

KARL FREUDENBERG, KARL SEIB und KLAUS DALL

Schwefelhaltige Ligninpräparate und ihr Vergleich mit Modellsubstanzen

Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg *)

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

Die unmittelbare Titration des phenolischen Hydroxyls in der Lignin-thioglykolsäure hat 0.43 phen. OH pro C₉-Einheit ergeben, während nach dem optischen Verfahren ($\Delta\epsilon$ -Methode) nur die Hälfte gefunden wird. An den kristallinen Modellen I, II und IV haben wir die Brauchbarkeit des Titrationsverfahrens bestätigt. In diesen Säuren überlagert sich der $\Delta\epsilon$ -Effekt der Phenolgruppe mit dem der Carboxylgruppe. In der Lignin-thioglykolsäure ist zweieinhalb mal soviel Carboxyl wie Phenolhydroxyl vorhanden. Ein Teil der Divergenz zwischen Titration und optischer Messung dürfte auf dem optischen Verhalten der Carboxylgruppen beruhen. Für die Lignin-thioglykolsäure wird ein neues Darstellungsverfahren angegeben. An den von B. HOLMBERG mitgeteilten Analysen der Lignin-thioglykolsäure wird die Oxydationsstufe der C₉-Einheit erörtert.

Wie bei anderen Ligninpräparaten ist auch bei der Lignin-thioglykolsäure¹⁾ (Umsetzungsprodukt von Lignin mit Thioglykolsäure (Mercaptoessigsäure)) der Gehalt an Phenolgruppen untersucht worden. Dies kann durch unmittelbare Titration geschehen²⁾. Damals und jetzt wurde bei Lignin-thioglykolsäure 0.43 phenolisches OH pro C₉-Einheit gefunden, während nach neueren Messungen von niedermolekularen Bestandteilen befreites, biosynthetisches Lignin (DHP) 0.31 und MW-Lignin nach BRÖCKMAN 0.30 Phenol-OH pro C₉-Einheit haben. Ligninsulfonsäure hat 0.29–0.34 Phenolhydroxyl. Die Titration der Phenolgruppen nach H. BROCKMANN und G. MEYER³⁾ in Äthylendiamin oder Pyridin mit Colamin-natrium hat sich bei allen bisher geprüften, für die Ligninchemie in Betracht kommenden Modellsubstanzen als zuverlässig erwiesen, sofern gewisse Vorschriften eingehalten werden, die im Versuchsteil beschrieben sind.

G. AULIN-ERDTMAN bestimmt den Gehalt an Phenolhydroxyl auf einem optischen Wege. Das UV-Spektrum von Phenolen wird in neutralem und dann in alkalischem Medium aufgenommen. Die Differenz ergibt die $\Delta\epsilon$ -Kurve; sie hat Maxima, die bei ähnlichen Phenolen dieselbe Lage und sogar ungefähr dieselbe Höhe (Differenz der Extinktion) haben. Wenn man daher über geeignete Vergleichsmodelle verfügt, kann

*) Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir aufrichtig für die Zuwendung von Mitteln.

¹⁾ B. HOLMBERG, a) Ing. Vetensk. Akad., Handl. Nr. 103 [1930]; b) Österr. Chemikerztg. 43, 152 [1940]; c) Ark. Kemi 12, 41 [1958]; d) ebenda 13, 211 [1958].

²⁾ K. FREUDENBERG und K. DALL, Naturwissenschaften 42, 606 [1955].

³⁾ Chem. Ber. 86, 1514 [1953].

Mit besserer Ausbeute (59%) gelingt die Bereitung der kristallinen *S*-[α -Phenyl- β -(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)- α thyl]-thioglykolsäure (IV) aus dem entsprechenden Alkohol, dem α -Phenyl- β -(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)- α thanol, dessen Synthese in einer späteren Abhandlung beschrieben wird.

Mit der gleichen Ausbeute entsteht die kristalline *S*-[α -Phenyl- β -(2,3-dimethoxy-phenyl)- α thyl]-thioglykolsäure (V) aus α -Phenyl- β -[2,3-dimethoxy-phenyl]- α thanol. 2-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VI) wurde aus *o*-Vanillylalkohol hergestellt. Sie kristallisiert als Ammonium- und Pyridinsalz, ebenso wie die schon bekannte 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VII)⁶.

Da bei der Synthese der schwefelhaltigen Modells-substanzen Nebenreaktionen auftreten, ist auch anzunehmen, daß die Lignin-thioglykolsäure das Produkt verschiedener Reaktionen ist, von denen allerdings der Ersatz des Hydroxyls des Phenylcarbinols (und seiner Äther) durch den Rest der Thioglykolsäure die wichtigste ist. Wir haben uns davon überzeugt, daß Derivate der Mercaptoacetyl-mercaptoessigsäure, $\text{RS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} - \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und sonstige Anhydrierungsprodukte der Thioglykolsäure nicht auftreten oder entfernt sind. Es ist anzunehmen, daß Nebenreaktionen des Lignins, falls sie vorkommen, am Phenylcarbinol einsetzen und zu Kondensationen unter Abspaltung von Wasser führen. Die phenolischen Hydroxyle werden davon nicht berührt.

Auch die Lignin-thioglykolsäure läßt sich mit Borfluorid bei 20° herstellen. Unterschiede von den nach HOLMBERG¹⁾ in Gegenwart von Salzsäure gewonnenen Präparaten sind nicht wahrgenommen worden.

Die Analyse ergibt C 54.66%, H 5.62%, O 29.69%, S 10.03% und OCH_3 11.45%. Das Äquivalent ist, auf Schwefel bezogen, 319; die Titration in Wasser (CO_2H) ergibt in Übereinstimmung damit 326; mit Colamin-natrium in Pyridin ($\text{CO}_2\text{H} + \text{phenolisches OH}$) wird 210 erhalten; das bedeutet 0.55 phenolisches OH auf 1 CO_2H . Das Äquivalent 326 wird für die Berechnung verwendet. Daraus folgt:



Um das zugrunde liegende Lignin zu berechnen, wird als Näherung angenommen, daß die Thioglykolsäure zur Hälfte Hydroxyl ersetzt hat, zur Hälfte addiert wurde. Deshalb wird $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{1.5}\text{S}$ abgezogen. Dies ergibt:



Das Methoxyl und Phenolhydroxyl sind in den übrigen Werten enthalten. Das Methoxyl wird abgezogen, d. h. aus der Formel der Elemente herausgestellt. Daraus folgt:



Das Methoxyl ist jetzt Bestandteil der Formel, was durch eckige Klammern angedeutet wird. Jetzt wird auf C_9 umgerechnet:



⁶⁾ B. O. LINDGREN, Acta chem. scand. 3, 1011 [1949].

In der Einheit sind 0.43 phenolisches Hydroxyl vorhanden, also 0.13 mehr als im unbehandelten Lignin (MW-Lignin nach BJÖRKMAN) und im Dehydrierungspolymerisat. Wir erklären diesen Zuwachs mit der Öffnung aliphatisch-aromatischer Ätherbindungen, wie solche in dem Dehydro-diconiferylalkohol vorhanden sind, der in das MWL und DHP eingebaut ist.

Um durch den Vergleich mit Coniferylalkohol $C_9H_9O_2OCH_3$ die Oxydationsstufe⁷⁾ festzustellen, wird der 2 Atome Sauerstoff überschreitende Betrag von 0.59 als Wasser ausgeschieden:



Demnach ist die Lignineinheit um $9 - 7.77 = 1.23$ H-Atome ärmer und um 0.59 H_2O reicher als Coniferylalkohol.

Die Bestimmung des Wasserstoffverlustes erfordert sehr genaue Analysen. Wenn in der obigen Substanz statt 5.62% H nur 5.32 gefunden wären, so lautete die Zusammensetzung der C_9 -Einheit:



Der Wasserstoffverlust betrüge dann 1.79 Atome, also 0.56 mehr als der gefundene Wert 1.23. Demnach ist bei diesen Analysen mit einer Streuung von ± 0.6 Atomen Wasserstoff zu rechnen.

Über Lignin-thioglykolsäure liegen sehr sorgfältige Arbeiten von HOLMBERG vor^{1 c u. 1 d)}. Im Mittel von 41 Analysen errechnet sich aus seinen Angaben die Zusammensetzung der Einheit



Der Mindergehalt an Wasserstoff gegenüber dem Coniferylalkohol ist im Durchschnitt 2.01 Atome. 2.01 ist das Mittel von Werten zwischen 1.32 und 2.49.

Sämtliche Analysen sind, wie Herr HOLMBERG mitteilt, mit Einwaagen von ungefähr 100 mg durchgeführt worden. Wir vermuten, daß die Makroanalyse bei solchen Präparaten der Mikroanalyse überlegen ist, weil bei der Einführung der abgewogenen Substanz in das Verbrennungsrohr eine Aufnahme von Feuchtigkeit durch das Schiffchen oder die Substanz zu einem höheren Wasserstoffgehalt und damit zu einem vermeintlichen geringeren Defizit an Wasserstoff gegenüber Coniferylalkohol führt. Getrocknetes Lignin ist ungemein hygroskopisch, und es liegt auf der Hand, daß im Mikroverfahren die Gefahr der Wasseraufnahme um ein Vielfaches gegenüber dem Makroverfahren vermehrt ist.

Demnach hat jedes Molekül Coniferylalkohol auf dem Weg zum Lignin 2 Atome Wasserstoff verloren oder 1 Atom Sauerstoff gewonnen oder teils Wasserstoff abgegeben, teils Sauerstoff aufgenommen. Der Gehalt der C_9 -Einheit an Carbonylgruppen wird mit nahezu 0.2 angegeben. Da Acetale als Verknüpfungsprinzip unwahrscheinlich sind, bedeutet dies, daß von den zwei Wasserstoffatomen, die der Coniferylalkohol bei der Ligninbildung abgegeben hat, nur 1.6 zur Bildung von Bindungen zwischen den Einheiten beitragen können. Daraus folgt, daß in einer unend-

⁷⁾ K. FREUDENBERG, Fortschritte Chem. org. Naturstoffe [Wien] XI, 43 [1954], Springer-Verlag, Wien.

lichen Kette jede 5. Bindung durch eine Additionsreaktion vollzogen wird, die ohne Wasserstoffverlust vonstatten geht. Es handelt sich um die Addition von Alkoholen, insbesondere Zimtalkoholen, an Chinonmethide. Neuerdings betont J. GIERER⁸⁾, daß der Wasserstoffverbrauch von Ligninpräparaten bei der Behandlung mit Natriumborhydrid höher ist, als man bei einem Gehalt von 0.2 Carbonyl pro C₉-Einheit erwarten sollte. Wenn sich herausstellen sollte, daß dieser Wasserstoffverbrauch auf einen höheren Gehalt an Carbonyl zurückzuführen ist, so wird mehr als ein Fünftel der Bindungen auf Addition beruhen.

In diesem Zusammenhang muß an das Defizit im Methoxyl des Lignins gedacht werden. Es beträgt im Durchschnitt 0.08 Methoxyl pro C₉-Einheit und dürfte durch Dehydrierung und Oxydation einer Guajacylgruppe entstanden sein. Das entstandene *o*-Chinon wird unter Kondensation weiter reagieren. Die Bildung von 0.08 *o*-Chinon bedeutet den Verlust von 0.16 Atomen Wasserstoff.

Bei Fraktionen von Lignin-sulfonsäure, die in 8 aufeinander folgenden „Kochungen“ bei 70° hergestellt waren⁹⁾ und die zusammen ungefähr 90% des im Holze befindlichen Lignins enthielten, stieg der Schwefelgehalt bei den ersten 7 Fraktionen von 6.53 kontinuierlich auf 11.45%. Die letzte Fraktion (allerdings nur 1.7% des Ganzen) enthielt sogar 15.28% Schwefel. Rechnet man die Sulfogruppe als SO₂H ab, so zeigt sich ohne erkennbaren Gang ein durchschnittlicher Verlust von 1.4 Atomen Wasserstoff gegenüber dem Coniferylalkohol (Mikroanalyse). Im Methoxylgehalt der C₉-Einheit ist kein Gang erkennbar, er ist im Mittel 0.89, der Sauerstoffgehalt ist 2.3 Atome (außer dem Methoxyl).

BESTIMMUNG DER PHENOLGRUPPEN

1935 haben K. FREUDENBERG, F. SOHNS und A. JANSON¹⁰⁾ den Gehalt an Phenolhydroxyl in der Sulfitablaugung durch Erwärmen in Carbonatlösung festgestellt. *p*-Hydroxybenzoesäure, Conidendrin (nicht Salicylsäure und Sulfosalicylsäure) treiben soviel Kohlensäure aus, wie den Carboxylen und gleichzeitig anwesenden Phenolhydroxylen entspricht. Das Äquivalentgewicht der Lignin-sulfonsäure wurde zunächst durch Titration in Wasser von zwei Proben verschiedener Herstellung festgestellt: 962 (A) und 933 (B). Sie setzten 1.26 (A) und 1.33 (B) Mol Kohlendioxyd in Freiheit. Davon entfallen je 0.5 Mol auf die Sulfogruppe, so daß für die Phenolgruppen von A 0.76 und für die von B 0.83 Mol CO₂ bleiben. Diese Beträge entsprechen 1.52 (A) und 1.66 (B) phenolischem Hydroxyl. Bei dem geringen Gehalt an Schwefel darf angenommen werden, daß lediglich sekundäres Phenylcarbinol durch SO₃H ersetzt worden ist. Demnach beträgt das Äquivalentgewicht des den Sulfonsäuren zugrunde liegenden Lignins 898 (A) und 869 (B). Nimmt man als Gewicht der Einheit 185 an, so findet man 4.85 (A) und 4.70 (B) Lignineinheiten. Das ergibt 0.31 (A) und 0.35 (B) Phenolhydroxyle pro Einheit. Die jetzt ausgeführte unmittelbare Titration des ligninsulfonsauren Ammoniums mit Colamin-natrium in Äthylendiamin ergab 0.29–0.34.

⁸⁾ Svensk Papperstidn. 61, 648 [1958].

⁹⁾ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH und G. PIAZOLO, Cellulosechemie 22, 97 [1944]; vgl. Zitate 18, 19, 20).

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 518, 62 [1935].

Die Titration der Modellverbindungen wurde wie die der Lignin-thioglykolsäure mit Natronlauge in Wasser und mit Colamin-natrium in Pyridin oder Äthylendiamin ausgeführt^{2,3)}. Bei der Titration in Wasser wird nur das Carboxyl erfaßt. In Pyridin oder Äthylendiamin fanden sich bei I, II, IV, VI und VII 2 Äquivalente, bei III und V eines. Alle Verbindungen ergaben einen gut erkennbaren Wendepunkt. Der Potential-sprung beträgt ungefähr 150 mV. Sowohl die Carboxyl-, Sulfonyl- wie die Phenolgruppen sind stark sauer. Die Phenolhydroxyle sind demnach nicht behindert.

Tab. 1. Äquivalentgewichte der Modellsubstanzen

| Substanz | Lösungsmittel | Äquivalent | | Mol.-Gew. Ber. |
|-------------------|---------------|------------|------|-------------------|
| | | Gef. | Ber. | |
| I | Pyridin | 126 | 128 | 256 |
| II | Pyridin | 116 | 114 | 228 |
| III | Pyridin | 239 | 242 | 242 |
| IV | Pyridin | 167 | 159 | 318 |
| V | Pyridin | 338 | 332 | 332 |
| VI (Pyridinsalz) | Äthylendiamin | 151 | 149 | 297 |
| VII (Pyridinsalz) | Äthylendiamin | 150 | 149 | 297 |

Aus der Titration der Modelle darf geschlossen werden, daß auch die Titration der Phenolgruppen der Lignin-thioglykolsäure und Lignin-sulfonsäure zuverlässig ist.

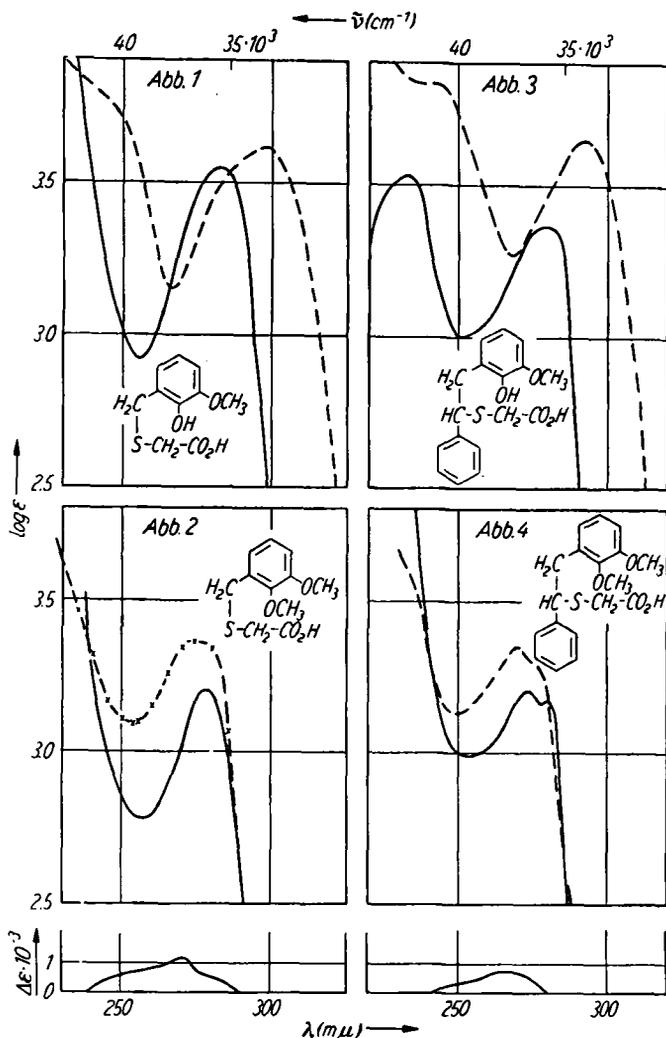
OPTISCHE UNTERSUCHUNG

Die UV-Absorptionen der Substanzen II (Abbild. 1) und IV (Abbild. 3) zeigen die übliche Rotverschiebung und Erhöhung der Extinktion bei dem Übergang von neutraler in alkalische Lösung. Auch die phenolgruppenfreien Substanzen III (Abbild. 2) und V (Abbild. 4) zeigen einen nicht unbedeutenden Unterschied der UV-Absorption in neutraler und alkalischer Lösung, der auf die Carboxylgruppen zurückzuführen ist. Wenn auch in den $\Delta\epsilon$ -Kurven von II und IV das Gebiet um 300 $m\mu$ von diesem Effekt nicht betroffen ist, so trägt diese Beobachtung dennoch eine Unsicherheit in das $\Delta\epsilon$ -Verfahren bei Thioglykolsäurederivaten, denn es ist ungewiß, ob bei anderen Kombinationen nicht auch das Gebiet um 300 $m\mu$ beeinflusst wird, insbesondere wenn, wie in der Lignin-thioglykolsäure, weit mehr Carboxyle als Phenolgruppen vorhanden sind.

Die optischen Eigenschaften der Lignin-thioglykolsäure neuer Darstellung stimmen mit denen der bisherigen Präparate überein; das gilt auch für die $\Delta\epsilon$ -Kurve^{4b)}. Bekanntlich haftet die Lignin-thioglykolsäure zunächst im Holz, offenbar durch die Veresterung der Carboxyle an die Saccharide. Die Säure wird durch alkalische Hydrolyse in Lösung gebracht. Unterschiede in den Spektren traten nicht auf, als das Alkali 10 Tage statt wie üblich 2 Tage einwirkte.

Abbild. 5 zeigt die $\Delta\epsilon$ -Kurven von I, II, IV und von Lignin-thioglykolsäure L (diese auf 1 Methoxyl bezogen). Das hier allein interessierende zweite Maximum der $\Delta\epsilon$ -Kurve von Substanz II (Abbild. 5) liegt um 10% niedriger als das von I. Die Maxima der $\Delta\epsilon$ -Kurven von II und IV liegen um 6 $m\mu$ auseinander.

Das Maximum bei 300 m μ ist bei der Lignin-thioglykolsäure sehr breit, was bei der Beteiligung verschiedenartiger Gruppen nicht verwunderlich ist. Auf den Einfluß der Carboxylgruppen ist vielleicht zurückzuführen, daß das UV-Spektrum der Lignin-thioglykolsäure beim Übergang von saurer zu alkalischer Lösung keine Erhöhung und Verschiebung des 2. Maximums nach rechts zeigt, während bei den schwefel-freien Ligninpräparaten eine wenn auch schwache Erhöhung und Rechtsverschiebung



Abbild. 1—4. UV-Spektren in Wasser (—) und in $n/12$ NaOH (-----).

1. S -[2-Hydroxy-3-methoxy-benzyl]-thioglykolsäure (II).
2. S -[2,3-Dimethoxy-benzyl]-thioglykolsäure (III).
3. S -[α -Phenyl- β -(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)- α thyl]-thioglykolsäure (IV).
4. S -[α -Phenyl- β -(2,3-dimethoxy-phenyl)- α thyl]-thioglykolsäure (V).

eintritt. In Abbild. 6 ist die Absorption des ligninsulfonsauren Ammoniums und der 2-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VI) in saurer und alkalischer Lösung wieder-

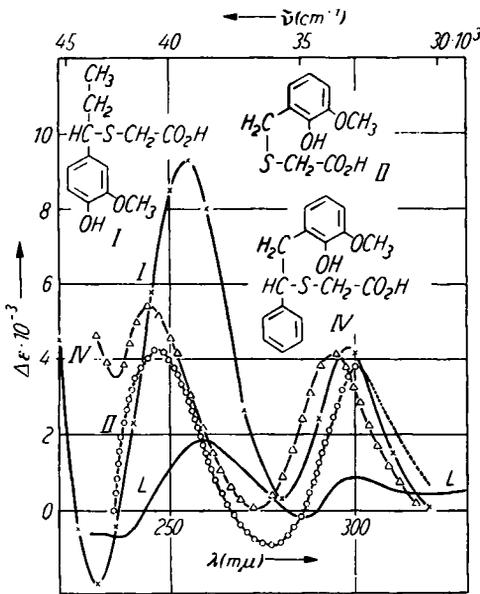


Abbildung 5. $\Delta\epsilon$ -Kurven der Lignin-thioglykolsäure (L; auf 1 Methoxyl bezogen) und der Modelle I, II, IV

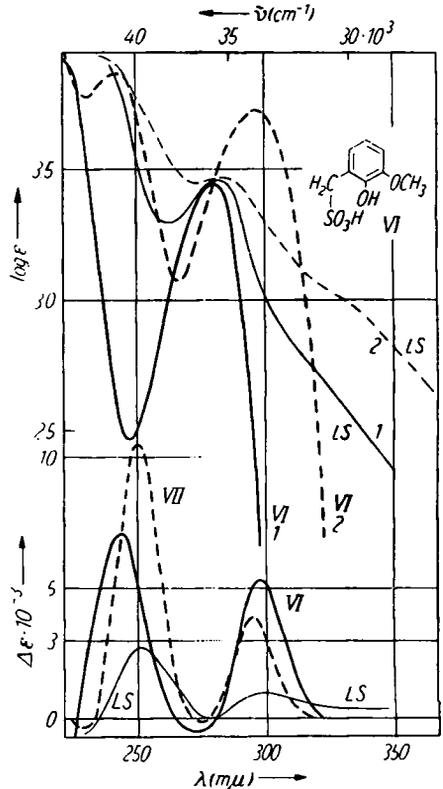


Abbildung 6. Oben: Absorptionskurven, neutral und alkalisch, von 2-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VI) und von ligninsulfonsaurem Ammonium (LS); 1: neutral, 2: in $n/_{10}$ NaOH. Unten: $\Delta\epsilon$ -Kurven von VI sowie von 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VII) nach AULIN-ERDTMAN¹¹⁾ und von ligninsulfonsaurem Ammonium (LS)

Tab. 2. Maxima und Minima, Wellenlängen und Extinktionen in saurer Lösung. Lösung in Dioxan¹²⁾/Wasser (9:1)

| Verbindung | 1. Maximum (mμ) log ε | Minimum (mμ) log ε | 2. Maximum (mμ) log ε | 3. Maximum (mμ) log ε |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| II | | 256 2.92 | 282 3.55 | |
| III | | 257 2.78 | 278 3.20 | |
| IV | 232 3.53 | 251 3.00 | 278 3.36 | |
| V | | 253 2.99 | 273 3.20 | 280 3.17 |
| VI | | 247 2.47 | 280 3.44 | |
| Lignin-thioglykolsäure | | 265 3.46 | 286 3.60 | |
| Ligninsulfonsaures Ammon. | | 262 3.29 | 282 3.42 | |

gegeben sowie die $\Delta\epsilon$ -Kurve dieser Säuren. Zugleich ist die $\Delta\epsilon$ -Kurve der 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VII)¹¹⁾ abgebildet.

Tab. 3. Maxima und Minima, Wellenlängen und Extinktionen in alkalischer Lösung. Lösung in $n/10$ NaOH

| Verbindung | 1. Maximum ($m\mu$) | $\log \epsilon$ | Minimum ($m\mu$) | $\log \epsilon$ | 2. Maximum ($m\mu$) | $\log \epsilon$ | 3. Maximum ($m\mu$) | $\log \epsilon$ |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| II | | | 267 | 3.15 | 298 | 3.62 | | |
| III | | | 254 | 3.09 | 274 | 3.36 | | |
| IV | (243) | (3.83) | 268 | 3.27 | 292 | 3.65 | | |
| V | | | 250 | 3.13 | 270 | 3.35 | 277 | 3.68 |
| VI | | | 266 | 3.07 | 297 | 3.72 | | |
| Lignin-thioglykolsäure | | | 272 | 3.68 | 280 | 3.60 | | |
| Ligninsulfonsaures Ammon. | | | 273 | 3.45 | 284 | 3.47 | | |

Tab. 4. $\Delta\epsilon$ -Werte

| Verbindung | 1. Maximum $m\mu$ | $\Delta\epsilon \cdot 10^{-3}$ | Minimum $m\mu$ | $\Delta\epsilon \cdot 10^{-3}$ | 2. Maximum $m\mu$ | $\Delta\epsilon \cdot 10^{-3}$ |
|---------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| I ¹³⁾ | 255 | 9.34 | 280 | 0.3 | 298 | 4.24 |
| II | 246 | 4.3 | 277 | -0.8 | 300 | 3.84 |
| IV | 244 | 5.4 | 270 | 0 | 294 | 4.2 |
| Lignin-thioglykolsäure | 259 | 1.9 | 286 | -0.2 | 298 | 0.9 |
| Ligninsulfonsaures Ammon. | 251 | 2.7 | 279 | 0 | 298 | 1.1 |

Die Konzentration wurde bei den Modellsubstanzen in Mol/l und bei der Lignin-thioglykolsäure durch ϵ/OCH_3 berechnet.

Es wird eine Aufgabe der Ligninchemie bleiben, nach weiteren Erklärungen für die Feststellung zu suchen, daß die Phenolgruppenbestimmung bei dem Thioglykolsäurelignin nach dem $\Delta\epsilon$ -Verfahren so weit hinter den titrimetrisch ermittelten Werten zurückbleibt, deren Zuverlässigkeit durch unsere Modellversuche bekräftigt wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Präparate

S-[2-Hydroxy-3-methoxy-benzyl]-thioglykolsäure (II): Die Lösung von 5 g *o*-Vanillylalkohol in 10 ccm Thioglykolsäure (Mercaptoessigsäure) und 3 Tropfen Borfluorid/Äther wird 48 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und in 200 ccm Wasser gegossen. Der ausgefallene Sirup wird gründlich mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die wäBr. Schicht wird angesäuert und der ausgefallene Sirup in Äther aufgenommen. Dieser hinterläßt einen hellgelben Sirup, der mit heißem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und warm filtriert wird.

Wenn die Säure nicht kristallisiert, müssen Impfkristalle beschafft werden. Zu diesem Zweck wird der aus der Natriumhydrogencarbonatlösung hinterbleibende farblose Sirup, der aus 5–6 Substanzen besteht, im Elphor-H-Gerät in $m/1000$ Natriumacetat/Essigsäure-

¹¹⁾ G. AULIN-ERDTMAN, Svensk Papperstidn. 56, 289 [1955].

¹²⁾ Gereinigt nach W. STUMPF, Monogr. zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn. 68, Verlag Chemie 1956.

¹³⁾ p_H 12.0, G. AULIN-ERDTMAN, Svensk Papperstidn. 57, 757 [1954]. Hier auch weitere Kurven der Lignin-thioglykolsäure.

Puffer (p_H 5.1; 136 mg $CH_3 \cdot CO_2Na \cdot 3H_2O$ und 60 mg $CH_3 \cdot CO_2H$ im Liter) der Ionophorese unterworfen. Die Anteile größeren Molekulargewichts wandern langsamer. Die am weitesten wandernde Substanz wurde abgesondert, in verd. Natriumcarbonatlösung gelöst und mit verd. Salzsäure in Fraktionen ausgefällt. Aus der Fraktion, die bei p_H 3 erhalten wurde, konnte die gesuchte Verbindung in kleiner Menge zur Kristallisation gebracht werden. Wird damit die Hauptmenge angeimpft, so erhält man 2.7 g Kristalle (36%), Schmp. 95–96°.

$C_{10}H_{12}O_4S$ (228.3) Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.02 OCH_3 13.58
Gef. C 53.26 H 5.82 S 13.81 OCH_3 13.70

S-[2,3-Dimethoxy-benzyl]-thioglykolsäure (III): Die Lösung von 5 g 2,3-Dimethoxybenzylalkohol in 10 ccm Thioglykolsäure und 3 Tropfen Borfluorid/Äther wird nach 48 Stdn. mit Äther verdünnt und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Das mit Säure ausgefällte, ölige Produkt wird mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem Ätherrückstand wird bei 60°/0.05 Torr überschüssige Thioglykolsäure entfernt. Durch Anreiben des Rückstandes mit Ligroin kristallisiert die Masse. Sie wird in Äther gelöst und unter vorsichtigem Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht. Nach 6 maligem Umkristallisieren schmilzt die Säure bei 73°. Ausb. 3 g (42% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_4S$ (242.3) Ber. C 54.53 H 5.82 S 13.22 OCH_3 25.62
Gef. C 54.68 H 5.94 S 13.46 OCH_3 25.69

S-[α -Phenyl- β -(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-äthyl]-thioglykolsäure (IV): 2 g α -Phenyl- β -(2-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-äthanol¹⁴⁾ werden mit 10 ccm Thioglykolsäure übergossen und durch Zugabe von 0.5 ccm Borfluorid/Äther in Lösung gebracht. Nach 60 Stdn. wird in 300 ccm Wasser gegossen. Der Niederschlag wird wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, in gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung übergeführt und nach dem Ansäuern wieder in Äther aufgenommen. Diese Lösung wird gründlich mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand wird in heißem Benzol gelöst, kurz mit Aktivkohle gekocht, filtriert und in Portionen mit Petroläther versetzt. Die Ausbeute an Kristallen beträgt 1.6 g (59% d. Th.). Schmp. 91–92°.

$C_{17}H_{18}O_4S$ (318.4) Ber. C 64.20 H 5.69 S 10.00 OCH_3 9.72
Gef. C 64.12 H 5.75 S 10.17 OCH_3 9.78

S-[α -Phenyl- β -(2,3-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-thioglykolsäure (V): 3 g α -Phenyl- β -(2,3-dimethoxy-phenyl)-äthanol (Schmp. 52–53°)¹⁴⁾ werden in 10 ccm Thioglykolsäure und 0.5 ccm Borfluorid-ätherat gelöst. Nach 2 Tagen wird wie bei Substanz III aufgearbeitet. Kristalle aus Ligroin. Ausb. 2 g (58% d. Th.). Schmp. 91–92°.

$C_{18}H_{20}O_4S$ (332.4) Ber. C 65.12 H 6.66 S 9.65 OCH_3 18.67
Gef. C 64.82 H 6.38 S 9.82 OCH_3 18.54

Lignin-thioglykolsäure: 10 g mit Aceton/Wasser (85:15 Vol.) extrahiertes und getrocknetes Fichtenholzmehl werden mit 50 ccm wasserfreier, frisch destillierter Thioglykolsäure gemischt und mit 3 ccm Borfluorid/Äther versetzt. Nach 3 Tagen wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die mit der Hand abgepreßte Holzmasse wird mit 50 ccm 2*n* NaOH übergossen und nach 2 Tagen abgesaugt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag warm gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.3–3.4 g. Die Analyse ist S. 809 mitgeteilt. Das Präparat ist frei von Tetrakis-[carboxy-methyl-mercapto]-1.4-dithian¹⁵⁾.

¹⁴⁾ K. FREUDENBERG und K. DALL, noch unveröffentlicht.

¹⁵⁾ Selbstkondensat der Thioglykolsäure. A. SCHÖBERL und G. WIEHLER, Liebigs Ann. Chem. 595, 101 [1955].

Längeres Aufbewahren in alkalischer Lösung (bis zu 10 Tagen) ändert den Methoxyl- und Schwefelgehalt nicht. Die Substanz löst sich in Pyridin, nicht aber in Äthylendiamin, weshalb die Titration in Pyridin ausgeführt wurde.

Vanillylalkohol: Durch katalytische Hydrierung des *Vanillins* in Methanol mit Raney-Nickel hergestellt. Ausb. 85–90 % d. Th.; Schmp. 114°.

*o-Vanillylalkohol*¹⁶⁾: *o-Vanillin* wird in Methanol mit Wasserstoff und Raney-Nickel hydriert. Sdp._{0.2} 135°. Farblose Nadeln aus Benzol. Schmp. 61°. Ausb. 60 % d. Th.

2-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure (VI): *o-Vanillylalkohol* wird nach LINDGREN⁶⁾ sulfoniert. 5 g werden mit 300 ccm Sulfitlauge (5 % SO₂, 1.4 % NaOH) 3 Stdn. auf 135° im Rohr erhitzt. Aus der Lösung wird das Schwefeldioxyd mit Stickstoff vertrieben. Die Lösung wird durch einen Kationenaustauscher gegeben und mit Pyridin versetzt. Nach der Filtration wird i. Vak. eingedampft und das Pyridinsalz mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle. Schmp. 155°.

C₁₃H₁₅NO₅S (297.3) Ber. C 52.50 H 5.17 N 4.72 S 10.77 OCH₃ 10.44
Gef. C 52.48 H 4.95 N 4.65 S 10.76 OCH₃ 10.51

Zur Herstellung des Ammoniumsalses wird in konz. Ammoniak gelöst und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdampfen i. Vak. wird in wenig Methanol gelöst und vorsichtig mit Äther versetzt. Farblose Nadeln. Schmp. 239–244°.

C₈H₁₃NO₅S (235.3) Ber. C 40.84 H 5.53 N 5.96 S 13.63 OCH₃ 13.19
Gef. C 40.82 H 5.58 N 5.81 S 13.52 OCH₃ 13.38

*4-Hydroxy-3-methoxy-benzylsulfonsäure*¹⁷⁾ (VII): Das Pyridinsalz¹⁷⁾ kristallisiert aus Methanol. Schmp. 188–189°.

C₁₃H₁₅NO₅S (297.3) Ber. C 52.50 H 5.17 N 4.72 S 10.77
Gef. C 52.82 H 5.27 N 4.61 S 10.80

Ligninsulfonsaures Ammonium: Das ligninsulfonsaure Ammonium wird in Anlehnung an die Vorschrift von K. FREUDENBERG und W. HEIMBERGER dargestellt¹⁸⁾. Um eine Fraktionierung der Säure zu vermeiden, wird auf den Gebrauch eines Ionenaustauschers verzichtet. In einem regelbaren Bombenofen werden 10 g harzfreies Fichtenholz mit 60 ccm einer Kochlauge aus 0.75 % NH₃ und 6.0 % SO₂ aufgeschlossen. Während 10 Stdn. wird die Temperatur von 40 auf 135° gesteigert und dann 8 Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Das Filtrat wird i. Vak. auf 30 ccm eingengt und mit einer gesätt. wäßrigen Lösung von Dihydrobenzacridinhydrochlorid¹⁹⁾ unter starkem Rühren bei 60° gefällt²⁰⁾. Das Salz wird abzentrifugiert und gewaschen, bis keine Chlorionen mehr nachzuweisen sind.

Gef. C 66.45 H 5.70 N 2.63 S 4.79 OCH₃ 6.59

Das Salz wird mit verd. Ammoniak übergossen und das Filtrat sorgfältig ausgeäthert. Die klare Lösung wird i. Vak. eingengt, zuletzt in der Gefriertrocknungsapparatur.

Bei der Titration nach BROCKMANN und MEYER³⁾ sind folgende Einzelheiten zu beachten: Vor jeder Titration muß in einer Blindprobe der Gehalt an Kohlendioxyd im Äthylendiamin ermittelt werden. Dieser wird dann vom Titrationswert der Substanz abgezogen. Die Apparatur wird während der Titration mit Hilfe von Natronkalk und Calciumchlorid vor CO₂

16) F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. [2] 158, 321 [1941]; E. ADLER und S. HERNESTAM, Acta chem. scand. 9, 319 [1955].

17) Hergestellt von Herrn KURT SCHOTTE.

18) Chem. Ber. 83, 519 [1950].

19) J. v. BRAUN und P. WOLFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3675 [1922].

20) W. LAUTSCH und G. PIAZOLO, Cellulosechemie 22, 48 [1944].

und Luftfeuchtigkeit geschützt. Der Meßfehler liegt um 2%. Der Titer der Natriumcolaminatlösung wird mehrmals am Tage potentiometrisch gegen Benzoesäure gestellt. Die Brauchbarkeit der Natriumcolaminatlösung wird durch Titration der Salicylsäure geprüft. Erreicht die Titration noch den zweiten Potentialsprung, der vom Hydroxyl der Salicylsäure herrührt, so ist die Lösung zu verwenden. Im allgemeinen ist sie 24–48 Stdn. haltbar. Nach dieser Methode können nur Substanzen titriert werden, die in Alkali gegen Sauerstoff hinreichend beständig sind. Sind sie es nicht, so werden sie durch den an der Platinelektrode absorbierten Sauerstoff oxydiert und depolarisieren die Elektrode.

Darstellung des wasserfreien Äthylendiamins: 3000 ccm käufliches 70-proz. Äthylendiamin werden mit 1500 g technischem Ätznatron in Schuppen auf dem Wasserbad 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Apparatur ist mit einem Natronkalkrohr zu schützen. Es bilden sich zwei Phasen aus. Das Ätznatron geht vollständig in Lösung und befindet sich in der unteren wäßrigen Phase. Die obere Schicht wird abgetrennt und erneut 6 Stdn. mit 500 g Ätznatron auf dem Wasserbad behandelt. Sollten sich erneut zwei Phasen bilden, was zuweilen vorkommt, muß die Behandlung mit NaOH nochmals wiederholt werden. Das so erhaltene Äthylendiamin wird mit 30 g Natrium versetzt, 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Stickstoff abdestilliert. Zum Schmieren der Schiffe verwendet man mit Vorteil Siliconfett. Ist richtig gearbeitet worden, bildet sich beim Rückflußkochen des Äthylendiamins mit Natrium ein sehr voluminöser Niederschlag. Das Natrium darf bis zum Ende der Destillation nicht vollständig verbraucht sein.

Bereitung wasserfreien Colamins: Colamin wird mit frisch destilliertem Xylol im Verhältnis 2:1 versetzt. Über eine gut wirkende Kolonne wird zunächst bis zum Siedepunkt des Colamins destilliert. Dann bringt man durch einen Ansatz in den Destillationskolben ca. 5 g Natrium pro 1000 ccm Colamin ein und destilliert das Colamin ab. Der Vorlauf ist getrennt aufzufangen. Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd in die Apparatur ist zu verhindern. Die Schiffe werden ebenfalls mit Siliconfett behandelt.

Bereitung der Natriumcolaminatlösung: Ungefähr 60 mg Natrium (man schneidet ein entspr. Stück von 3:4:5 mm unter Petroläther) werden mit Colamin gewaschen und dann in eine mit Stickstoff gespülte Schliffflasche gebracht, die 2 ccm Colamin enthält. Es ist vorteilhaft, das Natrium in zwei Teile zu zerlegen, da es sich dann schneller in Colamin löst. Der gut gefettete Schliffstopfen wird lose eingesetzt. Bei 35° löst sich das Natrium innerhalb von 2–3 Stdn. auf. Dann füllt man mit 100 ccm Äthylendiamin auf und schüttelt kräftig um. Ist vorschriftsmäßig gearbeitet worden, muß die Lösung vollkommen klar sein. Getrübte Lösungen sind zu verwerfen. Die Colaminatlösung hält sich nur 2–3 Tage. Sie ist sehr lichtempfindlich und muß deshalb im Dunkeln aufbewahrt werden. Die einzelnen Lösungsmittel entnehme man grundsätzlich nur mit der stickstoffgespülten Pipette aus den Vorratsgefäßen und verwende die Pipette nur einmal.

Beispiel einer Titration: 2–10 mg Substanz werden in ein Kölbchen eingewogen; ein Rührkern wird eingebracht. Aus einer mit einem Natronkalkrohr geschützten Bürette läßt man 3 ccm Äthylendiamin zufließen und steckt das Kölbchen sofort auf die Titrationsbürette auf. Um Kriechströme zu vermeiden, werden die Glasteile in der Nähe der Elektrodenzuleitungen mit einem alkoholgetränkten Wattebausch abgerieben und getrocknet. Nach 1–5 Min. stellt sich ein konstantes Potential ein. Die Titration beginnt; während der Titration wird gerührt. Nach jeder Reagenzzugabe wartet man konstante Potentialstellung ab. Die Dauer einer Titration beträgt etwa 20–30 Min. Der Blindwert und der Titer gegen Benzoesäure werden ebenfalls potentiometrisch ermittelt. Soll höchste Genauigkeit erzielt werden, wird in folgender Reihenfolge titriert: Blindwert – Titerstellung – Titration – Titerstellung – Blindwert.