU durch bloße Abspaltung von Methoxylgruppen entstanden.
12. Bei der Extraktion mit alkoholischer 10%iger Schwefelsäure entstehen neben einem säurelöslichen Lignin SL 15,5% eines säureunlöslichen γ -Lignin SU mit 21,10—21,83% OCH_3 und der Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8$. Dieses γ -Lignin SU ist sehr wahrscheinlich aus dem α -Lignin SU durch tiefergreifende

Hydrolyse entstanden. Aus der Ausbeute an α -Lignin SU und γ -Lignin SU ergibt sich ferner, daß das α -Lignin SU zu zwei Drittel aus γ -Lignin SU (säureunlöslich) und zu einem Drittel aus Lignin SL (säurelöslich) besteht.

13. Durch Acetylierung von γ -Lignin SU konnte ein Monoacetyl-derivat der Zusammensetzung $C_{25}H_{26}O_9$ gewonnen werden, das durch Eintritt einer Acetylgruppe und gleichzeitigem Austritt eines Mols Wasser entstanden ist.
14. Durch Bromierung von γ -Lignin SU konnte ein Bromderivat erhalten werden, dessen Bromgehalt demjenigen des Tribromderivates $C_{28}H_{26}O_3Br_3$ entspricht. Aus der raschen Bromaufnahme in alkoholischer Lösung kann ferner auch auf das Vorliegen von Doppelbindungen im γ -Lignin SU geschlossen werden.
15. Das chemische Verhalten von α -, β - und γ -Lignin SU weist auf das Vorhandensein von Polyoxybenzolen und Polyoxybenzolphosphorsäuren hin, so daß drei Viertel des Gesamtignins des Buchenholzes wenigstens teilweise aromatischer Natur sein dürften.
16. Durch Extraktion von Buchenholz mit 5%iger absolut-alkoholischer Natronlauge konnte in kleiner Ausbeute eine Ligninsäure mit 18,84% OCH_3 und 29,02% Methylpentosan isoliert werden.

12. Anhang.

a) Über den Gehalt von äther-, alkohol- und wasserlöslichen Bestandteilen verschiedener Schweizerhölzer.

Im Anschluß an die vorangegangene quantitative Bestimmung der Bestandteile von Buchenholz sollten in ähnlicher Weise eine Anzahl schweizerischer Holzsorten, darunter auch vermoderte Hölzer, auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden. In vorliegender Arbeit wurde mit der Bestimmung des Gehaltes von äther-, alkohol- und wasserlöslichen Bestandteilen begonnen. Die weiteren Untersuchungen über den Gehalt von Asche, Methoxyl,

Pentosan, Methylpentosan, Cellulose und Lignin werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Zur Untersuchung wurden folgende Holzsorten verwendet:

Buche, entrindete Stämme aus dem Kanton Schaffhausen,
Moder-Buche, ohne Rinde mit Holzwurmgingen, Schaffhausen,
Tanne, entrindete Stämme von der Lenzerheide, 1500 m ü. d. M.,
Moder-Tanne, ohne Rinde von der Lenzerheide,
Lärche, in Latten, ohne Rinde von der Lenzerheide,
Moder-Lärche, ohne Rinde von der Lenzerheide,
Nußbaum, Äste von 1—4 cm Durchmesser, mit Rinde, von
Zürich, im Dezember geschnitten,
Birke, Stamm und Äste von 5—10 cm Durchmesser, mit Rinde,
von Chur, im Oktober geschnitten,
Ahorn, Stamm von 8 cm Durchmesser, mit Rinde, von Zürich,
im Dezember geschnitten,
Moder-Föhre, ohne Rinde von der Lenzerheide,
Moder-Akazie, ohne Rinde von Zürich,
Moor-Eiche, ohne Rinde, ca. 400 Jahre alt, von Zürich.

Gewogene Mengen dieser bei 100° getrockneten Holzsorten wurden in Form von Sägemehl nach den Angaben für Buchenholz¹ im Soxhlet mit absolut trockenem, alkoholfreiem Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherextrakt wurde eingengt und bei 50° zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Hierauf wurde das Holz im gleichen Soxhlet mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahiert, der erhaltene Alkoholextrakt ebenfalls eingengt und bei 100° zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Daraufhin wurde eine gewogene Menge des bei 100° getrockneten, mit Äther und Alkohol extrahierten Holzes mit destilliertem Wasser so oft gekocht, bis das Filtrat wasserklar blieb. Das gesamte eingengte Filtrat wurde bei 105° zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

In nachstehender Tabelle sind die erhaltenen Resultate wiedergegeben. Der Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen wurde durchwegs auf mit Äther und Alkohol noch nicht extrahiertes Trockenholz bezogen.

¹ Vergleiche S. 22.

Sämtliche Ätherextrakte sind nach dem Trocknen gelbgrün bis hellbraun gefärbt und besitzen fett- bis harzartiges Aussehen. Die alkoholischen Extrakte sind durchwegs dunkelbraun gefärbt und riechen caramelartig. Die wässrigen Extrakte reduzieren Fehlingsche Lösung und geben mit Phloroglucin und Salzsäure Rotfärbung.

Verwendete Holzsorte	Äther- extrakt %	Alkohol- extrakt %	Wasser- extrakt %	Gesamt- extrakt %
Buche	0,16	1,01	4,63	5,80
Moder-Buche	7,43	7,95	14,06	29,44
Tanne	0,54	0,76	6,39	7,69
Moder-Tanne	5,99	4,84	23,19	34,02
Lärche	0,98	3,49	14,06	18,53
Moder-Lärche	0,36	5,10	—	—
Nußbaum	0,66	6,06	10,20	16,92
Birke	1,94	2,14	—	—
Ahorn	0,26	2,87	6,82	9,95
Moder-Föhre	3,38	2,71	8,08	14,17
Moder-Akazie	0,35	3,37	11,86	15,58
Moor-Eiche	0,50	1,47	12,19	14,16

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß im allgemeinen der Gehalt an äther-, alkohol- und wasserlöslichen Bestandteilen beim Vermodern der Holzsubstanz zunimmt. Die an der Vermodernung teilhabenden Pilze und Insekten verursachen wohl zur Hauptsache den erhöhten Äther- und Alkoholextrakt, während die Zunahme an wasserlöslichen Bestandteilen aus dem teilweisen bakteriellen Abbau der Pentosane und Hexosane erklärt werden kann.

b) Über die Zusammensetzung der ätherlöslichen Bestandteile von Moder-Lärchenholz.

Der Ätherextrakt von Moder-Lärchenholz stellt ein hellgelbes, zum Teil rein weißes Produkt dar, das zu chemischen Untersuchungen sehr geeignet erscheint. Es wurden deshalb 600 g Moder-Lärchenholz mit absolutem Äther extrahiert und ca. 2,0 g Ätherextrakt erhalten. Der gesamte bei 50° getrocknete Ätherextrakt wurde mit kaltem Alkohol digeriert. Es bleibt ein in

kaltem Alkohol schwer löslicher, weißer kristalliner Körper zurück, der auch in Äther nur noch schwer löslich ist, also lipoiden Charakter besitzt.

Dieser weiße Körper beträgt zirka ein Viertel des gesamten Ätherextraktes und ist unlöslich in Wasser, Salzsäure und Natronlauge, wenig löslich in kaltem Äther und Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol. Er enthält weder Stickstoff, Schwefel, noch Halogen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 275° und 280° und beim stärkeren Erhitzen entweichen weiße, dichte Dämpfe, die nach Juchtenleder riechen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert der Körper rein weiß und das Sublimat schmilzt bei 260° . Aus Pyridin kristallisieren feine Nadelbüschel, die bei $277-278^{\circ}$ schmelzen. Eine Spur des sublimierten Körpers wurde nach Liebermann-Burchard mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure schwach erwärmt, die Lösung färbt sich dabei von gelb über orange nach rot. Aus diesen Resultaten wurde die Anwesenheit von Betulin, einem zweiwertigen Phytosterin mit dem Schmelzpunkt 251° , vermutet. Alsdann angestellte Mischproben von Betulin und der erhaltenen Substanz, sowie solche der sublimierten und kristallisierten Produkte untereinander ergaben nirgends eine Schmelzpunktsdepression. Ein Viertel des Ätherextraktes von Moder-Lärche besteht also aus einer dem Betulin sehr nahestehenden Substanz.

Der verbliebene, in Alkohol gelöste Ätherextrakt wurde alsdann mit einer Lösung von 5,0 g Ätzkali in 100 ccm 70%igem Alkohol während 7 Stunden am Rückflußkühler verseift, wobei eine teilweise gelbe Ausscheidung eintritt. Nach dem Erkalten wurde das gesamte Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und die gelbe Ausflockung, die aus Unverseiftem oder höheren Alkoholen besteht, mit Petroläther ausgeschüttelt.

Dieser Petrolätherextrakt wurde über geglühtem Natriumsulfat eingeeengt und getrocknet. Es verbleibt zirka ein Viertel des Gesamtätherextraktes, bestehend aus einem hellgelben, typisch tannenzharzartig riechenden Körper. Mit Salzsäure in Amylalkohol gekocht löst sich alles, es liegen also keine Paraffine, sondern höhere Alkohole vor. Eine Spur der Substanz in 1 ccm Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure nach Liebermann-

Burchard schwach erwärmt, färbt sich die Lösung von blauviolett über grün nach gelb. Aus Alkohol kann der Körper zum Teil kristallin mit einem Schmelzpunkt von 120—125° erhalten werden, zum Teil bleibt eine gelatinöse Masse zurück. Kaliumpermanganat wird in alkoholischer Lösung entfärbt. Dem ganzen Verhalten nach scheint hier ein Harzalkohol vorzuliegen, der vielleicht in naher Beziehung zu dem von König¹ beschriebenen coniferinartig riechenden Körper steht, welcher aus dem Cutin von Holz durch Verseifen mit 20%iger Natronlauge entsteht.

Die nach der Petrolätherextraktion verbliebene wässrig-alkalische Lösung wurde auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und die entstandene hellgelbe Ausflockung mit heißem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die so erhaltene Fett- oder Harzsäure beträgt zirka die Hälfte des Gesamtätherextraktes. Sie ist in Soda löslich, entfärbt darin Kaliumpermanganat und ebenso Brom in Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 245—250°. Ebenso wie der Alkohol konnte diese Säure nicht näher charakterisiert werden.

Aus dem sauern Filtrat konnten mit Äther Vanillin und dem Geruch nach Spuren von einer niederen Fettsäure (Essigsäure oder Propionsäure) erhalten werden. Vanillin wurde bestätigt durch Geruch, blaue Färbung mit Ferrichlorid und blaugrüne Färbung mit Brom und Ferrosulfat.

Die verbliebene wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, in absolutem Alkohol aufgenommen und in absoluten Äther gegossen. Es setzt sich an den Wänden des Becherglases eine braune Schmiere ab, die nach dem Trocknen mit Kaliumbisulfat erhitzt wird und dabei den charakteristischen Acroleingeruch entwickelt. Die Reaktion deutet auf Anwesenheit von Glycerin.

Der Ätherextrakt von Moder-Lärchenholz besteht demnach zu ca. 25% aus einer dem Betulin sehr nahestehenden Substanz, zu ca. 25% aus einem Harzalkohol und zu ca. 50% aus einer Fett- oder Harzsäure. Daneben finden sich geringe Mengen von Vanillin, Glycerin und niederen Fettsäuren.

¹ B. 39, 3567, 1906.

c) Extraktion von Tannenholz mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure.

In Anlehnung an die Extraktion von Buchenholz mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure¹ wurde Tannensägemehl von entrindeten Stämmen von der Lenzerheide, 1500 m ü. d. M., als Vertreter der Nadelhölzer, unter denselben Bedingungen wie folgt behandelt:

50,0 g bei 100° getrocknetes Tannensägemehl wurden achtmal mit je einem Liter alkoholischer 10%iger Schwefelsäure (900 ccm 96%iger Alkohol und 100 ccm 95%ige Schwefelsäure) 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der erhaltene Rückstand wurde abgenutscht, mit Alkohol und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet:

Rückstand 23,0 g = 46,0%.

Die vereinigten dunkel rotbraunen alkoholischen Schwefelsäurefiltrate wurden mit Natronlauge annähernd neutralisiert und der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, alsdann in das zehnfache Volumen Wasser gegossen. Es entsteht ein graubrauner flockiger Niederschlag, welcher filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

γ -Lignin SU 5,5 g = 11,0%.

Dieses γ -Lignin SU aus Tannenholz enthält 10,67% OCH₃ und ist der Herstellung nach identisch mit demjenigen aus Buchenholz. Es wird aber bedeutend rascher extrahiert, denn schon die 4. Extraktion mit 1 Liter 10%iger alkoholischer Schwefelsäure gibt in Wasser gegossen nur noch eine ganz minimale Trübung.

Die Ausbeute von γ -Lignin SU, sowie dessen Methoxylgehalt aus Tannenholz ist geringer als diejenige aus Buchenholz, was folgende Tabelle darlegt:

	Buche:	Tanne:
Ausbeute an γ -Lignin SU	15,5 %	11,0 %.
Methoxylgehalt von γ -Lignin SU	21,83%	10,67%.
	21,10%.	

¹ Vergleiche S. 60.

**B. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung
des Betulins.**

Leer - Vide - Empty

1. Besprechung der Literatur.

Betulin wurde von Lowitz¹ im Jahre 1788 aus der Birkenrinde isoliert.

Die ersten genauen Angaben stammen von Hausmann². Er stellt das Betulin aus der äußeren, weißen Korkschicht der Birke her, indem er diese mit Wasser auskocht und alsdann mit siedendem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird noch heiß filtriert und sofort mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Hierauf wird erhitzt, filtriert und das Filtrat mit Ammonkarbonat entbleit. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung entsteht ein Kristallbrei von Betulin, welcher abgenutscht und mit wenig Äther nachgewaschen wird. Das reine Betulin schmilzt bei 251°, korrigiert 258°, und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ resp. $C_{36}H_{60}O_3$. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sich Betulin mit gelber Farbe und fällt, in Wasser gegossen, wieder weiß aus. Diese Fällung ist leicht löslich in Äther, unlöslich in Kalilauge, wird beim Trocknen braun und harzartig und schmilzt bei 60—62°. Metallisches Natrium reagiert nicht mit Betulin in Benzol gelöst. Ebenso erfolglos sind: Kalischnmelze und Erhitzen von Betulin mit alkoholischer Kalilauge auf 130° in eingeschmolzener Röhre. Chlor verwandelt das Betulin in eine schwarze, pechartige Masse. Brom bildet Additions- und Substitutionsprodukte, die leicht zersetzlich sind unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Bei der trockenen Destillation entsteht ein dickes, öliges Produkt, das sehr stark nach Juchtenleder riecht. Der Verfasser stellt ferner ein Betulindiacetat her und schließt daraus, daß zwei (OH)-Gruppen aliphatisch gebunden sind, da Betulin in Alkalien unlöslich ist. Bei der Oxydation mit

¹ Krells Ann. 1788, 312.

² Ann. 182, 368, 1876.

konz. Salpetersäure entsteht Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$ mit Fp. = 181° , die beim Erhitzen auf 110° ein Anhydrid $C_{36}H_{48}O_{14}$ bildet. Durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig wurde die Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$ erhalten mit einem Schmelzpunkt von 195° .

1876 hat Wileschinsky¹ aus dem Alkoholextrakt von Birkenrinde durch wiederholtes Behandeln mit Chloroform Betulin mit einem Schmelzpunkt von 247° erhalten. Er erhält die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$. Das gleiche Produkt erhielt Wileschinsky auch aus der alkoholischen Lösung von Birkenrinde durch Verseifen mit weingeistiger Kalilauge als unverseifbaren Anteil. Bei der Trockendestillation von Betulin erhielt er eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich $C_{10}H_{16}$.

Körner² hat Betulin mit Phosphorsäureanhydrid destilliert und erhielt ein bei $245-250^{\circ}$ siedendes Öl der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$, identisch mit dem von Hausmann bei der Trockendestillation erhaltenen Produkt.

Kurz darauf haben N. Franchimont und Wigmann³ Betulin aus Benzol umkristallisiert mit Fp. = 251° und nach Hausmanns Angaben das Acetat hergestellt mit Fp. = 216° . Durch Verseifen des Acetats erhielten sie das Betulin von Hausmann mit $C_{36}H_{60}O_3$. Durch Destillation von Betulin mit Phosphorpentasulfid erhielten sie ferner einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ oder $C_{13}H_{20}$, der weder sulfuriert, nitriert, hydriert noch bromiert werden konnte.

Erst viel später sind die Arbeiten durch J. Traubenberg⁴ wieder aufgenommen worden, der dem Betulin die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ gab und durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig ein Keton $C_{24}H_{38}O_2$ mit Fp. = 177° erhielt, dessen Phenylhydrazon bei 130° schmilzt. Weiter fand er⁵ in Übereinstimmung mit Wileschinsky, daß das Betulin mit $\frac{1}{2}$ Mol Wasser kristallisiert, welches es bei $120-125^{\circ}$ abgibt. Später⁶ hat er bei der Oxydation

¹ B. 9, 1442, 1810.

² B. 11, 153, 1878.

³ B. 12, 7, 1879.

⁴ Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 44, 132; C. 1912, I, 1815.

⁵ C. 1912, II, 1815.

⁶ C. 1913, I, 16 und C. 1923, III, 677.

mit Chromsäureanhydrid ein Monoketon mit $\text{Fp.} = 168^\circ$, dessen Semicarbazon mit $\text{Fp.} = 210^\circ$, Betulinsäure mit $\text{Fp.} = 195\text{--}196^\circ$, Oxybetulin mit $\text{Fp.} = 204\text{--}205^\circ$ und Dehydrodioxybetulin mit $\text{Fp.} = 256^\circ$ erhalten.

G. Grassen¹ konstatiert das Fehlen von Betulin in den Birkenblättern.

Die umfassendsten Arbeiten sind von H. Schulze und K. Picroh² ausgeführt worden. Sie kochen die Birkenrinde zuerst mit Ammoniakwasser aus und extrahieren nach dem Trocknen mit heißem Alkohol. Dieser Alkoholextrakt wird eingeeengt, mit Bleiacetat versetzt, getrocknet und im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Aus Alkohol kristallisiert das Betulin rein weiß mit $\text{Fp.} = 251\text{--}252^\circ$; und zwar bei schnellem Abkühlen in asbestartigen Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol Alkohol, bei langsamem Abkühlen in derb rhombischen, stark glänzenden Nadeln mit 1 Mol Alkohol. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, leichter löslich in den siedenden Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Verfasser beschreiben ferner ein Diacetat mit $\text{Fp.} = 216^\circ$, Bernsteinsäureester und Phthalsäureester. Mit 90%iger Ameisensäure entsteht ein Monoformiat mit $\text{Fp.} = 310^\circ$, das verseift das isomere Allobetulin mit $\text{Fp.} = 260^\circ$ bildet, dessen eines Sauerstoffatom ätherartig gebunden ist. Durch Wasserabspaltung entsteht aus dem Allobetulin das Apoallobetulin und durch Oxydation das Allobetulon, ein Keton. Aus dem Allobetulinacetat entsteht durch Oxydation Oxyallobetulinacetat, das verseift Oxyallobetulin $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$ oder $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_3$ liefert. Eines der drei Sauerstoffatome ist hydroxylartig, die beiden andern ätherartig gebunden. Dem Betulin kommt die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$ oder $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_3$ zu.

O. Dischendorfer erhielt im Gegensatz zu Schulze gut kristallisierte Bromderivate³ und stellt in Übereinstimmung mit K. A. Vesterberg⁴ für Betulin die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ auf.

¹ C. 1912, I, 269.

² B. 55, 2332, 1922.

³ B. 55, 3692, 1922.

⁴ B. 56, 845, 1923.

2. Betulingewinnung und Ausbeute.

Da mit Ausnahme der Arbeit von G. Grasser¹ in der Literatur keine Angaben über den Betulingehalt der Birke, speziell in den verschiedenen Teilen der Pflanze, zu finden sind, wurde Holz, Bast und Rinde der Birke separat untersucht. Es zeigte sich, daß nur in der weißen, papierartig abschälbaren Rinde (Borke) Betulin vorkommt. Zur Ermittlung der genaueren Mengenverhältnisse wurde die bei 100° getrocknete Rinde mit verdünntem Ammoniak gekocht, bis das Filtrat hell blieb, dabei wurden die vorher rein weißen Rindenteile bläulich-weiß. Der getrocknete Rindenrückstand wurde nun mit 96%igem Alkohol am Rückflußkühler erschöpfend extrahiert. Dabei verschwindet die weiße Farbe vollständig und die ca. 1—2 mm dicke Rinde besteht nur noch aus papierdünnen, durchscheinenden Häutchen. Der aus dem Alkohol gewonnene Extrakt wird fraktioniert kristallisiert, bis das Betulin rein weiß in feinen Nadelbüscheln erhalten wird und die Mutterlauge beim Einengen nur noch Spuren von fett- und harzartigen Körpern enthält. Die letzten Spuren Verunreinigungen werden mit Tierkohle entfernt. Das gereinigte Betulin schmilzt bei 251°. Die Birkenrinde direkt mit Alkohol zu extrahieren, ist nicht zu empfehlen, da dadurch das fraktionierte Umkristallisieren länger wiederholt werden muß.

In nachfolgender Tabelle sind die erhaltenen Mengenverhältnisse wiedergegeben:

Birkenrinde enthält auf Trockensubstanz berechnet:

Ammoniaklösliches (Kohlenhydrate, Gerbstoffe usw.)	3,3 %.
Gesamtalkohollösliches 30,3 %, davon sind Betulin	23,8 %.
	Fette, Harze und Wachse 6,5 %.
Rindenrückstand	66,4 %.
	100,0 %.

Die Ausbeute an reinem Betulin aus Birkenrinde beträgt also zirka ein Viertel des Gewichtes der getrockneten Rinde, und die für die Birkenrinde charakteristische weiße Substanz besteht nur aus Betulin.

¹ C. 1912, I, 269.

Birkenbast, von Holz und Rinde sorgfältig gereinigt, muß mit verdünntem Ammoniak bis zur vollständigen Extraktion sehr lange behandelt werden. Aus dem dunkel braunroten Extrakt (ca. 38—40% des Bastes) werden durch Ansäuern große Mengen graubrauner Gerbstoff gefällt, der mit Ferrichlorid grüne Färbungen gibt, also muß ein Brenzcatechingerbstoff vorliegen. Die angesäuerte Lösung besitzt sehr intensiven Himbeergeruch, der bei der entsprechenden Lösung aus Birkenrinde nur schwach auftritt. Der erhaltene Bastrückstand wurde mit 96%igem Alkohol erschöpfend extrahiert, die schwach gelb gefärbte, alkoholische Lösung eingengt und der erhaltene Rückstand bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene alkoholische Extrakt stimmt in bezug auf Aussehen und Geruch mit dem von Betulin befreiten alkoholischen Extrakt der Rinde überein und enthält keine Spur von Betulin. Die Ausbeute an Alkohollöslichem beträgt 1,15% des Bastes.

3. Farbenreaktionen des Betulins.

Es sind deren nur drei bekannt, die L. Rosenthaler¹ beschreibt. Meine Ergebnisse, die mit ganz reinem Betulin ausgeführt wurden, weichen von den angegebenen etwas ab. Ich erhielt:

Hager-Salkowski-Reaktion: Betulin wird in Chloroform mit gleichem Volumen konz. Schwefelsäure durchschüttelt. Die Lösung färbt sich gelbgrün mit roter Fluoreszenz.

Liebermann-Burchard-Reaktion: Betulin in 20 ccm Chloroform gelöst, dazu 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Die Lösung färbt sich schwach rosa, dann schön lila und allmählich blau. Oder Betulin wird in 1 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung färbt sich rot und allmählich blau.

Tunmanns Reaktion: Betulin wird in kalter konz. Schwefelsäure gelöst. Eine Spur Betulin färbt die Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen über orange nach rot. Mehr Betulin färbt die Säure schon in der Kälte rot.

¹ Nachweis organischer Verbindungen 1914, S. 105, 833.

4. Kristallalkoholgehalt und Elementarzusammensetzung.

Wileschinsky¹ und J. Traubenberg² fanden übereinstimmend, daß das Betulin mit $\frac{1}{2}$ Mol Alkohol kristallisiert und diesen bei 120—130° abgibt.

H. Schulze³ konstatiert, daß das Betulin aus Alkohol bei schnellem Abkühlen in asbestartigen Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol Alkohol, bei langsamem Abkühlen in derb rhombischen, stark glänzenden Nadeln mit 1 Mol Alkohol kristallisiert.

In meinen Versuchen wurde in derb rhombischen Kristallen nur das unreine Betulin erhalten, während die reinen Präparate aus Alkohol bei raschem und langsamem Abkühlen immer in feinen Nadelbüscheln kristallisieren, die sich beim Filtrieren asbestartig verfilzen.

Zur Ermittlung des Kristallalkoholgehaltes, der nach Wileschinsky und Traubenberg erst bei 120—130° entweicht, wurde eine Probe von reinem Betulin bei 80—85° und hierauf bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es dauerte sehr lange, bis die Substanz bei 80—85° gewichtskonstant war, worauf aber beim Erhitzen auf 130° keine wägbare Gewichtsabnahme mehr eintrat. Der Kristallalkohol beginnt also schon bei 80—85° zu entweichen.

Hierauf wurde eine andere Probe von reinem, in feinen Nadelbüscheln aus absolutem Alkohol erhaltenen Betulin im Vakuumexsikkator und hierauf bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet und erhalten:

Im Vakuumexsikkator bei 15°	1,7424 g Betulin.
Bei 130° gewichtskonstant	<u>1,5834 g Betulin.</u>
Kristallalkohol	0,1590 g = 9,13 %.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen, in der Literatur angegebenen, Betulinformeln sowie den Alkoholgehalt der entsprechenden Derivate, die $\frac{1}{2}$ Mol resp. 1 Mol Kristallalkohol enthalten:

¹ B. 9, 1810, 1876.

² Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 44, 132; C. 1912, I, 1815.

³ B. 55, 2332, 1922.

Betulinformel:	Kristallalkoholgehalt:
$C_{38}H_{60}O_3$ (Hausmann)	+ $\frac{1}{2}$ Mol = 4,09 %.
(Franchimont)	+ 1 Mol = 7,85 %.
$C_{20}H_{34}O$ (Wileschinsky)	+ $\frac{1}{2}$ Mol = 7,35 %.
	+ 1 Mol = 13,69 %.
$C_{24}H_{40}O_2$ (Traubenberg)	+ $\frac{1}{2}$ Mol = 6,01 %.
	+ 1 Mol = 11,33 %.
$C_{30}H_{48}O_2$ (Dischendorfer)	+ $\frac{1}{2}$ Mol = 4,97 %.
(Vesterberg)	+ 1 Mol = 9,47 %.
$C_{32}H_{50}O_2$ (Schulze)	+ $\frac{1}{2}$ Mol = 4,70 %.
	+ 1 Mol = 9,87 %.

Dem gefundenen Alkoholgehalt von 9,13% steht derjenige von 9,47% des Komplexes $C_{30}H_{48}O_2 + 1$ Mol Alkohol am nächsten.

Die Elementaranalyse des aus Alkohol kristallisierten und im Vakuumexsikkator getrockneten Betulins ergab:

20,790 mg Substanz gaben 59,910 mg CO_2 und 21,210 mg H_2O .

20,705 mg Substanz gaben 59,720 mg CO_2 und 20,910 mg H_2O .

$C_{30}H_{48}O_2 + CH_3CH_2OH$. Berechnet: C = 79,01 % H = 11,11 %.
 Gefunden: C = 78,59 % H = 11,34 %.
 C = 78,66 % H = 11,22 %.

Die Elementaranalyse des bei 130° getrockneten Betulins ergab:

* 18,290 mg Substanz gaben 54,360 mg CO_2 und 18,880 mg H_2O .

$C_{30}H_{48}O_2$. Berechnet: C = 81,81 % H = 10,91 %.

Gefunden: C = 81,06 % H = 11,47 %.

An Hand dieser Resultate und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Anzahl von Derivaten¹, können wir die Betulinformel $C_{30}H_{48}O_2$ von O. Dischendorfer und K. A. Vesterberg als zutreffend betrachten.

Ferner ist die Ansicht von H. Schulze bezüglich des Kristallalkoholgehaltes dahin zu berichtigen, daß das Betulin aus Alkohol in feinen, verfilzbaren Nadelbüscheln kristallisiert, die 1 Mol Kristallalkohol enthalten, welcher schon bei 80—85° langsam entweicht.

¹ Vergleiche Bromierung, Enthalogenieung, Nitrierung.

5. Bromierung.

1. Versuch.

Bromierung in der Kälte in alkoholischer Lösung.

5,0 g lufttrockenes Betulin wurden in 96%igem Alkohol gelöst und Brom in kleinen Portionen unter öfterem Schütteln zugegeben. Anfänglich wird die Lösung rasch entfärbt. Dann aber muß 14 Tage lang Brom alle 2—3 Tage zugegeben werden, bis die Lösung entgültig braun bleibt. Abspaltung von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet. In dieser Zeit hat sich allmählich ein gelblicher, drusenförmig kristalliner Niederschlag gebildet, der in kaltem Alkohol nur schwer löslich ist. Er wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert, bis er weiß mit Stich ins gelbliche war. Bei 100° konnte er getrocknet werden ohne zu dunkeln.

Ausbeute 1,0 g Substanz A Fp. = 155—160°

Die alkoholische Lösung mit der Hauptmenge gelöstem Bromid wurde mit Wasser stark verdünnt und auf dem Wasserbad der Alkohol und das überschüssige Brom abgedampft, dabei treten stark tränenreizende Dämpfe auf, welche auf aliphatisch gebundenes Brom deuten. Das in Wasser unlösliche, gelbe Bromderivat wurde mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° ohne zu Dunkeln getrocknet.

Ausbeute 6,3 g Substanz B Fp. = 150—160°
Gesamtausbeute 7,3 g

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,1479 g Substanz A gaben 0,1240 g AgBr = 35,68 % Brom.
0,1808 g Substanz A gaben 0,1506 g AgBr = 35,45 % Brom.
0,1440 g Substanz B gaben 0,1093 g AgBr = 32,30 % Brom.
0,2425 g Substanz B gaben 0,1856 g AgBr = 32,57 % Brom.

Die Elementaranalyse der Substanz A ergab:

21,605 mg Substanz A gaben 41,763 mg CO₂ und 12,920 mg H₂O.

C₃₀H₄₅O₂Br₃. Berechnet: C = 53,17 %, H = 6,65 %, Br = 35,45 %.
Gefunden: C = 52,72 %, H = 6,64 %, Br = 35,56 %.

2. Versuch.

Bromierung in der Wärme in alkoholischer Lösung.

1,0 g Betulin wurden in absolutem Alkohol gelöst, einige Tropfen Brom zugegeben und am Rückflußkühler eine Stunde erhitzt, hierauf nochmals Brom zugegeben und acht Stunden erhitzt. Die Lösung blieb bromgesättigt und wurde nun in Wasser gegossen. Das Bromderivat setzt sich als gelbe, ölige Schicht nieder, die auch nach dem Abdampfen des Alkohols und des überschüssigen Broms (wobei sehr stark tränenreizende Dämpfe auftreten) nicht fest wurde. Beim Waschen mit kaltem Wasser wurde das Produkt teigig, ähnlich den bromierten Paraffinen der höheren Reihen.

3. Versuch.

Bromierung in der Kälte in Benzollösung.

5,0 g bei 130° getrocknetes Betulin wurde mit 100 ccm Benzol geschüttelt und langsam Brom zugegeben. Die Lösung färbt sich rot und es entweichen Bromwasserstoffdämpfe, die mit Silbernitrat Silberbromid bilden. Das noch ungelöste Betulin wurde anfänglich gelb, blieb aber ungelöst. Bei weiterer Bromzugabe wurde die Lösung rasch ganz dunkelrot und das Ungelöste bekam ein schwarzes, harzartiges Aussehen. Nach drei Tagen Stehenlassen hat sich alles mit sehr dunkelroter Farbe gelöst und es entwich immer noch viel Bromwasserstoff. Es wurde nochmals Brom zugegeben und nach weiteren zwei Tagen die ganze Lösung in das vierfache Volumen 96%igen Alkohols gegossen. Die Lösung färbt sich gelb und es fällt ein in Alkohol schwer lösliches, strohgelbes Bromderivat A aus. Die filtrierte, alkoholische Lösung wurde alsdann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad stark eingengt, dabei verfärbt sich die Lösung dunkelorange und nach dem Abkühlen scheidet sich ein ockergelbes kristallines Bromderivat B aus. Die restliche, alkoholische Lösung wurde nun in das vielfache Volumen Wasser gegossen, worauf ein strohgelbes Bromderivat C ausfällt.

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,0944 g Bromderivat A gaben 0,1039 g AgBr = 46,84 % Brom.
 0,0917 g Bromderivat B gaben 0,1124 g AgBr = 52,17 % Brom.
 0,0849 g Bromderivat C gaben 0,0966 g AgBr = 48,42 % Brom.

In nachfolgender Tabelle sind die Bromderivate der Betulinformel $C_{30}H_{48}O_2$ angeführt und ihr prozentualer Bromgehalt berechnet:

$C_{30}H_{47}O_2Br$	= 15,40 % Brom.
$C_{30}H_{46}O_2Br_2$	= 26,75 % Brom.
$C_{30}H_{45}O_2Br_3$	= 35,45 % Brom.
$C_{30}H_{44}O_2Br_4$	= 42,33 % Brom.
$C_{30}H_{43}O_2Br_5$	= 47,90 % Brom.
$C_{30}H_{42}O_2Br_6$	= 52,52 % Brom.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß bei der Bromierung in Alkohol ein Tribromderivat und bei der Bromierung in Benzol Gemische von Tetra-, Penta- und Hexabromderivaten entstanden sind.

Die Bromierung konnte auf verschiedene Art stattfinden:

1. Durch Anlagerung an eine Doppelbindung.
2. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms.
3. Durch Substitution einer Hydroxylgruppe mittelst der aus 2. sich gebildeten Bromwasserstoffsäure.

Bei der alkoholischen Bromierung kann der dritte Fall nicht eingetreten sein, da das Bromderivat bei der Elementaranalyse noch gleich viel Sauerstoff enthält wie das Betulin selbst.

Bei der Bromierung in Benzol konnte eine deutliche Abspaltung von Bromwasserstoff beobachtet werden, so daß also mit Sicherheit der 2. Fall eingetreten ist.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom erfolgt in der Kälte leicht im aromatischen Kern. Das Betulin müßte demnach eine, wenigstens teilweise, aromatische Konstitution besitzen, was schon durch die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_2$ zum Ausdruck kommt. Ob neben der Substitution auch eine Bromaddition stattgefunden hat, bleibt vorläufig unbeantwortet, scheint aber wenig wahrscheinlich, da Betulin in Alkohol wohl Brom, nicht aber Kaliumpermanganat entfärbt und in Benzol auch Brom nur allmählich entfärbt.

6. Enthalogenierung der Bromderivate.

1. Versuch.

Alkalische Reduktion.

1,5 g Brombetulin B der ersten Bromierung wurden in Alkohol gelöst und langsam kleine Stückchen Natrium zugegeben, dann wurde das Ganze sechs Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die anfänglich hellgelbe Lösung wurde gelborange. In Wasser gegossen entstand nur eine milchige Trübung, die sich aber auf Säurezusatz zu hellgelben Flocken ballt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gut gewaschen. Die Filtrate riechen aromatisch, deuten also auf eine im Kern bromierte aromatische Verbindung. Der Rückstand konnte bei 100° ohne zu dunkeln getrocknet werden. Er ist in Äther und Alkohol gut löslich, in Wasser unlöslich und enthält noch Brom.

Ausbeute 1,1 g Fp. = 168—173°.

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,1340 g Substanz gaben 0,0530 g AgBr = 16,83 % Brom.

0,1508 g Substanz gaben 0,0588 g AgBr = 16,59 % Brom.

Mittel = 16,71 % Brom.

Eine Prüfung nach Zeisel auf eventuell entstandenen Äthyläther fiel negativ aus.

0,8 g des 16,71 % Brom enthaltenden Produktes wurden nochmals in Alkohol mit Natrium während sechs Stunden am Rückflußkühler reduziert und wie oben weiterbehandelt. Das erhaltene Produkt ist gelblichweiß und schmilzt bei 173—175°. Es besitzt ein sprödes, lackähnliches Aussehen.

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,0604 g Substanz gaben 0,0228 g AgBr = 16,06 % Brom.

0,0704 g Substanz gaben 0,0247 g AgBr = 14,93 % Brom.

Mittel = 15,45 % Brom.

Die Elementaranalyse ergab:

18,640 mg Substanz gaben 43,770 mg CO₂ und 14,100 mg H₂O.

C₃₀H₄₇O₄Br. Berechnet: C = 65,34 %, H = 8,53 %, Br = 14,52 %.

Gefunden: C = 64,04 %, H = 5,34 %, Br = 15,45 %.

Dieses Monobrombetulin konnte aus Mangel an Substanz nicht umkristallisiert werden und deshalb stimmen die Resultate der Elementaranalyse nicht gut überein. Sie zeigen aber doch deutlich, daß an Stelle der beiden ausgetretenen Bromatome zwei Hydroxylgruppen in das Molekül eingetreten sind.

2. Versuch.

Alkalische Reduktion.

2,0 g Brombetulin A der dritten Bromierung mit 46,84% Brom wurden in Alkohol gelöst, mit frisch vorbereitetem Aluminiumamalgam versetzt und in kleinen Portionen Wasser zugegeben. Es entsteht eine starke Wasserstoffentwicklung und das Ganze erwärmt sich auf 50—60°. Die Farbe schlägt von gelbbraun in blaugrau um, und die Lösung wird milchig und ist nicht mehr filtrierbar. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wurde die schwach alkalisch reagierende Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Im Vakuumexsikkator wurde die Substanz hochgezogen. Es verbleibt ein hellgelbes Pulver.

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,0532 g Substanz gaben 0,0205 g AgBr = 16,40 % Brom.

0,0321 g Substanz gaben 0,0129 g AgBr = 17,10 % Brom.

Mittel = 16,75 % Brom.

Die Elementaranalyse ergab:

20,590 mg Substanz gaben 51,385 mg CO₂ und 14,505 mg H₂O.

C₃₀H₄₇O₂Br. Berechnet: C = 69,36 % H = 9,06 % Br = 15,41 %.

Gefunden: C = 68,06 % H = 7,83 % Br = 16,75 %.

Auch diese Resultate stimmen nicht gut überein, sie zeigen aber doch, daß das hier erhaltene Reduktionsprodukt aus dem Pentabromderivat durch Austausch von vier Bromatomen durch Wasserstoff entstanden ist.

In nachfolgender Tabelle sind die Bromderivate verschiedener Betulinformeln angeführt und ihr prozentualer Bromgehalt berechnet¹. Es wird an Hand dieser Zusammenstellung ersichtlich, daß die hier erhaltenen Resultate nur mit den Eigenschaften der Betulinformel

¹ Vergleiche hierzu auch die Tabelle auf S. 90.

$C_{30}H_{48}O_2$ übereinstimmen, was andererseits einer Bestätigung der Richtigkeit dieser Formel gleichkommt:

$C_{24}H_{36}O_2Br$ = 18,22 % Br	$C_{30}H_{47}O_2Br$ 15,41 % Br	$C_{36}H_{50}O_3Br$ 12,92 % Br
$C_{24}H_{38}O_2Br_2$ = 30,89 % Br	$C_{30}H_{46}O_2Br_2$ 26,75 % Br	$C_{36}H_{58}O_3Br_2$ 22,92 % Br
$C_{24}H_{37}O_2Br_3$ = 40,20 % Br	$C_{30}H_{45}O_2Br_3$ 35,45 % Br	$C_{36}H_{57}O_3Br_3$ 30,89 % Br.

3. Versuch.

Neutrale Reduktion.

1,5 g Brombetulin B der ersten Bromierung wurden in alkoholischer Lösung neutral mit Aluminiumamalgame unter langsamer Zufügung von Wasser bei Zimmertemperatur reduziert. Nach einer Woche wurde abfiltriert. Das milchig opalisierende Filtrat reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat eine starke Silberbromidfällung. Von dem esterartig riechenden Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert. Die wässrige Lösung ist stärker milchig und besitzt nicht mehr den esterartigen Geruch, sondern den von Stearin oder höheren Fettsäuren. Es ist möglich, daß bei der Destillation der Ester verseift, da das Destillat nur Alkohol enthält. Die gegen Lackmus sauer reagierende Lösung wurde ausgeäthert (dabei verschwindet die Trübung) und der Ather eingedunstet. Der fettartige Rückstand mit Geruch nach höheren Fettsäuren wurde mit Petroläther extrahiert. Der verbliebene Rückstand ist wachsartig und das Petrolätherlösliche riecht ganz typisch nach rohem Stearin, konnte aber aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden.

4. Versuch.

Saure Reduktion.

3,0 g Brombetulin B der ersten Bromierung wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub am Rückflußkühler acht Stunden gekocht, hierauf filtriert und das Filtrat in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Dabei entsteht eine weiße Fällung, die filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet noch schwach halogenhaltig ist und bei 115—117° schmilzt. Diese Substanz wurde noch zweimal in Eisessig mit Zinkstaub je sechs Stunden gekocht und wie

das erstmal weiter behandelt. Das erhaltene Produkt ist nun rein weiß und schmilzt bei 108—110°.

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,0841 g Substanz gaben 0,0118 g AgBr = 5,97 % Brom.

0,0939 g Substanz gaben 0,0092 g AgBr = 4,17 % Brom.

Mittel = 5,07 % Brom.

Dieser Bromgehalt entspricht ungefähr einem Atom Brom in drei Molekülen Betulin. Die Enthalogenie ist also auch bei dieser energischen Methode nicht vollständig.

5. Versuch.

Alkalische Reduktion.

Das aus dem zweiten Bromierungsversuch erhaltene teigige Brombetulin wurde in alkoholischer Natronlauge mit Zinkstaub am Rückflußkühler vier Stunden gekocht, filtriert und das braunrote Filtrat in Wasser gegossen. Es fällt ein gelber Körper aus, welcher nochmals in Alkohol gelöst und in Wasser gegossen rein weiß ausfällt. Dieses Produkt schmilzt bei 160—165° und enthält Brom. Es ist also offenbar identisch mit dem kalt bromierten Tribromderivat des ersten Bromierungsversuches. Demnach tritt durch die heiße alkoholische Bromierung mehr Brom in das Betulin ein und diese hochbromierten Produkte werden denjenigen der Bromierung in Benzol nahekommen.

7. Methylierung von Brombetulin.

2,0 Brombetulin B der 3. Bromierung mit 52,17% Brom wurden mit 1,5 g trockenem, reinem Natriummethylat und 80 ccm absolutem Methylalkohol am Rückflußkühler drei Stunden erhitzt. Alsdann wurde vom ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Es fallen hellgelbe Flocken aus, die mit Äther ausgeschüttelt wurden. Der Ätherextrakt wurde über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, hierauf eingeengt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das erhaltene hellbraune Produkt enthält noch Brom und die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab 5,05% OCH_3 .

Die Brombestimmung nach Piria und Schiff ergab:

0,0920 g Substanz gaben 0,0831 g AgBr = 38,44 % Brom.

0,0544 g Substanz gaben 0,0497 g AgBr = 38,88 % Brom.

Mittel = 38,66 % Brom.

Die Elementaranalyse ergab:

20,355 mg Substanz gaben 36,490 mg CO₂ und 9,270 mg H₂O.

C₃₀H₄₂O₂Br₄(OCH₃)₂. Berechnet: C = 47,06% H = 5,88% Br = 39,22%.

Gefunden: C = 48,30% H = 5,06% Br = 38,66%.

Berechnet OCH₃ = 7,60%.

Gefunden OCH₃ = 5,05%.

Durch diese Methylierung wurden von den sechs Bromatomen im Brombetulin B der 3. Bromierung nur zwei Bromatome durch Methoxygruppen ersetzt, und es ist anzunehmen, daß es sich um die zwei gleichen Stellen im Molekül handelt, wie bei dem Ersatz von zwei Bromatomen des Tribrombetulins durch zwei Hydroxylgruppen¹. Die mangelhaften Übereinstimmungen mit der Theorie weisen wohl auf ein Gemisch von Verbindungen hin.

8. Nitrierung.

Da durch frühere Arbeiten die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Betulin erwiesen ist, sollte eine Nitrierung keine großen Schwierigkeiten bereiten, wenn nicht gleichzeitig Oxydation oder Veresterung mit Salpetersäure stattfindet.

1. Versuch.

2,0 g lufttrockenes Betulin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und unter stetem Rühren 100 ccm 62%ige Salpetersäure zugegeben, dann auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis eben Dämpfe von NO₂ entstanden. Nach zwei Tagen hat sich ein aus feinen Nadelbüscheln bestehender Niederschlag gebildet, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute 1,0 g Substanz A Fp. = 209—211°.

Das hellgelbe Filtrat wurde in Wasser gegossen. Es entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute 0,9 g Substanz B Fp. = 195—205°.

¹ Vergleiche Seite 91.

Substanz A ist in Natronlauge unlöslich. Substanz B ist darin gelbgrün löslich, deutet also auf eine weitergehende Spaltung der Substanz B, welche voraussichtlich in naher Beziehung zur Betulin-säure mit $\text{Fp.} = 195^\circ$ von Hausmann steht.

Die Stickstoffbestimmung der Substanz A ergab:

7,780 mg Substanz gaben 0,41 ccm N bei 21° und 716,0 mm.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$. Berechnet: 5,28 % Stickstoff.
Gefunden: 5,62 % Stickstoff.

2. Versuch.

3,0 g lufttrockenes Betulin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und 100 ccm 62%ige Salpetersäure zugegeben und gleich verfahren wie im 1. Versuch. Es konnte wieder ein kristallines Produkt gewonnen werden, das hellgelb körnig ist und bei 206° aufschäumt.

Die Stickstoffbestimmung dieses Produktes ergab:

7,105 mg Substanz gaben 0,38 ccm N bei 20° und 716,0 mm.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$. Berechnet: 5,28 % Stickstoff.
Gefunden: 5,73 % Stickstoff.

9. Sulfurierung.

1. Versuch.

5,0 g lufttrockenes Betulin wurden in 100 ccm konz. Schwefelsäure langsam unter starkem Rühren eingetragen, so daß dabei keine Temperaturerhöhung stattfand. Es löst sich alles mit orangefarbener Farbe. Nach drei Stunden wurde die Lösung unter starkem Rühren in 600 ccm Wasser gegossen. Es fallen grünlichweiße Flocken aus und die Lösung färbt sich über Nacht zuweilen schön lila. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute 6,2 g.

Das Produkt schmilzt unter Schwarzwerden bei $87-90^\circ$. Es enthält Schwefel, ist weder in Wasser noch in Natronlauge löslich und aus kochender alkoholischer Natronlauge durch Wasser wieder milchig fällbar. Es kann also kaum eine Sulfosäure sein. Es ist

ferner leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, äußerst leicht löslich in Äther und wird aus diesem als gelbrote, harzige, stark klebrige Masse erhalten.

2. Versuch.

5,0 lufttrockenes Betulin wurden in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach drei Stunden in 600 ccm Wasser gegossen. Es entsteht eine weißlichgrüne Fällung und die Lösung ist blaßlila gefärbt. Andern Tags wurde filtriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, hierauf im Vakuumexsikkator getrocknet. Die hell gelbgrüne Substanz wird im Exsikkator hellgrau und schmilzt unter Schwarzwerden bei 135—138°. Wird die Substanz noch höher erhitzt, so färbt sie sich unter Schwefeldioxydabgabe wieder hellgelb und schmilzt dann nach dem Wiedererkalten bei 88—90°, wie das Sulfurierungsprodukt des 1. Versuches. Es scheint also hier aus unbekanntem Gründen eine höhere Sulfuration eingetreten zu sein.

10. Kalischmelze des sulfurierten Betulins.

1. Versuch.

5,0 g des bei der 1. Sulfurierung von Betulin erhaltenen schwefelhaltigen Produktes wurden mit 60 g Ätzkali und 15 ccm Wasser im Porzellantiegel im Ölbad langsam erwärmt. Bei 130° hat sich die Masse teigig grau zusammengeballt. Bei 150° ist sie dünnflüssig braun. Bei 165° treten weiße nach verbranntem Siegellack riechende Dämpfe auf. Bei 200° ist die Schmelze dünnflüssig braun. Sie wurde eine halbe Stunde bei 200° gehalten und dann abkühlen gelassen. Mit kaltem Wasser behandelt bleibt die ganze Masse ungelöst: im alkalischen Filtrat sind nur Spuren organischer Substanzen. Der braune, ungelöste Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, dabei geht ein kleiner Teil hellbraun in Lösung und der Rückstand, in heißem Wasser zähe, fadenziehend, seidenglänzend, wird hellgelb. Er schmilzt bei 90—93° und ist in Äther sehr leicht löslich, daraus weder mit Soda, Natronlauge noch Salzsäure extrahierbar. Es ist also ein Neutralkörper.

Die gelbbraune, wässrige, alkalisch reagierende Auskochung wurde mit Salzsäure versetzt, dadurch entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der auf dem Platinspatel mit stearin- oder wachsähnlichem Geruch und ohne Asche verbrennt. Er wurde in Äther gelöst, mit Natriumbicarbonat extrahiert, es handelt sich also um eine Säure, angesäuert, wieder ausgeäthert, und der Ätherextrakt über Calciumchlorid getrocknet. Beim Einengen der ätherischen Lösung bleibt ein dunkelgelber Rückstand, der bei 190—191° schmilzt und wahrscheinlich die Betulinsäure von Hausmann mit $Fp. = 195^\circ$ darstellt.

Die Elementaranalyse des Neutralkörpers ergab:

20,365 mg Substanz gaben 60,990 mg CO_2 und 19,115 mg H_2O .

19,320 mg Substanz gaben 58,095 mg CO_2 und 18,400 mg H_2O .

$C_{28}H_{42}O_2$. Berechnet: C = 81,95 % H = 10,24 %.
 Gefunden: C = 81,68 % H = 10,44 %.
 C = 82,01 % H = 10,56 %.

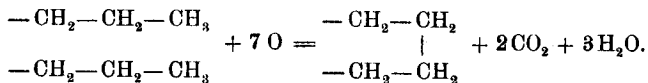
Die Elementaranalyse der Säure ergab:

19,610 mg Substanz gaben 50,990 mg CO_2 und 15,365 mg H_2O .

14,280 mg Substanz gaben 37,210 mg CO_2 und 11,395 mg H_2O .

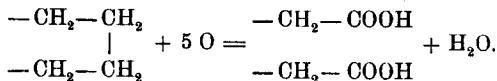
$C_{28}H_{40}O_6$. Berechnet: C = 71,19 % H = 8,47 %.
 Gefunden: C = 70,91 % H = 8,72 %.
 C = 71,06 % H = 8,86 %.

Der Neutralkörper, der in überwiegender Menge erhalten wurde und um C_3H_6 kleiner ist als das Betulin, kann aus diesem durch Abtrennung zweier $-CH_3$ -Gruppen und gleichzeitigem Ringschluß entstanden gedacht werden. Etwa nach der Gleichung:



Dafür spricht das Vorhandensein von Kohlensäure in der Schmelze des 2. Versuches.

Die Säure läßt sich vom Neutralkörper ableiten durch oxydative Aufspaltung der Kohlenstoffkette nach der Gleichung¹:



¹ Als Arbeitshypothese gedacht.

2. Versuch.

3,0 g des bei der 2. Sulfurierung von Betulin erhaltenen schwefelhaltigen Produktes wurden mit 20 g Ätzkali, 4 ccm Wasser und 3,0 g Bleisuperoxyd im Nickeltiegel auf 220—230° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat ist wasserklar und gibt auf Säurezusatz keine Ausscheidung, wohl aber Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, welche letzteres aus dem Betulin stammen muß. Im Rückstand findet sich der gleiche gelbbraune Neutralkörper wie im 1. Versuch. Er konnte mit Äther extrahiert werden und daraus als reine hellgelbe Substanz mit $Fp. = 90-93^{\circ}$ erhalten werden. Die Substanz ist unlöslich in Natronlauge und Salzsäure und reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit ammoniakalischem Silbernitrat. Es handelt sich also um einen Neutralkörper, dessen beide Sauerstoffatome wohl die gleiche Stellung wie im Betulin einnehmen. In diesem Versuch konnte trotz der oxydativen Wirkung des Bleisuperoxyds keine Säure erhalten werden.

11. Kalischmelze von Brombetulin.

2,0 g Brombetulin B (Hexabrombetulin) der 3. Bromierung mit 52,17% Brom wurden in eine Schmelze von 17,0 g Ätzkali und 3 ccm Wasser im Nickeltiegel eingetragen und während einer Stunde bei 300° gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser verdünnt und filtriert. Das wasserklare Filtrat gibt auf Säurezusatz keine Ausscheidung. Der dunkelbraune Rückstand ist unlöslich in Natronlauge, Salzsäure, Petroläther, Xylol, Amylalkohol und Amylacetat, wenig löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Äthylacetat, leichter löslich in Pyridin, Chloroform und Tetralin.

Der ganze Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei kleine Mengen mit gelbroter Farbe in Lösung gehen. Hierauf wurde der Rückstand mit Chloroform ausgekocht, wobei größere Mengen mit dunkel braunroter Farbe in Lösung gehen. Der verbliebene Rückstand ist auch in Pyridin und Eisessig nicht mehr

löslich und muß also aus einem hochpolymeren oder hochkondensierten Produkt bestehen.

Der Chloroformextrakt wurde eingeengt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Er stellt ein halogenfreies, braunes, amorphes Pulver dar und beträgt ca. 0,2 g.

Die Elementaranalyse der mit Chloroform extrahierten Substanz ergab:

19,810 mg Substanz gaben 37,105 mg CO_2 und 8,700 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18}$. Berechnet: C = 51,22 % H = 4,88 %.

Gefunden: C = 51,08 % H = 4,88 %.

Die Bildung dieses sauerstoffreichen Körpers $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18}$ aus dem Hexabrombetulin mit Hilfe der Kalischmelze kann nach folgendem Schema vor sich gegangen sein:

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Br}_6$ Hexabrombetulin.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2(\text{OH})_6$ Ersatz des Halogen durch Hydroxyl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_8$ Durch Austritt von C_2H_6 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18}$ Durch Austritt von 10 Wasserstoffatomen und Eintritt von 10 Sauerstoffatomen unter Bildung von 5 Doppelbindungen.

Ein derartig hydroxylreicher Körper besitzt eine sehr große Neigung zu Polymerisation und Kondensation, weshalb auch die Hauptmenge als unlöslicher, verharzter Rückstand erhalten wurde.

12. Ergebnisse.

1. Getrocknete Birkenrinde besteht zu zirka ein Viertel des Gewichtes aus Betulin, und die für die Birkenrinde charakteristische weiße Substanz besteht nur aus Betulin.
2. Betulin kristallisiert aus Alkohol in feinen verfilzbaren Nadelbüscheln, die 1 Mol Kristallalkohol enthalten, welcher schon bei $80-85^\circ$ langsam entweicht.
3. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Anzahl von Derivaten betrachten wir die Betulinformel $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ von O. Dischendorfer und K. A. Vesterberg als zutreffend.

4. Bei der Bromierung in alkoholischer Lösung konnte ein kristallines Tribrombetulin $C_{30}H_{45}O_2Br_3$ erhalten werden, das bei $155-160^\circ$ unter Schwarzwerden schmilzt.
5. Bei der Bromierung in Benzollösung konnte neben Gemischen von Tetra- und Pentabromderivaten ein kristallines Hexabrombetulin $C_{30}H_{42}O_2Br_6$ isoliert werden.
6. Bei der Reduktion von Tribrombetulin in Alkohol mit Natrium wurde ein Dioxymonobrombetulin $C_{30}H_{47}O_4Br$ erhalten, das bei $173-175^\circ$ schmilzt.
7. Bei der Reduktion eines Gemisches von Tetra- und Pentabrombetulin in Alkohol mit Aluminiumamalgam wurde das Monobrombetulin $C_{30}H_{47}O_2Br$ erhalten.
8. Durch Methylierung von Hexabrombetulin entsteht Tetra-bromdimethoxybetulin $C_{30}H_{42}O_2Br_4(OCH_3)_2$.
9. Durch Nitrierung entsteht ein kristallines Dinitrobetulin $C_{30}H_{46}O_2(NO_2)_2$ aus Betulin mit dem Schmelzpunkt $209-211^\circ$.
10. Durch konz. Schwefelsäure entsteht aus Betulin ein schwefelhaltiges Produkt, das bei $88-90^\circ$ schmilzt.
11. Aus der Kalischmelze von sulfuriertem Betulin resultiert ein Neutralkörper der Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_2$ mit $Fp. = 90^\circ$ bis 93° . Daneben werden geringe Mengen einer Säure $C_{28}H_{40}O_6$ mit $Fp. = 190-191^\circ$ erhalten, die wahrscheinlich mit der Betulinsäure von Hausmann mit $Fp. = 195^\circ$ identisch ist.
12. Aus der Kalischmelze von Hexabrombetulin resultiert mit kleiner Ausbeute ein sauerstoffreicher Neutralkörper der Zusammensetzung $C_{28}H_{32}O_{18}$.
13. Aus den Ergebnissen von 6., 8., 9. ergibt sich, daß zwei Wasserstoffatome im Betulin speziell reaktionsfähig sind.
14. An Hand der Ergebnisse von 11. und 12. stellen wir fest, daß zwei $-CH_3$ -Gruppen im Betulin relativ leicht abspaltbar sind.
15. Aus der Elementarzusammensetzung, sowie aus der leichten Bromierbarkeit durch Substitution in der Kälte und der Bildung

eines Sulfurierungsproduktes ist dem Betulin wenigstens eine teilweise aromatische Struktur zuzuschreiben.

Trotzdem einige Analysenzahlen nicht gut mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen, sind die erhaltenen Ergebnisse doch soweit versprechend, daß wir uns die weitere Untersuchung, die wir nun mit größeren Mengen begonnen haben, vorbehalten möchten.

Lebenslauf.

Ich wurde am 7. März 1899 als Sohn des Carl Müller, Fabrikant, in Chur (Graubünden) geboren.

Meine Bürgerorte sind Stadt Schaffhausen und Chur.

Von meinem 7. Altersjahre an besuchte ich während 6 Jahren die städtische Primarschule in Chur.

Im September 1912 machte ich die Aufnahmeprüfung an der Kantonsschule in Chur und erhielt im Juli 1918 das Zeugnis der Reife der Technischen Abteilung daselbst.

Im Oktober 1918 trat ich in das I. Semester der Chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und legte im Mai 1920 und Mai 1921 die 1. resp. 2. Vordiplomprüfung ab.

Während des Sommersemesters 1921 war ich beurlaubt.

Im April 1923 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Vom Oktober 1923 bis Juli 1925 war ich als Zuhörer an der Agrikulturchemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule bei Prof. Dr. E. Winterstein eingeschrieben, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ausgeführt wurde.

Oskar A. Müller.