

# Untersuchungen über Lignin

## II. Kalischmelze der Lignosulfosäuren

Von

Max Höinig und Walter Fuchs

Aus dem Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie  
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1919)

### Allgemeiner Teil.

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> ist ein Weg mitgeteilt worden, auf dem eine Sonderung der Lignosulfosäuren in drei Fraktionen erreicht werden kann. Im Anschluß an den hierdurch erbrachten Nachweis, daß die in der Literatur als »Lignosulfosäure« bezeichnete Substanz nicht einheitlich sei, sondern vielmehr ein Gemenge ähnlicher Körper, teilten wir damals mit, daß wir die Untersuchung der Spaltungsprodukte in Angriff genommen hätten und hierbei auf Verwandte höherer Phenole gekommen wären, worüber Genaueres erst in einer künftigen Arbeit mitgeteilt werden könne. Zeitumstände unterbrachen damals unsere Arbeit und wir konnten sie erst ganz kürzlich wieder aufnehmen. Die Untersuchung dauert fort; zu vorstehender Mitteilung veranlaßt uns der Umstand, daß uns soeben durch das Chem. Zentralblatt eine Arbeit von Melander bekannt wird, die gleichfalls von den Lignosulfosäuren und ihren Spaltprodukten handelt.<sup>2</sup> Die Arbeit ist uns im Original nicht zugänglich; aus dem Referat ist nicht

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 39, 1 ff. (1917).

<sup>2</sup> Ch. Z., 1919, I, 863; [Teknisk Tidskr. 1918, Nr. 10 bis 12].

ersichtlich, ob dem Autor die unserer vorliegenden Mitteilung vorangehende<sup>1</sup> bekannt war.

Nach dem Referat erklärt auch Melander die von ihm durch Aussalzen von Sulfitablauge mittels Kochsalz erhaltene Substanz als eine Mischung hochmolekularer, in Bezug auf die Eigenschaften gleichartiger Ligninsulfosäuren. Diese Mischung nennt er  $\alpha$ -Lignin-S-säure. Sie lieferte beim Schmelzen mit Alkali unter wechselnden Bedingungen Vanillinsäure oder Protokatechusäure und Pyrokatechin, daneben Essigsäure und in geringer Menge höhere Fettsäuren. Die Ausbeute an Pyrokatechin betrug bis zu 10% der organischen Substanz des Aussalzungsproduktes. Über die Ausbeute an den anderen genannten Substanzen enthält das Referat nichts; auch darüber, wie der Autor diese Verbindungen isoliert und identifiziert hat, ist aus dem Referat nichts zu ersehen.

Unsere eigenen Versuche haben bisher folgendes ergeben. Als Material dienten uns die Bariumsalze der Lignosulfosäuren, die wir nach dem bereits früher<sup>1</sup> mitgeteilten Gange in drei Fraktionen zerlegen konnten, die sich durch ihren Methoxylgehalt, der Reihe nach rund 12, 3 und  $4\frac{1}{2}$ %, übrigens auch durch ihre sonstigen analytischen Daten, voneinander unterschieden. Versuche, aus diesen Substanzen durch Erhitzen mit Lauge in eiserner Bombe, bei Temperaturen von 130° bis 180° ausgeführt, genügende Mengen krystallisierter Substanz zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Die Extraktion des angesäuerten Bombeninhalts mit Äther lieferte stets nur minimalste Mengen einer Substanz, die zwar angenehm nach Vanillin roch, gelegentlich auch als Anflug feiner, weißer Nadelchen erhalten wurde, wahrscheinlich aber mit Vanillin doch nicht identisch war. Jedenfalls aber war die Ausbeute an dieser Substanz so verschwindend klein, daß sich mit ihr nichts Rechtes anfangen ließ. Bessere Resultate wurden mit der Kalischmelze erzielt. Diese Versuche ergaben zunächst, daß die Abspaltung des Schwefels aus seiner organischen Bindung zwar schon bei 130 bis 140° beginne, aber erst bei einer viel höheren Temperatur, nämlich bei

---

<sup>1</sup> l. c.

300°, rasch praktisch vollständig werde. In diesem Temperaturintervall steigt die Menge des abgespaltenen Schwefels langsam an. Bei 160 bis 170° ist etwa ein Drittel, bei 200° sind kaum zwei Drittel desselben abgespalten. Nach dem Ergebnis dieser Versuche wurden sodann eine Reihe von Kalischmelzen bei 250 bis 300° durchgeführt. Näheres über die Ausführung der Kalischmelzen und der Schwefelbestimmung folgt weiter unten.

Die Aufarbeitung der Schmelze führte zunächst zu einer Zerlegung der verschmolzenen organischen Substanz in drei Anteile. Beim Auflösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern, Absaugen und Waschen mit Wasser hinterblieb nämlich ein in Wasser unlöslicher Anteil. Von dem in Lösung gebliebenen Teil ließ sich ein Teil mit Äther extrahieren, ein anderer nicht. Diese Verhältnisse trafen wir bei der Untersuchung aller drei Salzfraktionen an. In der vorliegenden Mitteilung beschränken wir uns auf die Angaben über den ätherlöslichen Anteil der verschmolzenen Substanz. Wir konnten aus der ätherischen Lösung in allen Fällen und in allen Fällen nur, Protokatechusäure isolieren. Diese Verbindung konnten wir mit aller Sicherheit identifizieren; wir erhielten sie in einer Menge, die, auf ungereinigte Säure bezogen, 10 bis 15 % des Ausgangsmaterials betrug. Bedenkt man noch, daß unsere Salze rund 25 % (im Falle der Fraktion III etwa 15 %) ihres Gewichtes an der Gruppe  $(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  enthalten, so ergibt sich, daß die gewonnene Protokatechusäure gar 13 bis 19 % der organischen Substanz des Ausgangsmaterials ausmachte. Was die restliche Menge der organischen Substanz anlangt, erhielten wir aus der Schmelze etwa ein Drittel von ihr in Form eines säureunlöslichen, amorphen Pulvers von saurem Charakter; weiters schied die ausgeätherte Lösung beim Eindampfen zur Trockne und Wiederaufnehmen in Wasser geringere Mengen organischer Substanz ab, während andere Mengen wieder in Lösung gingen. Wir konnten demnach etwa 80 % unseres Ausgangsmaterials nach durchgeführter Schmelze wiederfinden.

Zur Diskussion dieser Resultate bemerken wir folgendes; Aus dem Umstande, daß aus dem Ausgangsmaterial Schwefeldioxyd erst bei so hoher Temperatur praktisch vollständig

abzuspalten war, darf geschlossen werden, daß in der Substanz eine Sulfosäure aromatischen Charakters vorliegt. Da wir aus der Schmelze eine sehr beträchtliche Menge Protocatechusäure isolieren konnten, darf geschlossen werden, daß das Kohlenstoffskelett dieser Verbindung am Aufbau der Lignosulfosäuren besonderen Anteil hat. Durch die Arbeit Melander's und durch unsere, unabhängig von seiner und gleichzeitig mit seiner, durchgeführte Untersuchung ist also ein Einblick in die Struktur der Lignosulfosäuren eröffnet worden, der für die Beurteilung der Struktur des Lignins, dieses so verbreiteten und doch so wenig erforschten Naturstoffs, nicht ohne Bedeutung bleiben kann.<sup>1</sup>

Weitere Angaben über diesen Punkt wollen wir künftigen Mitteilungen vorbehalten. Hier wollen wir nur noch folgendes hinzufügen. Nach dem Referate im Zentralblatt<sup>2</sup> gibt Melander an, daß er durch Aussalzen mit Kochsalz aus der Sulfitlauge ein Produkt erhielt, welches von dem durch Aussalzen mit Chlorcalcium von Klason<sup>3</sup> erhaltenen erheblich abwich. Demgegenüber möchten wir zum wiederholten Male<sup>4</sup> darauf hinweisen, daß man überhaupt aus verschiedenen Laugen verschiedenartig zusammengesetzte Produkte erhalten kann, was ja gleichfalls ein Beweis dafür ist, daß die »Lignosulfosäure« eben keine einheitliche Substanz ist. Als wir aber noch vor dem Erscheinen der Arbeit Melander's unsere Lauge durch Kochsalz aussalzten, das Aussalzprodukt durch Dialyse reinigten und sodann mit unserer I. Fällungsfraction verglichen, konnten wir im wesentlichen die Identität dieser beiden Produkte feststellen. Wir möchten daher auch vermuten, daß der von Klason abweichende Befund Melander's mehr durch die Natur seiner Lauge als durch die Natur seiner Methode verursacht wurde.

Wir fassen die Resultate der hier mitgeteilten Versuche zum Schlusse noch kurz zusammen.

---

<sup>1</sup> Vergl. hierzu auch Klason in einer uns nicht zugänglichen Arbeit, ref. C 1919, I, 92.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> C 1919, I, 92.

<sup>4</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, 39, 1 ff. (1917).

1. Die Lignosulfosäuren sind komplizierte, aromatische Sulfosäuren.

2. Bei ihrer Kalischmelze entsteht Protokatechusäure; diese Säure hat vermutlich, wenigstens mit ihrem Kohlenstoffskelett, am Aufbau der Lignosulfosäuren besonderen Anteil.

## Experimenteller Teil.

### 1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Nach dem schon früher<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren wurden 25 l Sulfitablauge aufgearbeitet. Die schließlich erhaltene Lösung der Bariumsalze wurde im Vakuum auf 1 l Flüssigkeit eingengt und durch Eingießen in 5 l Alkohol gefällt. Die so erhaltene erste Fraktion (I), die Bariumsalze *A*, *B* und *C* der früheren Arbeit, wurde nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° fein gepulvert. Das braune amorphe Pulver wog 220 g. Aus dem Filtrat dieser Fraktion wurde der Alkohol abdestilliert, die Flüssigkeit auf 150 cm<sup>3</sup> eingengt und durch Eingießen in 1500 cm<sup>3</sup> Alkohol die nächste Fraktion (II), das Bariumsalz *D* der früheren Arbeit, isoliert. Diese Fraktion stellte, wie die vorige behandelt, ein hellbraunes, amorphes Pulver dar und wog 40 g. Durch Eindampfen des Filtrats dieser Fraktion im Vakuum zur Trockne wurde endlich als letzte Fraktion (III) das Bariumsalz *E* der früheren Arbeit als gelbes, 40 g betragendes Pulver gewonnen. Wir haben natürlich auch das Material der früheren Darstellung verwendet.

### 2. Spaltungsversuche in der Bombe.

In wiederholten Versuchen wurden je 25 g der Fraktion I in eiserner Bombe mit wässriger Kalilauge im Paraffinbade erhitzt. Die Temperatur variierte zwischen 130 und 180°, die Konzentration der Lauge zwischen 10 und 50%, die Dauer eines jeden Versuchs betrug 6 Stunden. Zur Aufarbeitung wurde der Bombeninhalte angesäuert und das Filtrat des ausfallenden Niederschlags ausgeäthert. Die Untersuchung des Ätherauszuges ergab das im allgemeinen Teil skizzierte

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 39, 9 (1917).

ungünstige Resultat, weshalb wir unsere Versuchsanordnung verließen und zur Kalischmelze übergingen. Der eben erwähnte Niederschlag konnte nach Aussehen und Menge die unveränderte, angewandte Lignosulfosäure sein. Wir machten nun aber die interessante Beobachtung, daß sich aus diesem Niederschlag durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung Schwefeldioxyd abspalten läßt, was bei der ursprünglichen Lignosulfosäure nicht gelingt. Wir gedenken diese Beobachtung gelegentlich zu verfolgen.

### 3. Kalischmelze der I. Fraktion.

Die Kalischmelzen wurden in einem Nickeltiegel vorgenommen; bei jedem Versuch wurden 2 g Substanz mit 8 g Kali und 8  $cm^3$  Wasser verschmolzen. Zunächst wurde eine Reihe von 6 Versuchen durchgeführt, um über die bei verschiedenen Temperaturen abspaltbaren Schwefelmengen Aufschluß zu gewinnen. Zur Bestimmung des abgespaltenen Schwefels wurde die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung sodann auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. In einem aliquoten Teile der Lösung wurde sodann das vorhandene Schwefeldioxyd durch Destillation mit Phosphorsäure ausgetrieben, in Natriumcarbonatlösung aufgefangen, mit Bromwasser oxydiert und schließlich als Bariumsulfat gewogen. Wir überzeugten uns davon, daß das in der alkalischen Lösung Unlösliche Bariumsulfat entweder gar nicht oder — bei Schmelzen oberhalb 250° — höchstens in minimalen Spuren enthielt. Das Ausgangsmaterial enthielt, wie festgestellt wurde, 6.29% Schwefel.

0.4398 g Substanz; 0.1996 g  $BaSO_4$  (Asboth).

Bei 135 bis 140° wurden nur wenige Prozente, bei 160 bis 170 etwa 35, bei 200° etwa 59, bei 240 bis 250° etwa 70, bei 300° aber nahezu 90% des vorhandenen Schwefels abgespalten. Bis zu dieser Temperatur bleibt die Schmelze verhältnismäßig dünnflüssig und läßt sich auch gut durchrühren. Oberhalb 300° aber wird die Masse rasch fest und ballt sich zu Klumpen zusammen; und bei 320° war auch schon gelegentliches Verglimmen der organischen

Substanz an der Tiegelwand konstatiert. Bei jeder Schmelze wurde die Maximaltemperatur etwa 10 Minuten lang eingehalten.

Die zwischen 250 und 300° durchgeführte Schmelze wurde nunmehr einigemal wiederholt. Es wurde dabei in der Weise verfahren, daß 8 g festes Kali und 8  $cm^3$  Wasser im Nickeltiegel auf 240 bis 250° erhitzt und sodann 2 g der Substanz unter stetem Rühren in kleinen Portionen eingetragen wurden. Lebhaftes Schäumen begleitete die Reaktion. Nach dem völligen Eintragen der Substanz wurde die Temperatur allmählich bis auf etwa 300° gesteigert und die Schmelze bei dieser Temperatur nicht länger als 10 Minuten erhalten. Zur weiteren Verarbeitung wurden mehrere Schmelzen miteinander vereinigt.

Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Er bildete ein schwarzbraunes, amorphes Pulver, welches in Natriumbicarbonat bei längerem Stehen in Lösung ging und aus der Lösung durch Ansäuern wieder herausgefällt werden konnte.

Das saure Filtrat war rotbraun gefärbt, aber klar; es wurde im Schacherlapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und sodann abdestilliert. Er hinterließ eine hellbraune, harzige Masse, die beim Behandeln mit Benzol in der Wärme eine festere Konsistenz annahm und, nach dem Abfiltrieren des Benzols mit Wasser aufgenommen, in siedender wässriger Lösung mit Tierkohle entfärbt werden konnte. Beim Einengen der Lösung schied sich eine gelblichweiße Substanz, die sich unter dem Mikroskop als krystallisiert erwies. Nach neuerlichen Umkrystallisieren zeigte die Verbindung folgende Eigenschaften. In Wasser war sie leicht nur in der Wärme löslich, in Alkohol und Äther war sie löslich, in Benzol unlöslich. Die wässrige Lösung gab mit Bleiacetat einen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat in Tiefrot überging. Der Schmelzpunkt lag bei 199°, ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat von

Protokatechusäure Kahlbaum zeigte keine Depression. Es lag also zweifellos Protokatechusäure vor.

Das Benzolfiltrat hinterließ beim Verdunsten minimale Spuren einer schmierigen Substanz, welche die Eisenchloridreaktion des Brenzkatechins zeigte. Angesichts der geringen Menge mußten wir auf eine genaue Identifizierung verzichten.

Die durch Äther extrahierte Lösung enthält auch nach erschöpfender Extraktion immer noch organische Substanz. Beim Eindampfen des Filtrats zur Trockne und Wiederaufnehmen mit Wasser blieb ein Teil dieser Substanz in Form brauner, amorpher Flocken ungelöst, ein anderer Teil ging wieder in Lösung.

#### 4. Kalischmelze der II. und III. Fraktion.

Die II. Fraktion, das Bariumsalz *D* der ersten Mitteilung, zeigte bei der Kalischmelze ein ganz ähnliches Verhalten wie die erste. Bei der Aufarbeitung der gleichfalls zwischen 250° und 300° vorgenommenen Schmelze ergab sich, daß auch hier der sowohl in Wasser als auch in Äther lösliche Anteil in der Hauptsache aus Protokatechusäure bestand, die genau so, wie bei der I. Fraktion angegeben, identifiziert wurde. Außer Protokatechusäure enthielt der Ätherextrakt nur noch Spuren anderer Substanzen, wahrscheinlich Brenzkatechin.

Was die III. Fraktion, das Bariumsalz *E* unserer ersten Mitteilung, anlangt, so ließ sich aus diesem Salze der Schwefel etwas leichter und noch vollständiger abspalten als aus den ersten zwei Fraktionen. Die Aufarbeitung der Kalischmelze dieser Fraktion ergab in qualitativer Hinsicht dasselbe Bild, wie die beiden anderen Fraktionen, nicht aber in quantitativer Hinsicht, wie die folgenden Angaben erkennen lassen.

#### 5. Die Ausbeute der Schmelzen.

Je 2 *g* der I. Fraktion lieferten 0·6 bis 0·7 *g* des in Wasser unlöslichen amorphen Pulvers von saurem Charakter und 0·2 bis 0·3 *g* roher Protokatechusäure. Ebenfalls 0·2 bis 0·3 *g* schwer war das braune amorphe Pulver, das sich ausschied, wenn wir die vom Äther befreite wässrige Lösung zur Trockne eindampften und den Rückstand wieder mit



Wasser aufnahmen. Geringe weitere Mengen organischer Substanz gingen bei dieser Behandlung auch neuerlich in Lösung. Mit den hier mitgeteilten Zahlen stimmen die korrespondierenden Zahlen der II. Fraktion so ziemlich überein. Abweichend hiervon zeigte sich bei der Aufarbeitung der III. Fraktion, daß hier die wasserunlösliche Substanz nur etwa 0·4 g, die rohe Protokatechusäure nur etwa 0·1 g von 2 g Ausgangsmaterial betrug, während dagegen die tiefdunkle, nach dem Ausäthern hinterbleibende wässrige Lösung weit mehr organische Substanz enthielt, als dies bei Fraktion I und II der Fall war.

---