

Methanol, so erhält man Verb. VII vom Schmp. 155—156° (Zers.) in fast theoretischer Menge. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt sie bei 159—160° (Zers.). Erwärmt man 1 Stde., so erhält man ein ganz reines Produkt, aber mit ziemlich schlechter Ausbeute. Mit Triphenylmethyl-isochavibetol-methyläther-dibromid (Schmp. 150—151°) ist der erhaltene Stoff nicht identisch: Mischschmp. 139—142° (Zers.).

4.901 mg Sbst.: 12.61 mg CO₂, 2.87 mg H₂O. — 5.596 mg Sbst.: 1.877 mg AgBr. C₃₂H₃₃O₃Br. Ber. C 70.43, H 6.10, Br 14.66. Gef. C 70.19, H 6.55, Br 14.27.

Der größte Teil der Analysen wurde von Hrn. Dr. T. Hirotani durchgeführt.

343. Hermann Friese und Eberhard Clotofski: Über die Sulfonierung des Lignins (IX. Mittel. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. August 1937.)

Die Einführung der Sulfonsäure-Gruppe in das Lignin-Molekül kann einmal mittels Calciumbisulfitleuge erfolgen, ein Verfahren, das bekanntlich im Sulfittkochprozeß praktisch angewandt wird, zum anderen wird der Ligninanteil des Holzes aber auch durch Schwefelsäure im Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemisch sulfoniert. Es erhebt sich nun die Frage, ob der Eintritt der SO₃H-Gruppe immer an der gleichen Stelle des Moleküls erfolgt, oder ob je nach dem angestellten Versuch die schweflige Säure sich an eine ungesättigte Bindung addiert und die Schwefelsäure auf einen aromatischen Kern sulfurierend einwirkt.

Die aus der Sulfitablauge isolierte und vor kurzem beschriebene Ligninsulfonsäure¹⁾ besitzt auf C₅₅ 2 Sulfonsäuregruppen. Wird das Präparat nochmals mit Calciumbisulfid gekocht, so findet teilweise Verharzung sowie Bildung von freiem Schwefel während der Reaktion statt, eine weitere Aufnahme von schwefliger Säure läßt sich nicht mehr durchführen. Die aus dem Holz durch Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig gewonnene Ligninsulfonsäure²⁾ hat dagegen bereits auf C₃₆ 2 SO₃H-Gruppen aufgenommen, die Einwirkung der Schwefelsäure verläuft also energischer.

Von Interesse war es nun, festzustellen, wie sich diese beiden Lignin-Derivate bei der weiteren Sulfonierung mit dem jeweils noch nicht angewandten Reagens verhalten würden. Wenn z. B. bei der Darstellung der Ligninsulfonsäure mittels Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessigs die Mineralsäure einen Benzolkern im Lignin sulfuriert hätte, so müßte bei der nachfolgenden Umsetzung mit schwefliger Säure eine weitere Schwefelaufnahme eintreten, da wohl anzunehmen ist, daß dieses Reagens nur unter Addition an eine ungesättigte Bindung wirksam ist. Bei der Umsetzung der Ligninsulfonsäure aus der Sulfitablauge mit Schwefelsäure könnte man auf alle Fälle noch eine geringe Schwefelaufnahme erwarten, die aber in dem Augenblick, wo diese Mineralsäure auf einen aromatischen Kern einwirkt, sehr erheblich werden müßte. Weiter war es wichtig, zu prüfen, ob das aus dem Nitro-Holz durch alkalische Verseifung gewonnene Nitro-lignin³⁾ ebenfalls

¹⁾ B. 70, 1072 [1937].

²⁾ B. 70, 1059 [1937].

³⁾ B. 70, 1463 [1937].

noch der Sulfonierung zugänglich war oder die dafür verantwortliche Atomgruppierung schon besetzt war.

Zunächst wurde das Calciumsalz einer aus der Sulfitablauge isolierten Ligninsulfonsäure mit dem üblichen Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemisch umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah wie früher beschrieben, eine Spaltung in kleine Bruchstücke trat nicht ein, denn ultrafiltrierbare Anteile waren in nicht nennenswertem Maße entstanden.

Das Umsetzungsprodukt stellte ebenso wie das Ausgangsmaterial ein braunes Pulver dar, welches im Mittel 47.23% C, 4.55% H, 7.0% S und 4.5% Ca besaß, während die Daten der Ausgangssubstanz 52.76% C, 5.57% H, 5.53% S und 3.15% Ca waren. Das Präparat ist also noch weiter sulfoniert worden. Die Auswertung der Analyse führt zu einem Körper von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{41}O_{20}S_2Ca$. Interessant ist, daß die mittels Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessigs dargestellte Ligninsulfonsäure mit der Bruttoformel: $C_{36}H_{39}O_{21}S_2Ba$ im wesentlichen hiermit übereinstimmt, das Verhältnis C:S ist das gleiche. Die Schwefelaufnahme ist also nur bis zu dem Wert gegangen, der durch die Sulfonierung des Lignins mittels Schwefelsäure im ersten Anlauf erreicht wird. Dies ist verständlich, da die Sulfitkochung keine optimale Reaktion für die Addition der schwefligen Säure darstellt. Ein Teil der ungesättigten Bindungen im Lignin-Komplex bleibt dem Eingriff dieser Säure entzogen, er wird erst bei nachfolgender Umsetzung mit Schwefelsäure von diesem Reagens erfaßt. Würde nun ein aromatischer Ring im Lignin vorhanden sein, so hätte die Einwirkung der Schwefelsäure weit energischer verlaufen müssen und wäre nicht bei diesem Wert stehen geblieben.

Zur Kontrolle wurde jetzt das Bariumsalz der mittels Schwefelsäure dargestellten Ligninsulfonsäure mit Calciumbisulfid im Bombenrohr bei 135° unter ständigem Schütteln erhitzt. Vor der Umsetzung mußte das Barium durch Calcium ersetzt werden, was nicht ganz quantitativ gelang, da das beim Versetzen der wäßrigen Lösung des ligninsulfonsauren Bariums mit Schwefelsäure entstandene Bariumsulfat teilweise kolloid in Lösung blieb, und die Entfernung nur gelang, wenn etwas weniger als die berechnete Menge Schwefelsäure zur Anwendung kam. Nach der Kochung und Aufarbeitung fiel das Reaktionsprodukt als ein dunkelbraunes Pulver an, das 46.99% C, 4.17% H, 6.9% S und einen Calciumwert von 6% besaß, der aber durch anwesendes Barium zu hoch erscheint. Eine Schwefelaufnahme hatte nicht stattgefunden, denn das Präparat zeigte die Daten des Ausgangsmaterials, das Verhältnis C:S ist nicht verändert worden. Schwefelsäure und schweflige Säure treten demnach an dieselbe Stelle im Lignin-Molekül, und zwar wahrscheinlich unter Addition an eine ungesättigte Bindung.

Endlich gelangte noch das mittels Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Eisessigs aus Holz dargestellte nicht ultrafiltrierbare Nitro-lignin zur Sulfonierung unter Anwendung des üblichen Gemisches. Das Untersuchungsergebnis zeigte, daß keine Aufnahme von Schwefel erfolgt war. Im wäßrigen Anteil ließen sich nach der Aufarbeitung neben Sulfoessigsäure nur Spuren eines schwefelhaltigen Körpers nachweisen, der aber nicht mehr als 2% des Ausgangsmaterials betrug. Die Salpetersäure hatte also die der Sulfonierung des Lignins zugängliche Atomgruppierung bereits besetzt. Dagegen wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß das Nitro-lignin noch Zuckerreste

gebunden hatte, die mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht nachzuweisen waren.

Das Ergebnis ist vielleicht überraschend, da die Salpetersäure meistens nur kern-nitrierend wirkt. Es läßt sich aber verstehen, denn wie an Hand von Modellversuchen anschließend berichtet wird, lagert sich die Salpetersäure unter den angewandten Bedingungen an aliphatische und hydroaromatische ungesättigte Bindungen unter Bildung einer Hydroxyl- und Nitrogruppe an, sie zeigt also das gleiche Verhalten wie die Schwefelsäure, die übrigens auch mit ungesättigten Zuckern, wie z. B. Glucal-triacetat, unter Entstehung einer Tetraoxy-sulfonsäure reagiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese Versuchsergebnisse nicht für die aromatische Natur des Lignins sprechen; es bietet sich kein Anhaltspunkt dafür, daß die beiden Mineralsäuren sulfurierend oder nitrierend in einen beispielsweise phenolischen Kern eintreten.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von ligninsulfonsaurem Calcium aus der Sulfitablauge mit Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid-Eisessig: Zunächst wurde versucht, die freie Ligninsulfonsäure in Reaktion zu bringen, da aber Verharzung eintrat, mußte zum Calciumsalz zurückgekehrt werden.

240 ccm Essigsäureanhydrid, 100 ccm Eisessig und 34 ccm konz. Schwefelsäure wurden bei 0° zusammengegeben und in die Lösung 21 g des Ligninsalzes in feinstgepulvertem Zustand eingerührt. Die Mischung wurde 2 Tage unter ständigem Rühren bei etwa 43° gehalten und nur zuletzt 2 Std. bei 48° erwärmt. Anschließend wurde zentrifugiert, der Rückstand gründlich mit Chloroform gewaschen und in der Wärme mit Wasser behandelt, wobei er bis auf 0.1 g in Lösung ging. Die essigsäure Lösung wurde in 750 ccm Chloroform und 400 ccm Wasser eingerührt. Nach der Schichtentrennung wurde noch einmal mit 750 ccm Chloroform behandelt. Die vereinigten Chloroformlösungen hinterließen nach dem Eindunsten ein braunes Produkt, das beim Auskochen mit Äther bis auf 0.12 g in Lösung ging. Der Rückstand der Ätherlösung war ein hellgelber Sirup und wog etwa 1 g. Er besaß 68.63% Essigsäure (0.1696 g Sbst. verbraucht. 10.10 ccm $n_{\frac{1}{5}}$ -NaOH), Schwefel ließ sich nicht nachweisen.

Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden zunächst mit $\frac{3}{4}$ der ber. Menge Calciumcarbonat versetzt, vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck solange mit Wasser destilliert, bis die Essigsäure entfernt worden war. Nach dem endgültigen Neutralisieren auf dem Ölbade und Eindunsten hinterblieb ein hellgelber Salzkuchen, der stark mit sulfoessigsäurem Calcium verunreinigt war. Er wurde in wäßriger Lösung durch ein Ultrafeinfilter „fein“ filtriert. Das Filtrat betrug insgesamt etwa 4 l und bestand fast nur aus sulfoessigsäurem Calcium. Lediglich der Eindampfrückstand des letzten Filtrates (0.15 g) besaß einen Calciumwert von 7.33% und war etwas ligninhaltig. Der nicht ultrafiltrierbare Anteil wurde aus der wäßrigen Lösung mit viel Alkohol gefällt: braunes Pulver mit 47.23% C, 4.55% H, 6.98% S, 4.57% Ca.

4.270 mg Sbst.: 7.39 mg CO₂, 1.74 mg H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.0753 g BaSO₄. — 0.1482 g Sbst.: 0.0230 g CaSO₄.

Ausgeführte Kontrollanalysen lagen in derselben Größenordnung.

Sulfitkochung der Lignin-sulfonsäure: Eine Lösung von 5 g mittels Schwefelsäure dargestelltem ligninsulfonsauren Barium in 100 ccm Wasser wurde mit etwas weniger als der ber. Menge Schwefelsäure versetzt, mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, zentrifugiert und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Dann wurde unter vermindertem Druck fast zur Trockne eingedunstet, anschließend mit 100 ccm einer Calciumbisulfitleauge versetzt, die 5.5% SO_2 und 0.8% CaO enthielt, und im Bombenrohr 8 Stdn. bei 135° unter ständigem Schütteln erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde vom Niederschlag, der 0.28 g wog und 22.98% Ca besaß, abfiltriert, im Vak. zum dünnen Sirup eingedunstet, wieder mit Wasser aufgenommen und vorsichtshalber mit Calciumcarbonat zwecks vollständiger Neutralisation versetzt. Die klare, braune Lösung kam dann zur Filtration durch ein Ultrafeinfilter „fein“, wobei neben anorganischem Salz eine geringe Menge Lignin durch das Filter ging. Der nicht ultrafiltrierbare Anteil wog etwa 3 g und enthielt 46.99% C, 4.17% H, 6.89% S und 6.04% Ca.

4.550 mg Sbst.: 7.84 mg CO_2 , 1.69 mg H_2O . — 11.651 mg Sbst.: 5.801 mg BaSO_4 . — 0.1545 g Sbst.: 0.0317 g CaSO_4 .

Sulfonierung von Nitro-lignin: 10 g des nicht ultrafiltrierbaren Nitro-lignins wurden in einem Gemisch von 60 ccm Essigsäureanhydrid, 32 ccm Eisessig und 8 ccm Schwefelsäure 45 Stdn. bei 35° und 45 Stdn. bei 42° gehalten. Die klare, dunkelbraune Lösung wurde in ein Gemisch von 200 ccm Wasser und 500 ccm Chloroform gegossen, wobei 3.3 g einer gelben Substanz ausfielen, die 4.1% N, 10.7% OCH_3 und 21.09% Essigsäure enthielt. Schwefel ließ sich nicht nachweisen.

0.0220 g Sbst.: 0.82 ccm N (22° , 758 mm). — 0.1414 g Sbst.: 0.1147 g AgJ. — 0.1451 g Sbst. verbraucht. 2.55 ccm $n/5$ -NaOH.

Die Chloroformlösung wurde eingedunstet und anschließend mit Äther ausgekocht. Die ätherunlösliche Fraktion (5.4 g) besaß 4.4% N, 7.6% OCH_3 und 33.4% Essigsäure. Sie war ebenfalls schwefelfrei.

0.0248 g Sbst.: 0.96 ccm N (22° , 758 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.0835 g AgJ. — 0.1434 g Sbst. verbraucht. 4.0 ccm $n/5$ -NaOH.

Der ätherlösliche Anteil betrug insgesamt 1.6 g, war vollkommen frei von Methoxyl und Schwefel, hatte aber 62.62% Essigsäure (0.1054 g Sbst. verbraucht. 5.5 ccm $n/5$ -NaOH). Er stellt unzweifelhaft ein Zucker-acetat dar. Die saure, wäßrige Lösung hinterließ nach dem üblichen Aufarbeiten 5.5 g Rückstand mit 43.67% Ba (0.1559 g Sbst.: 0.1157 g BaSO_4); bei weiterem Behandeln mit 100 ccm Wasser in der Wärme waren nur 0.2 g in Lösung zu bringen, die Schwefel und Methoxyl anzeigten, der Rückstand erwies sich als reines sulfoessigsäures Barium.