

### 326. Peter Klason: Beitrag zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (V. 1)).

(Eingegangen am 13. Juli 1925.)

Nach der von mir früher gemachten Annahme ist das Lignin des Nadelholzes ein polymerer Coniferylaldehyd. Wie die Abfall-Lauge der Sulfitcellulose-Fabriken damals war, hatte das  $\beta$ -Naphthylamin-Salz der Lignosulfonsäure die Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_6 + H_2SO_4 + C_{10}H_9N - H_2O$  mit einem berechneten Schwefel-Gehalt von 5.67%. Indessen scheinen die heutigen Abfall-Laugen oftmals einen wesentlich niedrigeren Gehalt an Schwefel zu haben; z. B. betrug der Schwefel-Gehalt in einigen von mir (vergl. Mittlg. IV) untersuchten Laugen nur 4.4 und 4.6%. Ich nahm dementsprechend an, daß die Säure dieser Salze die Formel  $3 C_{20}H_{20}O_6 + 2 H_2SO_3$  hätte. Der Sachverhalt tritt jedoch viel klarer hervor, wenn man die Formel halbiert und den Coniferylaldehyd als Einheit benutzt. Die Formel der Säure wird dann  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3$  und diejenige des in salzsaurer Lösung gefällten Naphthylamin-Salzes  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3 + C_{10}H_9N - H_2O$  mit einem berechneten Schwefel-Gehalt von 4.32%. In nahezu neutraler Lösung gefällt, ist dagegen die Zusammensetzung des Salzes  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3 + 2 C_{10}H_9N - H_2O$  mit einem berechneten Gehalt von 3.96% S. Ich zeigte zugleich, daß die von Dorée und Hall<sup>2)</sup> dargestellte Lignosulfonsäure ebenfalls die Zusammensetzung  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3$  hat. Hägglund<sup>3)</sup> hat die Versuche von Dorée und Hall nachgearbeitet. Sein Naphthylamin-Salz gab 4.7% S, 4.3% N. Die Reaktion ist demnach noch etwas weiter gegangen. Indessen ist es nicht leicht, beim Sulfitkochen in kleinem Maßstabe mit einem starken Überschuß von  $SO_2$  das Kochen so zu führen, daß die entstehende Sulfonsäure gerade bei der Zusammensetzung  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3$  stehen bleibt.

Um zu erfahren, welche Mindestmenge  $SO_2$  sich in einer Lignosulfonsäure vorfinden kann, habe ich folgenden Versuch angestellt:

Sehr feines Holzpulver, 43 g, wurde zunächst mit Petroläther und danach mit Methylalkohol extrahiert. Kochung mit nahezu gesättigter Schwefelsäure bei etwa 55° während 8 Tagen. Das erhaltene  $\beta$ -Naphthylamin-Salz wog 1.5 g und war von schön gelber Farbe.



Gef. „ 64.11, „ 4.41, „ 2.00.

Es scheint daher, daß man nicht niedriger kommen kann als 1 Mol:  $SO_2$  auf 3 Mol.  $C_{10}H_{10}O_3$ .

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß die Säure  $3 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3$ , die bei der Sulfit-Kochung zuerst entsteht, dann auch die Hauptmenge der Sulfonsäuren der Abfall-Lauge ausmacht.

Immerhin enthält eine Lauge, in welcher in der Hauptsache diese normale Säure vorhanden ist, auch noch Säuren mit mehr  $SO_2$ . So war die Zusammensetzung der ersten Fraktion in einem gegebenen Fall 62.99% C, 4.36% S, während die letzte Fraktion 63.01% C, 5.33% S zeigte.

Es mag bemerkt werden, daß die Lignosulfonsäuren nicht mit Kohlenhydraten kombiniert sind. Um dies zu zeigen, wurden die Naphthylamin-Salze erst durch Kalilauge in die Kaliumsalze übergeführt. Nach dem Ex-

<sup>1)</sup> IV : B. 58, 375 [1925].

<sup>2)</sup> Cellulose-Chemie 5, 71.

<sup>3)</sup> Cellulose-Chemie 6, 29.

trahieren des hierbei freigemachten Naphthylamins mit Äther und 5-stdg. Invertierung der Lösung mit Salzsäure im Wasserbad konnte mit Fehling'scher Lösung keine Spur von  $\text{Cu}_2\text{O}$  erhalten werden. Auch Fuchs<sup>4)</sup> hat in seiner Lignosulfonsäure kein Kohlenhydrat nachweisen können.

Wie ich in Mittlg. IV zeigte, konnte der Schwefel-Gehalt des Naphthylamin-Salzes bis 5.7% erhöht werden durch Zuführen von  $\text{SO}_2$  zur Abfall-Lauge und darauf folgende zweitägige Kochung bei  $100^\circ$ . Wurde nun wieder  $\text{SO}_2$  in diese Säure bis nahe zur Sättigung eingeleitet und nochmals 5 Tage bei  $100^\circ$  gekocht, so stieg der Schwefel-Gehalt des Naphthylamin-Salzes bis auf 7.8%.

Wurde die Lauge, nachdem sie mit  $\text{SO}_2$  gesättigt war, erst 2 Tage auf  $100^\circ$  erhitzt, darauf wieder mit  $\text{SO}_2$  gesättigt und darnach 12 Std. bei  $120^\circ$  gekocht, so war der Schwefel-Gehalt des in salzsaurer Lösung gefällten Naphthylamin-Salzes 8.34%. Es scheint hier eine Sulfonsäure des einfachen Coniferylaldehyds vorzuliegen, deren Naphthylamin-Salz die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  haben muß.

Ber. C 62.34, H 4.93, S 8.31, N 3.64. Gef. C 62.11, H 5.30, S 8.34, N 3.50.

Daß es wirklich der einfache Coniferylaldehyd ist, der sich an der Bildung dieses Salzes beteiligt, dürfte daraus hervorgehen, daß bei Fällung des  $\beta$ -Naphthylamin-Salzes in nahezu neutraler Lösung ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$  erhalten wird.

Ber. C 68.18, H 5.30, S 6.06, N 5.30. Gef. C 67.65, H 5.60, S 6.26, N 5.17.

Das Salz ist somit gleichzeitig ein Anil und ein Ammoniumsalz.

Beim Erhitzen bis auf  $120^\circ$  dunkelt die Lauge erheblich nach. Es ist daher vorteilhaft, das zunächst erhaltene Naphthylamin-Salz in das Kaliumsalz überzuführen, das Naphthylamin mit Äther zu extrahieren und dann ein zweites Mal mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid zu fällen.

Auch Hägglund<sup>5)</sup> gibt beiläufig an, er habe gefunden, daß die Lignin-Molekel wenigstens 2 Mol.  $\text{SO}_2$  fest zu binden vermag.

Die Zusammensetzung des aus salzsaurer Lösung gefällten Naphthylamin-Salzes ist, wie schon angegeben,  $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Es ist von mir als ein inneres Ammoniumsalz aufgefaßt worden.

Wird eine Abfall-Lauge, welche die Säure von der Formel  $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$  enthält, benutzt, so gewinnt man beim Fällern mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid in nahezu neutraler Lösung ein Salz von der Zusammensetzung  $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 67.87, H 5.43, S 3.62, N 3.17. Gef. C 66.02, H 5.72, S 3.70, N 2.95.

Dieses Salz hat eine schön rote Farbe, das innere Salz dagegen ist gelb.

Was nun das dem inneren  $\beta$ -Naphthylamin-Salz entsprechende  $\alpha$ -Naphthylamin-Salz anbelangt, so habe ich früher angenommen, daß es ein normales Salz sei. Wenn die in Rede stehende Säure in nahezu neutraler Lösung mit  $\alpha$ -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt wird, so erhält man eine ebenfalls rote, wenn auch viel lichtere Fällung. Der Stickstoff-Gehalt war 2.46%. Es lag demnach ein Gemisch der beiden Salze vor.  $\alpha$ -Naphthylamin kuppelt somit zwar auch mit der Aldehydgruppe, aber doch nicht so leicht. Umgekehrt wird es vollständiger durch Alkalien entfernt, wie ich früher gezeigt habe.

<sup>4)</sup> M. 41, 217 [1920].

<sup>5)</sup> Papperstidskrift f. Finland 1924, Nr. 23.

Ich hatte seinerzeit angenommen, daß die Coniferylaldehyd-Moleküle in der Lignosulfonsäure durch eine Art Aldol-Reaktion miteinander verbunden seien. Nachdem nunmehr aber gezeigt worden ist, daß die Lignosulfonsäure verhältnismäßig leicht bis zur Coniferylaldehyd-sulfonsäure aufgespalten werden kann, besitzt diese Annahme nur noch wenig Wahrscheinlichkeit. Um weiter zu kommen, war es daher nötig, das Verhalten des  $\beta$ -Naphthylamin-Salzes zum Paraldehyd zu untersuchen, womöglich einen dem Paraldehyd entsprechenden Zimt-paraldehyd darzustellen und sein Verhalten zur schwefligen Säure kennen zu lernen.

#### Paraldehyd und $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid.

Man verfährt hierbei zweckmäßig in folgender Weise: Zu einer lauwarmen, nicht zu verdünnten Lösung von 8 g  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid werden 5 ccm Paraldehyd hinzugesetzt. Beim Schütteln der zuerst mißfarbigen Lösung setzt sich in sehr geringer Menge eine teerartige Substanz an der Gefäßwand ab. Nach kurzer Zeit führt man den Inhalt in eine verschließbare Flasche über und läßt das Ganze einige Tage stehen. Allmählich fällt dann eine gelbbraune, krystallinische Masse zu Boden. Diese wird abgesaugt, gewaschen, erst bei gewöhnlicher Temperatur und darauf bei 120° völlig getrocknet; sie hat folgende Zusammensetzung:  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHO}]_3 + 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - 2\text{H}_2\text{O}$  mit einem berechneten Gehalt von 81.67% C, 6.80% H, 7.33% N. Es wurden in verschiedenen Präparaten gefunden: 79.2—80.7% C, 6.7—6.8% H, 7.1% N. Hierzu mag bemerkt werden daß die N-Bestimmung nach Kjeldahl viel geringere Mengen Stickstoff gibt, etwa 4.2%. Schmp. 135°.

Wenn die Mischung von Paraldehyd und Naphthylamin-Salz erwärmt wird, nimmt die Reaktion teilweise eine andere Richtung. Es wurde eine dunkel rotbraune, teerartige Substanz gebildet. Analoge dieser Verbindung findet man bei den Aldehyd-Derivaten des Anilins<sup>6)</sup>.

Metlaldehyd ist auch in der Wärme viel beständiger gegen das Naphthylamin-Salz. Man kann daher die Kondensationsprodukte zwischen den polymeren Aldehyden und Naphthylamin als Derivate des Paraldehyds ansehen.

#### Zimt-paraldehyd.

Der synthetisch dargestellte Zimtaldehyd, das sog. Cinnamalum, enthält, besonders wenn er alt ist, auch polymere Verbindungen dieses Aldehyds. Man kann sie in folgender Weise isolieren: Der käufliche Aldehyd wird mit gesättigter schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Der Zimtaldehyd wird dabei allmählich gelöst und in Zimtaldehyd-sulfonsäure übergeführt. Die polymeren Verbindungen lösen sich dabei wenig. Wenn diese, in Methylalkohol gelöst, mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid gekuppelt werden, so erhält man Produkte, die auf ein Gemisch von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CHO}]_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CHO}$  hindeuten. Um den monomeren Aldehyd zu entfernen, werden die polymeren Verbindungen in der Wärme mit einer nahezu gesättigten schwefligsauren Lösung im verschlossenen Gefäß geschüttelt, bis der größte Teil des Öles gelöst ist. Die überschüssige schweflige Säure wird verdunstet und die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach starkem Einengen der Lösung wird mit Alkohol gefällt. Man setzt dabei zweckmäßig etwas Äther zu, um die Fällung so vollständig wie möglich zu machen. Die Mutterlauge

<sup>6)</sup> Literatur: Lehrbuch der Organ. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson.

enthält nun das Bariumsalz der Zimt-paraldehyd-sulfonsäure, in welchem schweflige Säure sowohl fest wie lose gebunden vorhanden ist. Sie trocknet zu einer durchscheinenden Masse ein, die wenig zur Analyse geeignet ist.

Wird nun das Salz in Wasser gelöst und die zur Absättigung des Bariums und der locker gebundenen schwefligen Säure nötige Menge *n*-KOH zugesetzt, so enthält das Filtrat nur fest gebundenes SO<sub>2</sub>. Es wird mit Salzsäure stark sauer gemacht und mit einer warmen Lösung von β-Naphthylamin-Hydrochlorid versetzt. Hierbei fällt ein schöner, gelber, anscheinend krystallinischer Körper aus. Er hat die Zusammensetzung [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CHO]<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N - H<sub>2</sub>O. Zur Analyse wird er erst völlig lufttrocken gemacht und darauf bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt. Schmp. unscharf 160°.

Ber. C 73.63, H 5.47, S 5.31. Gef. C 74.12, H 5.52, S 5.61.

Wird das Bariumsalz zusammen mit einer nahezu gesättigten Schwefligsäure-Lösung einige Stunden auf 110—115° erhitzt und dann wieder die erwähnte Naphthylamin-Verbindung dargestellt, so enthält diese dieselbe Menge Schwefel. Der Zimt-paraldehyd vermag somit nicht mehr als 1 Mol. SO<sub>2</sub> fest zu binden. Läßt man dagegen das Erhitzen auf 130—135° 24 Stdn. dauern, so spaltet sich der Paraldehyd in seine Komponenten. Eine nicht unbedeutende Menge der schwefligen Säure wird dabei in Schwefelsäure und Schwefel zersetzt. Nachdem man die Schwefelsäure durch Bariumchlorid entfernt hat, erhält man mit β-Naphthylamin-Hydrochlorid das von mir schon früher erwähnte innere Naphthylamin-Salz, das Hägglund<sup>7)</sup> vor kurzem näher studiert hat. Eine Schwefel-Bestimmung gab 8.75 % (ber. 9.44 %). Das Salz enthielt daher noch etwa 10 % Paraldehyd-Verbindung. Schmp. 193 bis 197°. Hägglund gibt für die reine Verbindung 198—199° an.

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß die α-Lignosulfonsäure Zug für Zug genau dem Zimt-paraldehyd entspricht, und daß dementsprechend vorläufig das α-Lignin als Coniferylparaldehyd anzusehen ist.

<sup>7)</sup> loc. cit.