

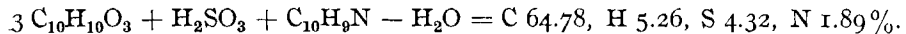
Nach dem Lösen	α_D^{19}	$[\alpha]_D^{19}$	Nach dem Lösen	α_D^{19}	$[\alpha]_D^{19}$
3 Min.	+ 2.67 ⁰	+ 58.34 ⁰	7 Stdn.	+ 1.20 ⁰	+ 26.14 ⁰
12 „	+ 2.57 ⁰	+ 56.06 ⁰	18 „	+ 1.11 ⁰	+ 24.25 ⁰
62 „	+ 2.22 ⁰	+ 48.49 ⁰	24 „	+ 1.09 ⁰	+ 23.86 ⁰
102 „	+ 1.98 ⁰	+ 43.19 ⁰	3 Tage	+ 1.04 ⁰	+ 22.73 ⁰
162 „	+ 1.63 ⁰	+ 35.61 ⁰	5 „	+ 0.94 ⁰	+ 20.46 ⁰
5 Stdn.	+ 1.27 ⁰	+ 27.65 ⁰	7 „	+ 0.92 ⁰	+ 20.07 ⁰

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. F. Ehrlich auch an dieser Stelle für das Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegengebracht hat, sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

25. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, VI.: Über die Identität von α -Lignin-hydrosulfonsäure und Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure.

(Eingegangen am 8. Dezember 1927.)

In Mitteilung V¹⁾ habe ich das Resultat der analytischen Untersuchung der Abfall-Lauge, die durch das Herauslösen des Lignins aus dem Holz bei der Sulfit-Kochung entsteht, näher angegeben. Die α -Lignin-hydrosulfonsäure, welche das Hauptprodukt der Reaktion ist, wäre demnach als eine Sulfonsäure des Coniferyl-paraldehyds anzusehen. Die erste Fraktion, die bei der Fällung der Abfall-Lauge mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid entsteht, dürfte im allgemeinen einen Schwefel-Gehalt von 4.5% haben, was mit folgender Formel übereinstimmt:



Die erste Naphthylamin-Fraktion von einer diesjährigen Abfall-Lauge zeigt C 65.10, H 5.35, S 4.31%.

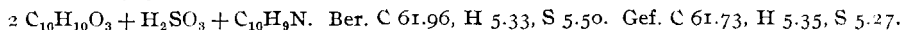
Es mag bemerkt werden, daß diese Naphthylamin-Salze, über P_2O_5 getrocknet, beim Erhitzen auf 130⁰ etwa 5% Wasser verlieren. Sie sind jedoch bei dieser Temperatur kaum ganz beständig, weshalb es richtiger ist, sie über P_2O_5 völlig getrocknet zu analysieren und eine besondere Wasser-Bestimmung zu machen. Es ist auch zweckmäßig, das Salz vor der Analyse in der Weise zu reinigen, daß das Naphthylamin-Salz in Alkali gelöst wird, worauf dann das Naphthylamin und evtl. Verunreinigungen mit Äther extrahiert werden. Nach dem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure wird das Naphthylamin-Salz wieder gefällt.

Bei der Sulfit-Kochung wird diese Coniferyl-paraldehyd-hydrosulfonsäure in größerem oder geringerem Grade bis zu einer Hydrosulfonsäure des einfachen Coniferylaldehyds selbst aufgespalten.

Die letzte Fraktion bei der Fällung der erwähnten Abfall-Lauge mit Naphthylamin-Hydrochlorid wurde durch Lösen in Alkali gereinigt. Das freigemachte Naphthylamin und die besonders in den Nachprodukten vor-

¹⁾ B. 58, 1761 [1925].

kommenden Verunreinigungen, die wahrscheinlich von dem Harz- und Fett-Gehalt des Holzes stammen, wurden mit Äther extrahiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und dem Entfernen der Schwefelsäure mit Chlorbarium wurde das Naphthylamin-Salz mit Naphthylamin-Hydrochlorid regeneriert. Über P_2O_5 getrocknet, hat es die Zusammensetzung nach der Formel:



In älterer Abfall-Lauge war die Hauptfraktion nach dieser Formel zusammengesetzt²⁾. Ob man hier eine selbständige Säure vor sich hat oder ein Gemisch von den Säuren des Paraldehyds und des einfachen Aldehyds, habe ich nicht näher untersucht. Dasselbe Salz wurde erhalten durch Überführen von Fraktion I in das Kaliumsalz, Sättigen der Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure und Erhitzen während 12 Stdn. im Dampfschrank. Das Naphthylamin-Salz enthielt nun 5.35% S. Wurde das Erhitzen während 3 Stdn. auf 130° gesteigert, so war der Schwefel-Gehalt des Naphthylamin-Salzes 5.90%. Wie ich früher erwähnt habe, muß das Erhitzen längere Zeit andauern, wenn man die einfache Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure haben will. Diese Säure findet sich daher nicht oder nur in sehr untergeordneten Mengen in den gewöhnlichen Abfall-Laugen.

Die α -Sulfonsäuren der Abfall-Laugen habe ich mit einem gemeinsamen Namen α -Lignosulfonsäuren bezeichnet.

Das α -Lignin wäre somit ein substituiertes Acrolein R.CH:CH. CHO, d. i. derselbe Komplex, der sich auch im Zimtaldehyd vorfindet. Die chemischen Eigenschaften der Zimtaldehyd-hydrosulfonsäure, Zimt-paraldehyd-hydrosulfonsäure und der α -Lignosulfonsäuren entsprechen einander in der Tat Zug für Zug³⁾.

Um nunmehr diese Auffassung womöglich definitiv zu fixieren, war es nötig, die Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure selbst synthetisch darzustellen.

Vanillin und Coniferylaldehyd (Ferulaaldehyd) unterscheiden sich darin, daß die an dem Kern haftende Aldehydgruppe des Vanillins bei dem Coniferylaldehyd durch eine Acroleingruppe ersetzt ist. Die letztere Verbindung dürfte man daher wahrscheinlich aus der ersteren mittels der gewöhnlichen Aldol-Reaktion herstellen können. Meine dahin zielenden Versuche⁴⁾ verliefen aber ebenso negativ, wie diejenigen, die F. Tiemann⁵⁾ schon 1885 angestellt hat. Es war nun von Interesse, diese Versuche unter zweckmäßigeren Bedingungen zu wiederholen.

Darstellung: 50 g Vanillin wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst. In diese Lösung von etwa 300 ccm mit einer Alkalität von $\frac{1}{100}$ -n. wurden 15 g Acetaldehyd-Gas eingeleitet. Die Lösung wurde nun im geschlossenen Gefäß etwa 3 Tage bei 30–40° gehalten. Dann wurde die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt, worauf ein Öl ausfiel, das bald fest wurde. Es wog etwa 45 g und bestand in der Hauptsache aus Vanillin. Es wurde in einer Flasche mit Patentverschluß mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Im Anfange wurde dabei geschüttelt. Der größte Teil des Vanillins war nicht gelöst. Die Lösung wurde nun im Vakuum konzentriert, wobei die größte Menge des in der Lösung vorhandenen Vanillins auskristallisierte. Was übrig blieb, wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol entfernt. Nachdem nun die vorhandene kleine Menge Schwefelsäure durch Chlorbarium entfernt und die Lösung durch Verdunsten auf ein kleines Volumen gebracht war,

²⁾ II. Mitt., B. 55, 448 [1922].

³⁾ B. 58, 1761 [1925].

⁴⁾ B. 56, 300 [1923].

⁵⁾ B. 18, 3487 [1885].

konnte durch Zusatz einer warmen Lösung von β -Naphthylamin-Hydrochlorid ein gelbes Salz gefällt werden, das dieselben Eigenschaften hatte, wie das Naphthylamin-Salz der α -Lignosulfonsäure. Eine Mikro-Schwefelbestimmung, die ich Dr. R. Vesterberg verdanke, gab 6.2 und 6.3 % S. Es wurden von dem Salz etwa 25 mg in reiner Form erhalten. Von dem Vanillin waren 0.04 % in die Coniferyl-hydrosulfonsäure übergeführt.

Auch wenn die Ausbeute vielleicht noch etwas erhöht werden könnte, wird sie doch immer sehr gering bleiben, so daß es mir völlig aussichtslos zu sein schien, die Synthese des Coniferylaldehyds selbst in dieser Weise auszuführen. Inzwischen scheint es aber doch C. Hoffmeister⁶⁾ gelungen zu sein, diese Synthese unter Benutzung eines etwas abgeänderten Verfahrens von Miller-Kinkelin durchzuführen. Andererseits ist es auch H. Pauly und K. Wäscher⁷⁾ unter Benutzung eines Umweges gelungen, die Ausbeute so wesentlich zu erhöhen, daß diese Synthese praktisch möglich geworden ist, wieweil die Methode mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden bleibt und die Ausbeute auch in diesem Falle noch recht niedrig liegt.

Pauly und Wäscher schreiben: „P. Höring und Baum⁸⁾ haben dargetan, daß die durch Umsetzung von Natrium-phenolaten mit Chloralkyläthern erhaltlichen [Alkoxy-methyl]-phenyl-äther $\text{Alk. O. CH}_2. \text{O. Ar}$ sich recht leicht wieder zerlegen lassen in Alkohole, Formaldehyd und Phenole. Wir haben uns davon überzeugt, daß sie in der Tat sich vortrefflich eignen, ein schädliches Phenol-Hydroxyd vorübergehend zuzudecken. Die Äther sind ähnlich den ihnen konstitutionell vergleichbaren glucosidischen Verbindungen recht beständig gegen Alkalien, aber hochempfindlich gegen Säuren.

Der Gang von Paulys Synthese des Coniferylaldehyds war somit der folgende: Vanillin-natrium wurde mittels des Chlor-dimethyläthers in Vanillin-[methoxy-methyl]-äther umgewandelt, aus welchem sich durch Kondensation mit Acetaldehyd in alkalischer Lösung dann der Coniferylaldehyd-[methoxy-methyl]-äther, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2\text{O. CH}_2. \text{O})\text{C}_6\text{H}_3. \text{CH: CH. CHO}$, erhalten ließ. Letzterer schließlich wurde durch Einwirkung von sehr verdünnten Säuren in Coniferylaldehyd, Methylalkohol und Formaldehyd gespalten.

Die erheblichen Schwierigkeiten dieser Synthese liegen wesentlich in der Empfindlichkeit des Acrolein-Komplexes im Coniferylaldehyd, die fast ebenso groß ist, wie die des entsprechenden Komplexes im Coniferylalkohol. Anfangs folgte ich genau Paulys Angaben⁹⁾. Das Resultat war aber wenig befriedigend; da es für meine Zwecke jedoch nicht nötig war, den Coniferylaldehyd selbst darzustellen, habe ich die Abspaltung der Methoxy-methyl-Gruppe gleich in derselben Operation vorgenommen, wobei schweflige Säure an den Aldehyd gebunden wird. Dadurch wird die Synthese sehr vereinfacht. An Stelle von metallischem Natrium habe ich bei der Darstellung des Vanillin-natriums eine konz. methylalkoholische Natriumhydroxyd-Lösung von bekanntem Gehalt verwendet. Pauly hat die Einwirkung von Chlor-dimethyläther auf Vanillin-natrium gemäß den Angaben von Höring und Baum anfangs unter starker Kühlung vorgenommen. Da der Angriff der Halogenverbindung aber in Wirklichkeit recht träge und sogar bei gewöhnlicher Temperatur nur unter kaum merkbarer Wärme-Entwicklung vor sich geht, kann man ruhig ohne äußere Kühlung die ganze Menge des Chlor-dimethyläthers auf einmal zusetzen. Pauly hat die Kondensation mit Acetaldehyd bei 70° vorgenommen „unter Vermeidung einer Überschreitung dieser Temperatur selbst um wenige Grade“. Ich habe diese Operation bei 40°, auch wohl bei 30–35°, durchgeführt und wie folgt gearbeitet:

⁶⁾ B. 60, 2062 [1927].

⁷⁾ B. 56, 603 [1923].

⁸⁾ C. 1909, I 1680.

⁹⁾ In der Abhandlung steht an verschiedenen Stellen eine 0.6-proz. Aldehyd-Lösung; es soll jedoch wahrscheinlich „6-proz.“ heißen.

Darstellung: 50 g Vanillin wurden mit der berechneten Menge konz. methylalkoholischer Natriumhydroxyd-Lösung versetzt und 150 ccm Toluol hinzugegeben. Man rührt gut um und läßt dann ein paar Stunden stehen. Die Masse wird hiernach abgesaugt, wobei etwa 2.5 g Vanillin in das Filtrat gehen. Das Vanillin-natrium wird mit Äther gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das Salz bei 100° getrocknet. Es wird dann pulverisiert, fein gesiebt und schließlich abermals bei 100° getrocknet. Die Natriumverbindung wird hierauf, zusammen mit 200 ccm möglichst trockenem Toluol, in einen verschließbaren Glaskolben gegeben und die berechnete Menge Chlor-dimethyläther hinzugefügt. Der Kolben wird unter zeitweisem Umschütteln ein paar Tage auf etwa 60° erhitzt. Das hiernach durch Wasser abgeschiedene Öl wurde klar filtriert. Es enthielt noch etwa 15% unverändertes Vanillin. Zum Schluß wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Verbindung bildet ein schwach gelbes Öl, das bisweilen leicht krystallisiert.

Für die Kondensation mit Acetaldehyd wurde ein Gemisch von je 200 ccm Wasser und Methylalkohol verwendet. In dasselbe wurden 15 g Aldehydgas eingeleitet und das oben erhaltene Öl zugesetzt. Dann wurde so viel Kaliumhydroxyd zugegeben, bis das Ganze etwa $\frac{1}{100}$ -n. war. Wenn das Öl in der Flüssigkeit nicht völlig gelöst ist, wird Methylalkohol zugesetzt, bis dies der Fall ist. Die Lösung wird nun im verschließbaren Gefäß 4 Tage auf etwa 40° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war die Lösung noch deutlich alkalisch und hatte eine nur wenig dunklere Farbe. Das Reaktionsprodukt wurde direkt aus der Lösung mit Benzol extrahiert, das nachher im Vakuum wieder abdestilliert wurde.

Die Abspaltung der Methoxy-methyl-Gruppe wurde von Pauly durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure, welche 0.3% Schwefelsäure enthielt, vorgenommen. Da es überflüssig erschien, erst den Aldehyd darzustellen, lag es nahe, die Spaltung mit schwefliger Säure gleichzeitig mit der Addition dieser Säure vorzunehmen. Die Erfahrung lehrte, daß dieses Verfahren keine Schwierigkeiten macht. Es war daher nur nötig, so vorzugehen, daß das nicht in Reaktion getretene Vanillin vollständig von der gebildeten Hydrosulfonsäure getrennt wurde. Dies ließ sich wie folgt erreichen: Es wurden in 3 Flaschen mit Patentverschluß je 150 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure dargestellt. Auf diese wurde das frisch dargestellte [Methoxy-methyl]-vanillin verteilt. Die Flaschen wurden nun in Wasser von etwa 50° gestellt und 2 Stdn. stark geschüttelt. Hiernach wurden die Flaschen in einen Dampfschrank gebracht und etwa 12 Stdn. erhitzt. Was hierbei ungelöst blieb, war in der Hauptsache Vanillin. Hierauf wurde im Vakuum konzentriert, bis die Lösung frei von schwefliger Säure war. Das in der Lösung zurückgebliebene Vanillin wurde durch wiederholte Extraktion mit Äther oder noch besser mit Benzol entfernt. Die Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure, die nun in der Lösung vorhanden war, konnte mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt werden, nachdem die etwa vorhandene kleine Menge Schwefelsäure mit Chlorbarium entfernt war. Die Lösung wird beim Zusatz des Naphthylamin-Salzes gelb, und in der warmen Lösung fällt dann fast sogleich das Naphthylamin-Salz als ein gelbbraunes Pech aus, das beim Übergießen mit kaltem Wasser in ein sprödes, hartes Harz übergeht. Es ist noch mit etwas Aldehydharz verunreinigt. Die Verunreinigungen können durch wiederholte Extraktion mit Benzol

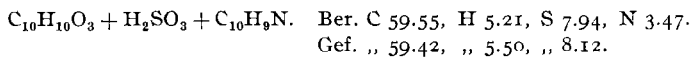
und einem Gemisch von Methylalkohol und Äther entfernt werden. Besser ist es aber, das Naphthylamin-Salz zunächst durch Kalilauge in das entsprechende Kaliumsalz überzuführen. Das dabei freigemachte Naphthylamin, sowie die Verunreinigungen können dann mit Benzol und mit Äther extrahiert werden. Schließlich wird nach dem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure das Naphthylamin-Salz der Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure wieder dargestellt.

Im äußeren Aussehen gleicht es vollständig dem Naphthylamin-Salz der α -Lignosulfonsäure. In feuchtem Zustande wird es lange vor 100° zu einem halbflüssigen Pech, das, mit kaltem Wasser übergossen, zu einem spröden Harz erhärtet. Völlig lufttrocken, schmilzt es erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung.

Es wurden etwa 7 g Naphthylamin-Salz erhalten, entsprechend 17% d. Th., also etwa dieselbe Menge, die Pauly angibt (17,7%). Die Ausbeute ist somit ziemlich niedrig, aber durch die Einführung des Methoxy-methyl-Komplexes ist sie doch wesentlich erhöht worden. Pauly hat eine besondere Theorie hierfür aufgestellt. Da die Aldol-Reaktionen zweifelsohne Reaktionen mit Gleichgewichtslage sind, scheint es mir, daß der Sachverhalt am einfachsten durch eine Verschiebung dieser Lage erklärt werden kann.

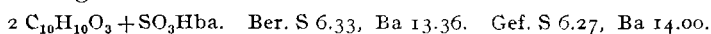
Wie schon erwähnt, ist die Hauptmenge der α -Lignosulfonsäure der Abfall-Lauge als eine Hydrosulfonsäure des Coniferyl-paraldehyds anzusehen. Nebenbei entstehen auch Sulfonsäuren von Spaltungsprodukten dieser Säure bis zur Hydrosulfonsäure des Coniferylaldehyds selbst. Umgekehrt verhält es sich bei der synthetischen Darstellung der Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure. Hier wird als Hauptprodukt Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure erhalten; nebenbei entstehen aber auch Sulfonsäuren des Coniferyl-paraldehyds.

Das β -Naphthylamin-Salz, das bei der beschriebenen Synthese als Hauptprodukt erhalten wurde, hat, über P_2P_5 getrocknet, folgende Zusammensetzung:



Die Mutterlauge gab ein Naphthylamin-Salz mit 5.20% S. Ein anderes Präparat gab S 6.13, N 2.31. Reste von früheren Darstellungsversuchen gaben ein Naphthylamin-Salz mit 6.06% Schwefel.

Die synthetischen Naphthylamin-Salze haben somit dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie diejenigen der α -Lignosulfonsäuren. Sie sind alle dadurch charakterisiert, daß sie in feuchtem Zustande weit unter 100° in ein halbflüssiges Pech übergehen, das sich beim Übergießen mit kaltem Wasser in ein sprödes Harz verwandelt. Völlig lufttrocken schmelzen sie erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Über P_2O_5 getrocknet, verlieren sie, auf 130° erhitzt, etwa 5% H_2O . Sie sind bei dieser Temperatur nicht völlig beständig. Mit Kalilauge gehen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Lösung unter Abscheidung von Naphthylamin und Bildung von Kaliumsalz. Mit Kali im Überschuß erhält man basische Salze, die mit Alkohol gefällt werden können (gef. S:K = 1:1.9). Läßt man Bariumhydroxyd-Lösung in der Kälte einwirken, so bekommt man leicht lösliche neutrale Bariumsalze. Ein solches, mit Alkohol gefällt, hatte die Zusammensetzung nach der Formel:



Läßt man aber Bariumhydroxyd im Überschuß und in der Wärme einwirken, so bilden sich unlösliche basische Bariumsalze, die mit Schwefelsäure nur schwierig die freie Lignosulfonsäure regenerieren.

Es scheint eine auffallende Analogie zwischen dem Lignin, den Polysacchariden und den Eiweißstoffen vorhanden zu sein. Sie können sämtlich mit Hilfe von Säuren bis zu ihren Grundbestandteilen abgebaut werden. Beim Lignin ist aber die schweflige Säure die einzige hierfür brauchbare Säure, weil sie sich mit dem Lignin verbindet, während andere Säuren das Lignin so stark verändern, daß eine solche Verbindung nicht mehr stattfinden kann.

Wie bekannt, kann der Acetaldehyd in den leicht spaltbaren Paraldehyd übergehen. Wie ich gezeigt habe, liegen die Verhältnisse beim Zimtaldehyd ganz ebenso, obwohl die Übergänge von der einen Form zur anderen hier nicht so leicht vor sich gehen. Dasselbe Phänomen hat man nun auch bei der synthetischen Darstellung der Coniferyl-hydrosulfonsäuren. Das Hauptprodukt ist in diesem Fall die Sulfonsäure des einfachen Aldehyds; aber auch hier treten Sulfonsäuren von höheren Aldehyden auf. Umgekehrt können die Sulfonsäuren der höheren Aldehyde in diejenigen des Coniferylaldehyds selbst übergehen.

Eine klare Folge dieser Tatsachen wäre die Annahme, daß der Baum das Lignin durch Kondensation von Coniferylaldehyd aufbaut, so wie er Cellulose und Stärke aus dem einfachen Kohlehydrat synthetisiert.

Vor kurzem hat nun O. Hoffmeister⁶⁾ die überraschende Entdeckung gemacht, daß das Hadromal identisch ist mit Coniferylaldehyd. Diese Tatsache schließt sich sehr gut den Resultaten meiner Arbeiten an. Man muß somit annehmen, daß nicht nur die schweflige Säure, sondern bis zu einem gewissen Grade auch das Zinnchlorür das Lignin bis zum Coniferylaldehyd aufspalten kann. Vielleicht wird diese Methode, in geeigneter Weise ausgearbeitet, die zweckmäßigste sein zur Darstellung von Coniferylaldehyd. Mit der Sulfonsäure kann dies nicht gehen. An Stelle dieser Verbindung erhält man Protocatechusäure in vorzüglichen Ausbeuten, wie schon viele Verfasser konstatiert haben.

Das Hauptresultat dieser Untersuchung ist die Annahme, daß das α -Lignin der Fichte, das etwa 75% des Gesamt-Lignins ausmacht, durch Kondensation von Coniferylaldehyd aufgebaut wird, und daß es durch schweflige Säure wieder bis zum Coniferylaldehyd aufgespalten werden kann, wobei sich die schweflige Säure mit dem Äthylen-Komplex des Coniferylaldehyds stets fest verbindet, so daß das Lignin in der Abfall-Lauge des technischen Kochprozesses hauptsächlich als Hydro-sulfonsäure des Coniferyl-paraldehyds vorhanden ist.
