

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. III.

(Über den Anteil der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure
in der Sulfitablauge.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung
und Abteilung für Chemie des Holzes.

Von K. Kratzl und I. Khautz.

(Eingelangt am 12. Dez. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dez. 1946.)

Durch vergleichende Hydrolyse und Oxydation am selben Ligninsulfosäurepräparat wird der Anteil der „hydrolysierbaren“ Ligninsulfosäure in den Gesamtligninsulfosäuren der Sulfitablauge festgestellt.

Durch aufeinanderfolgende Hydrolyse und Oxydation wird das Vorkommen von nichtsulfoziierten Anteilen, die dem Vanillinsystem angehören, geprüft.

Wir haben in der nachfolgenden Tabelle die Analysenresultate verschiedener Ligninsulfosäurepräparate und die Mengen des durch hydrolytischen und oxydativen Abbau erhältlichen Vanillins vergleichenderweise gegenübergestellt. Weiter geben wir auch, um die Fehlerbreite der Methode zu zeigen, immer die Parallelversuche und den Mittelwert an (Tabelle 1).

Der Vergleich der Ausbeuten von Hydrolyse und Oxydation ist noch mit großen Unsicherheiten behaftet. Bei der Oxydation wird, wie *K. Freudenberg*¹ ausführte, ein Teil des Vanillins zerstört, während dies für die milde Hydrolyse weniger in Betracht kommt. Andererseits verläuft die Hydrolyse, wie aus den Modellversuchen hervorgeht, meist nicht quantitativ.

Wir haben aus technischen Sulfitablaugen bzw. Sulfiteschlempen gewonnene Ligninsulfosäuren untersucht. Im Versuch Nr. 9 wurde die Ligninsulfosäure einer technischen Kochung über einen Kationenaustauscher entkalkt und gegen Wasser dialysiert, wobei die niedermolekularen Fraktionen durch die Membran diffundierten. Der nicht dialysierte Anteil enthält immerhin noch 6% Asche. Die Ligninsulfosäure des Versuches Nr. 10 wurde durch Chinolinfällung nach *K. Freudenberg* dargestellt. Da uns kein Dialysator zur Verfügung stand, wurde das Natriumsalz durch

¹ *K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

Tabelle 1.

Nr.	Analyse			Auf Trockensubstanz berechnet						Auf Ligningehalt berechnet. % OCH ₃ = 14,5			
	% OCH ₃	% S	% Asche	% Vanillin aus Hydrolyse			% Vanillin aus oxyd. Abbau			% Ligninanteil in T. S.	% Vanillin aus Hydrolyse	% Vanillin aus oxyd. Abbau	% Anteil des hydrolysierten Vanillins
				I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert				
9	10,5	8,2	6,0	—	3,8	3,8	6,8	7,7	7,3	65,1	5,8	11,0	52,7
10	9,8	5,2	34,4	1,9	2,3	2,1	8,6	7,7	8,1	60,0	3,5	13,7	25,6
11	9,3	7,3	15,3	2,5	2,5	2,5	—	5,1	5,1	57,4	4,4	8,9	49,0
11α	—	—	—	0,5	0,5	0,5	2,5	3,1	2,9	—	0,8	5,0	—
11β	—	—	—	—	0,07	0,07	—	—	—	—	0,1	—	—
11γ	—	—	—	—	3,07	3,07	—	—	5,4	57,4	5,4	9,4	—
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N

Zu Rubrik K—M:

Überschlagsmäßig kann man nach K. Freudenberg¹ den Ligningehalt der Ligninsulfosäure aus dem Methoxygehalt berechnen, wenn man für das Lignin den Methoxygehalt von 14,5% einsetzt und für das Methoxyl, das nicht dem Lignin an- gehört, 1/10 des gefundenen Methoxyls abrechnet.

$$\% \text{ Ligninanteil in T. S.} = \frac{\text{gef. OCH}_3 - \frac{\text{gef. OCH}_3}{10}}{14,5} \cdot 100$$

Zu Rubrik N:

Darin wird angegeben, wieviel % der Anteil des durch Hydrolyse gewonnenen Vanillins zu dem durch Oxydation erhaltenen beträgt.

Zu Zeile 11α bis 11γ:

11α gibt die Vanilinnmenge an, die man durch eine 1. Nachhydrolyse und Nachoxydation erhält.

11β gibt die Menge des durch eine 2. Nachhydrolyse faßbaren Vanillins an.

11γG erfaßt die Summe der durch 3 Hydrolysen gewonnenen Vanilinnmengen.

11γJ stellt die Menge des durch 1malige Hydrolyse + des durch Nachoxydation gewonnenen Vanillins dar.

11γL Summe des durch 3 Hydrolysen gewonnenen Vanillins auf Ligningehalt berechnet.

11γM wie 11γJ, aber auf Ligningehalt berechnet.

(Die verhältnismäßig niederen Ausbeuten an Vanillin sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß wir Sulfitablaugen verwenden mußten, die jahrelang gestanden waren.)

Ausgießen in viel Alkohol gereinigt. Weiters untersuchten wir eine Ligninsulfosäure in technischer Schlempe, ohne sie zu isolieren (Nr. 11).

Die auf verschiedene Weise hergestellten Ligninsulfosäurepräparate waren in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden. Bei Parallelversuchen mit ein und derselben Ligninsulfosäure wurden bei der Hydrolyse eine Genauigkeit von etwa 0,5% und von rund 1% bei der Oxydation erzielt.

Es wäre wichtig festzustellen, ob die wesentlich geringere Ausbeute bei der Hydrolyse tatsächlich auf einen prinzipiell anderen Reaktionsvorgang wie bei der oxydativen Spaltung zurückzuführen ist, oder ob nur durch die milderen experimentellen Bedingungen ein gradueller Unterschied vorliegt. *W. Lautsch*² weist schon darauf hin, daß bei der „alkalischen Druckkochung“ das Vanillin fast ausschließlich den sulfonierten Einheiten des Lignins entstammt, während dies bei der Oxydation nicht der Fall ist. Wir haben daraufhin den Versuch so geleitet, daß wir Ligninsulfosäure zuerst der alkalischen Hydrolyse unterwarfen, das Vanillin isolierten und den noch etwas Schwefel enthaltenden Rest der Oxydation unterwarfen. Er liefert hierbei eine beträchtliche Menge Vanillin. Wird hingegen nach einer ersten Hydrolyse nach Abtrennung des gebildeten Vanillins der Rest ein zweites Mal hydrolysiert, so entsteht zwar neuerlich etwas Vanillin, es ist aber nur etwa ein Fünftel oder ein Sechstel des durch nachherige Oxydation erhältlichen. Durch eine dritte Hydrolyse erhält man nur mehr ganz geringe Mengen, u. zw. etwa 0,07% der Ausgangssubstanz. Bei einmaliger Hydrolyse dieses Präparats wurden 2,5% Vanillin, berechnet auf die Trockensubstanz, erzielt, bei dreimaliger Hydrolyse insgesamt 3,07%. Bei der direkten Oxydation desselben Präparates wurden 5,1% Vanillin, bei Hydrolyse und darauffolgender Oxydation des Restes 5,4% Vanillin erhalten. Es ist ohneweiters denkbar, daß die von *H. Hibbert* für die maximale Ausbeute gefundenen Bedingungen noch variationsfähig sind. Mehr Vanillin wäre zu erhalten, wenn man es der weiteren Einwirkung des Alkalis kontinuierlich entziehen könnte. So haben wir bei Modellsubstanzen durch Abdestillieren des Aldehyds wesentlich bessere Ausbeuten erhalten können. Es liegen die durch Hydrolyse erhältlichen Ausbeuten bei unseren Versuchen etwa zwischen 25 und 50% des überhaupt an Vanillin faßbaren Systems, jedenfalls immer beträchtlich unter den durch Oxydation erhältlichen Mengen. Es wird wohl so sein, daß durch die Hydrolyse ein Teil der Ligninsulfosäure entschwefelt wird, der kein Vanillin ergibt. Bei der Oxydation dieser Körper entsteht aber wieder Vanillin. So liefert z. B. die Hydrolyse der Ligninsulfosäure wie erwähnt etwas Acetovanillon. Dieses Phenol ergab aber bei der Oxydation³ fast quantitativ Vanillin.

Wir sehen, daß die Frage, ob in der Ligninsulfosäure selbst zwei verschiedene Anteile vorkommen, wobei der eine nur bei der Hydrolyse, der andere nur bei der Oxydation Vanillin ergibt, noch nicht entschieden ist. Der weitaus größte Teil des Schwefels wird allerdings schon bei der

² *W. Lautsch* und *G. Piazzolo*, *Cellulosechemie* **22**, 48 (1944).

³ *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 1209 (1943).

Hydrolyse abgespalten, denn *H. Hibbert*⁴ konnte analytisch feststellen, daß der Schwefelgehalt nach der Hydrolyse nur mehr recht gering ist. Die Reaktionen sind prinzipiell verschieden, wie aus den Modellversuchen und aus den Betrachtungen der Konstitutionsschemen des Lignins hervorgeht. Über die quantitative Seite des Problems läßt sich bis jetzt nur sagen, daß etwa ein Viertel bis ein Drittel des als Vanillin faßbaren Systems durch bloße Hydrolyse erhalten wird. Nach dem vorher Gesagten entstammt dieses Vanillin den Ligninsulfosäuren mit reversiblen Aldotypus in der Seitenkette.

Für die Sulfittierung des Lignins ist im Durchschnitt 1 S auf 20 C, somit 1 Sulfogruppe auf 2 Guajacylpropaneinheiten notwendig. *W. Lautsch*² konnte durch fraktionierte Fällung der Ligninsulfosäure mit Benzacridin nachweisen, daß wesentlich höher sulfurierte Anteile, die auch bei der Oxydation viel mehr Vanillin geben, vorhanden sind. Doch ist der Anteil dieser hochsulfurierten Fraktionen in der Gesamtligninsulfosäure verhältnismäßig gering. Selbst wenn bei der alkalischen Hydrolyse aus jeder sulfitierten Einheit Vanillin entstünde, könnte so ungefähr nur die Hälfte des bei der Oxydation erhältlichen Vanillins durch bloße Hydrolyse erhalten werden, da ja hiebei *nur* die *sulfitierten* Anteile *Vanillin* ergeben.

Es gibt sicher noch andere Sulfittierungsmöglichkeiten, wenn wir uns die mannigfaltige Reaktionsfähigkeit des Lignins vor Augen halten. So wird z. B. durch Sulfittierung von hochkondensierten Ligninpräparaten (Salzsäurelignin) der reversible Aldotypus stark zurückgedrängt. Darüber soll in der 4. Mitt. Näheres berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Nr. 9. Ligninsulfosäure: Eine Fichtenholzsulfitablage wurde mit Wofatit entkalkt, mittels Dialyse durch kongorot- und eiweiß-dichtgeprüfte Membranfilter von den niedermolekularen Anteilen befreit und im Vakuum zur Trockene eingedampft.

Gef. OCH₃ 10,54, 10,45, S 8,22, 8,15, Asche 6,08, 5,98.

5 g dieser Ligninsulfosäure wurden hydrolysiert und 0,4 g Vanillinhydrazon = 0,19 g Vanillin = 3,8% Vanillin gefunden. Beim oxydativen Abbau nach *Freundenberg* wurden aus 5 g Substanz 0,8% und 7,7% Vanillin erhalten.

Nr. 10. Chinolingefüllte Ligninsulfosäure: 4 l Fichtenholzschlempe wurden nach *K. Freundenberg*⁵ mit Chinolin gefällt. Nach Entfernung des Chinolins durch Vakuum-Wasserdampfdestillation wurde die im Vakuum eingeengte Lösung unter Rühren in überschüssigen Alkohol eingetragen. Aus 4 l Schlempe wurden durch Fällung mit 4 l Alkohol 70 g Ligninsulfosäure erhalten. Der Niederschlag war stickstofffrei und enthielt viel Asche.

Ausbeute 70 g.

Gef. OCH₃ 9,82, 9,71, S 5,34, 5,11, Asche 34,60, 34,17.

5 g dieses Präparates wurden hydrolysiert und 0,2 g bzw. 0,24 g Rohhydrazon = 0,096 bzw. 0,115 g Vanillin = 1,9 bzw. 2,3% gefunden. Der oxydative Abbau ergab 8,6% und 7,7% Vanillin.

⁴ *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 (1936); *H. Hibbert*, *L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 597 (1937); *F. Leger* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

Nr. 11. Fichtenholzschlempe: Eine alte technische Fichtenholzschlempe wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeengt. Die Lösung enthielt 18,65 g Trocken- substanz pro 100 ccm.

Gef. OCH_3 9,13, 9,40, S 7,24, 7,32, Asche 15,18, 15,51.

Hydrolyse: 50 ccm der eingedickten Fichtenholzschlempe (9,32 g T. S.) wurden mit 74,6 g NaOH und 260 ccm Wasser versetzt und hydrolysiert. In zwei völlig übereinstimmenden Parallelversuchen wurden 0,5 g Vanillinhydrazon = 0,24 g Vanillin (2,5%) erhalten.

Nachhydrolysen: 1. Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der obigen Hydrolyse wurde auf ca. 300 ccm eingeengt, der ausgefallene, abgesaugte und mit Äther ausgekochte Niederschlag hinzugegeben, mit 75 g NaOH versetzt und gekocht (Sdp. 108°). Es wurden in beiden Parallelversuchen übereinstimmend 0,09 g Rohhydrazon = 0,043 g Vanillin, d. s. 0,5% gefunden.

2. Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der 1. Nachhydrolyse wurde wegen des hohen Alkaligehaltes nur mehr auf 700 ccm eingeengt, mit 168 g NaOH und dem Niederschlag wie oben versetzt und gekocht. Der Siedepunkt der Lösung, aus der während der Kochung anorganische Salze ausfielen, lag bei 118°. Wir erhielten 0,2 g Rohvanillin, 0,015 g Rohhydrazon = 0,0072 g Vanillin, d. s. 0,07%.

Nachoxydation: Die bikarbonatalkalische Mutterlauge der Normhydrolyse wurde auf ein Volumen von 400 ccm gebracht, dann der vorher ausgefallene und mit Äther ausgekochte Niederschlag zugegeben und das Ganze mit 32 g NaOH und 12 ccm Nitrobenzol 3 Stunden im Rührautoklaven bei 165° erhitzt. Wir fanden so noch 0,5 g und 0,6 g Rohhydrazon = 0,24 g und 0,29 g Vanillin, d. s. 2,5% und 3,1%.

Druckoxydation: 50 ccm Fichtenholzschlempe (9,32 g T. S.) wurden mit 350 ccm Wasser, 32 g NaOH, 12 ccm Nitrobenzol 3 Stunden bei 165° im Rührautoklaven behandelt. Es wurde 1 g Rohhydrazon, d. s. 0,48 g Vanillin (5,1%) gefunden.

Zusammenfassung.

Durch vergleichende Hydrolyse und Oxydation wurde festgestellt, daß bei verschiedenen Ligninsulfosäurepräparaten 25–50% des durch Oxydation erhältlichen Vanillins durch Hydrolyse gefaßt werden können.

Dieser Zahl entspricht somit der Anteil an hydrolysierbarer Lignin- sulfosäure (reversibler Aldoltypus).

Durch aufeinanderfolgende Hydrolyse und Oxydation wird die Anwesenheit von nichtsulfo- nierten Anteilen, die als solche bereits vorhanden waren oder die durch Entschwefelung der Ligninsulfosäure gebildet wurden, festgestellt.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, die die Öster- reichische Holzwirtschaftsstelle zur Verfügung stellte. Es sei auch an dieser Stelle insbesondere Herrn Dir. Ing. F. Feest bestens gedankt.

Herrn Prof. A. v. Wacek wollen wir auch an dieser Stelle für seine wissenschaftliche Förderung bei dieser Arbeit unseren tief empfundenen Dank aussprechen.