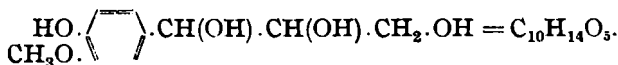


### 117. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (X. Mittel. <sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

In Mitteilung II über Lignin und Cellulose<sup>2)</sup> haben Freudenberg, Zocher und Diers als Resultat ihrer Untersuchungen angegeben, daß das Lignin als ein Anhydrid des  $\alpha$ -Vanillyl-glycerins aufgefaßt werden kann:



Die Vanillyl-glycerin-Reste seien in einer Kette von 12 Gliedern in ätherartiger Bindung angeordnet, und die Kette habe dabei 7 Mol. Wasser verloren. Wie ich l. c. in Mittel. IX angegeben hatte, kommt man zu derselben Formel, nämlich  $\text{C}_{120}\text{H}_{132}\text{O}_{42}$ , unter der Annahme von 6, aus 2 Mol. Coniferylaldehyd und 1 Mol. Wasser bestehenden Gliedern. Nach meiner Formel ist der berechnete Methoxylgehalt 16.5% und in dem methylierten Produkt 24%. Freudenberg hat angegeben: 17% im Lignin und 29% im Methyl-lignin. Die Übereinstimmung ist somit nicht befriedigend.

Das von mir nach dem Schwefelsäure-Verfahren dargestellte Lignin enthielt 14–15% Methoxyl und in dem Methyl-Derivat 20.5%. Wenn aber das Lignin zuvor im trocknen Wasserstoff-Strom auf etwa 120–130° erhitzt und dann methyliert wurde, so sank der Methoxylgehalt auf die Zahl 14.9% wie in dem nicht-methylierten Material. Die Ursache hierfür erscheint ganz klar: Das aliphatische methylierbare Wasser geht bei einer Temperatur von wenig über 100° leicht verloren.

Geht man nun von dem Lignin in den Lignosulfonsäuren aus, das sich als eine polymere Form des Coniferylaldehyds erwiesen hat, so wird das Lignin im Holz durch die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  und nicht durch die früher angegebene  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Der berechnete Methoxylgehalt in Coniferylaldehyd ist 17.4%, in  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{O} = 15.8\%$  und in dem methylierten Produkt  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{HO} \cdot \text{CH}_3 = 29.5\%$ . Der Methoxylgehalt kann somit je nach Umständen zwischen 15.8 und 17.4% wechseln, und im methylierten Lignin zwischen 15.8 und 29.5%. Urban<sup>3)</sup> fand bis zu 32.4%. Meiner Meinung nach ist ein so hoher Gehalt, wenn er bestätigt wird, ein Zeichen dafür, daß unter Umständen auch methylierbare Phenol-Hydroxyle vorkommen können. Der Kohlenstoffgehalt in  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  ist 67.4%, in  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{O} = 61.2\%$  und in  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{CH}_3 \cdot \text{OH} = 63.4\%$ . Freudenberg<sup>4)</sup> fand im Lignin C = 64.6%, Urban<sup>5)</sup> 62.9%, Hägglund<sup>6)</sup> 66.4%, Klason<sup>7)</sup> 66.7%, Angaben von etwa 63% kommen auch vor. Freu-

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: B. 62, 2523 [1929]. <sup>2)</sup> B. 62, 1814 [1929]. <sup>3)</sup> Holz-Chemie, S. 122.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> A. 448, 131 [1926].

<sup>6)</sup> B. 53, 1872 [1926].

<sup>7)</sup> In Mittel. IX habe ich irrtümlicherweise angegeben, daß Vanillin mit Dimethylsulfat nicht methyliert werden kann. Dabei wurde ein mehrere Jahre altes Präparat des Sulfats benutzt. Durch eine gütige Mitteilung von Freudenberg darauf aufmerksam gemacht, fand ich, daß das Präparat stark sauer war und mit Wasser geringe Mengen eines Gases entwickelte, welches zweifelsohne Dimethyläther war. Die primäre Zersetzung erfolgt somit nach der Formel:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{SO}_3$ . Da nun Dimethylsulfat durch die Einwirkung von Dimethyläther auf Schwefelsäure-anhydrid entsteht, muß man annehmen, daß hier eine Reaktion vorliegt, die zu einem Gleichgewicht führt, obwohl die Bildung von Dimethyläther aus dem Dimethylsulfat erst nach vielen Jahren merkbar wird. Unter Verwendung von reinem Dimethylsulfat läßt sich Vanillin mit großer Schnelligkeit und schon bei gewöhnlicher Temperatur methylieren.

denberg fand im methylierten Lignin 65,9%. Die Differenzen dürften somit nur scheinbare sein<sup>7)</sup>.

Nach Freudenberg's Auffassung wäre das Vanillyl-glycerin und nicht, wie es hier dargestellt ist, der Vanillyl-glycerinaldehyd, der Grundstoff für das Lignin. Dies widerspricht aber entschieden den Resultaten, die meine Untersuchungen der Lignosulfonsäuren ergeben haben. Diese Säuren enthalten eine Aldehydgruppe auf 30 C-Atome und bei stärkerer Sulfit-Kochung eine Aldehydgruppe auf fast nicht mehr als 10 C-Atome. Dies deutet keineswegs auf eine äther-artige Bindung zwischen den einzelnen Gliedern hin. Einen Körper von der Formel  $2C_{10}H_{10}O_3, 2H_2O$  (getrocknet über  $P_2O_5$ ) habe ich mit Fagerlind<sup>8)</sup> vor mehreren Jahren direkt aus dem Holz dargestellt, und zwar durch abwechselndes Ausziehen mit heißem Wasser und Alkohol. Er wurde allerdings nur zu 1–2% aus dem Holz erhalten. Das Mol.-Gew. in Eisessig war 362, ber. 392. Die Verbindung kuppelt mit Naphthylamin und enthält somit eine Aldehydgruppe. Bei 130° verliert sie das aliphatische Wasser nahezu vollständig<sup>9)</sup>.

Es ist nunmehr klar, daß im größten Teil des Lignins die Aldehydglieder zu weit größeren Gruppen verbunden sind. Hierauf deutet auch die Beobachtung von Hägglund<sup>10)</sup>, daß im ersten Stadium der Sulfit-Kochung sich eine unlösliche Lignosulfonsäure findet: Es verhält sich meiner Meinung nach so, daß erst bei dem Aufbrechen des Lignins durch die Einwirkung der schwefligen Säure bis zu Komplexen von 30 C-Atomen die gebildete Sulfonsäure wasser-löslich wird.

Bei der Untersuchung des  $\beta$ -Naphthylamin-Salzes der Lignosulfonsäure,  $3C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3 + C_{10}H_9N - H_2O$ , fand ich, daß es, über  $P_2O_5$  getrocknet, noch etwa 5% Wasser enthielt. Ich nahm daher an, daß dies aliphatisches Wasser war. Bei näherer Untersuchung habe ich aber festgestellt, daß diese Annahme unbegründet ist. Denn erstens zeigte sich, daß der Wasser-Gehalt bei längerem Stehen über  $P_2O_5$  bis auf 2% und darunter sank. Aber noch deutlicher trat dies in der Beobachtung hervor, daß der Methoxylgehalt des methylierten Salzes derselbe war, gleichgültig, ob man von dem luft-trocknen oder von dem bei 130° getrockneten Salz ausging. Es ist somit klar, daß bei der Sulfit-Kochung das aliphatische Wasser völlig abgespalten wird.

Ferner aber geht hieraus auch hervor, daß das Lignin im Holz keine Doppelbindungen enthält, sondern diese erst in dem Maße auftreten, wie das aliphatische Wasser abgespalten wird, und dann  $SO_2$  zu Lignosulfonsäuren fixieren. Wenn Doppelbindungen, die ja freie Energie einschließen, schon von Anfang an vorhanden wären, so sollte das Herauslösen des Lignins aus dem Holz wahrscheinlich viel schneller stattfinden.

Freudenberg (l. c.) ist durch seine Untersuchungen zu der Auffassung gekommen, daß das Lignin wohl aliphatische Hydroxyle, aber kein Phenol-Hydroxyl enthält. Er hatte nämlich gefunden, daß wenn man eine Toluol-sulfonylgruppe in das Lignin einführt und danach den entstandenen Körper mit Pyridin behandelt, dieser in die Sulfongruppe als Pyridiniumkomplex eintritt, falls ein Phenol-Hydroxyl vorliegt, aber nicht, wenn das betr. Hydroxyl aliphatischer Natur ist. Bei der später folgenden Verseifung mit

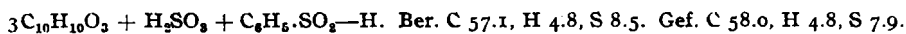
<sup>7)</sup> Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker Nr. 2.

<sup>8)</sup> B. 55, 456 [1922].

<sup>10)</sup> Holz-Chemie, S. 198.

wasser-freiem Hydrazin wird die Toluolsulfonylgruppe durch Reduktion in Toluol-sulfinsäure übergeführt, während dagegen im ersten Fall die Reaktion normal verläuft unter Bildung von Toluol-sulfonsäure. Da nun keine oder doch nur wenig Sulfinsäuren gebildet wurden, schloß er, daß das Lignin kein Phenol-Hydroxyl enthält.

Da dieses Resultat in keiner Übereinstimmung stand mit den Eigenschaften der  $\alpha$ -Lignosulfonsäure, die etwa 70% des verkochten Lignins ausmacht, so hielt ich es für nötig, diese Versuche mit den Lignosulfonsäuren zu wiederholen. Ich benutzte dabei das Natriumsalz dieser Säure, das durch Ausfällen der Sulfit-Ablauge mit Kochsalz gewonnen wird. Das Salz ist schwierig frei von Kochsalz zu erhalten, was aber hier von keinem Belang war. An Stelle von Toluol-sulfochlorid wurde die entsprechende Benzolverbindung benutzt, die in Toluol aufgelöst war. Zu einer ziemlich konzentrierten, warmen Lösung des Salzes wurde tropfenweise unter Umschütteln die Toluol-Lösung zugesetzt. Das gebildete Lignosulfonsäure-Derivat fiel dabei bald aus. Es wurde in warmem Wasser gelöst und die Säure durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Die Analysen zeigten, daß ein  $C_6H_5 \cdot SO_2$ -Rest in das Molekül eingetreten war:



Wird die Lösung der Säure in warmem Wasser mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid versetzt, so erhält man einen gelben Niederschlag von Naphthylamin-Salz. N gef. 1.55, ber. 1.58.

Die Säure, 2.2 g, wurde nun 8 Stdn. im Wasserbade mit Pyridin und danach mit wasser-freiem Hydrazin erhitzt. Es erwies sich als schwierig, aus dem Gemisch die Benzol-sulfinsäure in reiner Form darzustellen. Ich benutzte daher die bekannte Eigenschaft der Benzol-sulfinsäure bei geeigneter Reduktion in Phenylsulphydrat (Thio-phenol) überzugehen. Zunächst stellte ich fest, daß reine Benzol-sulfinsäure, mit Zinn, konz. Salzsäure und etwas Zinnchlorür behandelt, ein Destillat gibt, das, in Alkohol aufgenommen und mit  $n_{10}$ -Jod titriert, etwa 70% der berechneten Menge Phenylsulphydrat enthielt. Beim Wiederholen dieses Versuchs mit dem oben-erwähnten Präparat erhielt ich im Destillat 40% der berechneten Menge Phenylsulphydrat. Da anwesende andere Körper zweifelsohne die Ausbeute verringern, dürfte man annehmen können, daß der in das Molekül eingetretene Sulfon-Komplex im wesentlichen in Benzol-sulfinsäure übergegangen ist, und daß somit ein Phenol-Hydroxyl vorliegt.

Wenn das Natriumsalz der Lignosulfonsäure in konz. wäßriger Lösung direkt mit Benzol-sulfonylchlorid versetzt wird, so geht es größtenteils in einen in Wasser, Alkohol und Äther, auch in verd. Säuren und Alkalien unlöslichen Körper über. Die Analyse zeigte, daß  $2C_6H_5 \cdot SO_2$ -Reste in das Molekül eingetreten waren.

Das  $\beta$ -Naphthylamin-Salz der  $\alpha$ -Lignosulfonsäure,  $3C_{10}H_{20}O_3 + H_2SO_4 + C_{10}H_9N$ , gibt, bei 120–130° getrocknet, einen Methoxygehalt, auf die Säure berechnet, von 12.5%. Heuser fand 13.1%, ber. 15%. Die Differenz liegt teilweise in dem von Freudenberg konstatierten Gehalt an Methylendioxy-Gruppen und wird in noch höherem Grade von der Abspaltung von Methylalkohol bei der Sulfit-Kochung nach Bergström<sup>11)</sup> bedingt.

<sup>11)</sup> Holz-Chemie, S. 210.

Nach intensiver Methylierung der Säure fand Heuser<sup>12)</sup> 25% CH<sub>3</sub>O, ber. 27%. Ich habe 23.6% CH<sub>3</sub>O gefunden.

Da das Naphthylamin-Salz, wie erwähnt, keine aliphatischen Hydroxyle enthielt, muß man annehmen, daß der bei der Methylierung erhöhte Gehalt an Methoxyl ausschließlich vom vorhandenen Phenyl-Hydroxyl her stammt.

Man fragt sich nun, wie kommt es, daß das Lignin, nach Freudenberg, mir oder Willstätter dargestellt, kein Phenol-Hydroxyl aufweist?

Um die Einwirkung von Säuren auf das Phenol-Hydroxyl des Coniferylalkohols zu untersuchen, wurde Coniferin mit Schwefelsäure in derselben Weise behandelt wie bei der Darstellung von Lignin aus Holz. Das in Wasser unlösliche Produkt wurde in der Wärme methyliert. Der Gehalt an Methoxyl war 17.6%. Da Coniferylalkohol selbst 17.2% Methoxyl enthält, hatte somit keine Methylierung stattgefunden. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als Coniferin einige Stunden mit *n*/<sub>10</sub>-Schwefelsäure gekocht wurde.

Es mag somit richtig sein, daß Freudenbergs Lignin kein Phenol-Hydroxyl enthält, aber daraus folgt nicht, daß das Lignin im Holz ebenfalls frei von solchen Hydroxylen ist. Denn man muß sich vergegenwärtigen, daß Freudenbergs Lignin keine Lignin-Reaktionen zeigte und, mit schwefliger Säure gekocht, keine Lignosulfonsäure gab, alles dies im schroffsten Gegensatz zum Lignin im Holz. Da nun die aliphatischen Hydroxyle in Freudenbergs Lignin noch vorhanden sind, kann die Ursache kaum eine andere sein, als daß die Phenol-Hydroxyle und die Aldehydgruppen aufeinander eingewirkt haben. Es liegt nun am nächsten anzunehmen, daß diese Einwirkung nach dem Schema  $R.CHO + R'.OH = R.CH(OH).OR'$  vor sich geht, da eine solche Gruppierung bei den Zuckerarten vorkommt.

Vor mehreren Jahren<sup>13)</sup> zeigte ich, daß Holz, in fein zerteiltem Zustande mit Kalkwasser eine Zeitlang auf 60° erhitzt, größtenteils das Vermögen verliert, beim Kochen mit schwefliger Säure Lignosulfonsäure zu geben. Man hat diese Angabe bezweifelt<sup>14)</sup>, denn die Lignin-Reaktionen treten nach dieser Behandlung scheinbar mit unveränderter Stärke hervor. Ich habe nun gefunden, daß, wenn die Behandlung mit Kalk mehrere Tage fortgesetzt wird, die Lignin-Reaktionen vollkommen verschwinden und das Holz beim Kochen mit schwefliger Säure keine Spur von Lignosulfonsäure mehr gibt. Etwa 18% wurden bei der Behandlung mit Kalk gelöst, hauptsächlich Hemi-cellulose, aber nur sehr wenig Lignin.

<sup>12)</sup> Holz-Chemie, S. 114.

<sup>13)</sup> B. 56, 304 [1923].

<sup>14)</sup> W. Fuchs, Die Chemie des Lignins.