

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren.

IV. Mitteilung zum Nachweis einer Coniferylaldehydstruktur¹.

Von

K. Kratzl und **F. Rettenbacher**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

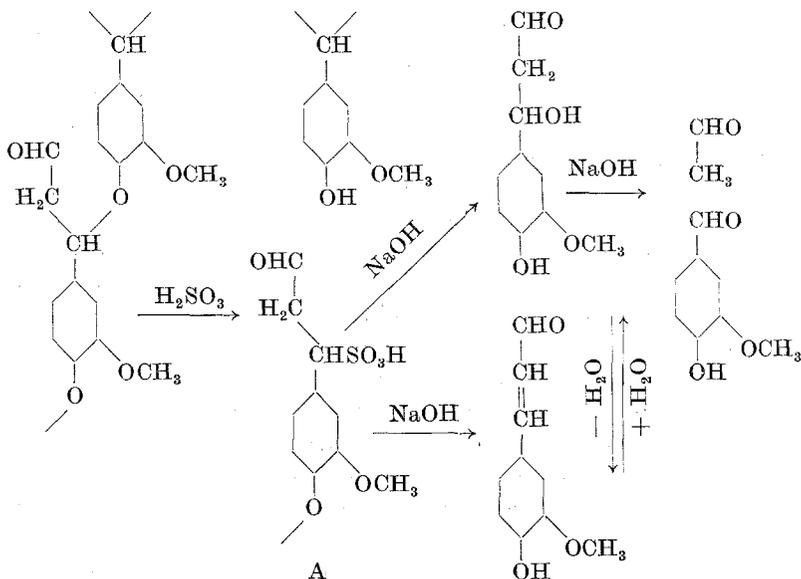
In den vorangegangenen Mitteilungen² wurde berichtet, daß bei Hydrolyse von Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure nur solche Sulfosäuren durch Alkali allein zu Aldehyden aufgespalten werden, die sich von Aldolen ableiten. Damit wurde die Hypothese von *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, daß in der Ligninsulfosäure eine solche Gruppierung vorhanden sei, gestützt.

Da die Ligninsulfosäure das einzige Ligninpräparat ist, welches durch Alkali allein in größeren Mengen zu Vanillin aufgespalten wird, wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß im Lignin eine gegen Alkali stabile Bindung durch Sulfiterung in eine Sulfosäure des reversibel spaltbaren Aldoltypus umgewandelt wird.

Auf Grund dieser Überlegungen ließ sich eine gewisse Auswahl der Kondensationsschemen für Lignin treffen. Als wahrscheinlichste der von *K. Freudenberg* diskutierten Formulierungen wurde eine ätherartige Kondensation des Coniferylaldehyds angenommen. Diese müßte durch Sulfiterung und alkalische Hydrolyse der gebildeten Sulfosäure *Vanillin* und *Acetaldehyd* ergeben:

¹ Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Österr. Ges. f. Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

² a) *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. 78, 376 (1948). — b) *K. Kratzl*, Mh. Chem. 78, 392 (1948). — c) *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. 78, 406 (1948). — d) *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 143 (1948). — e) *K. Kratzl*, Mh. Chem. 78, 173 (1948).



Eine Ätherbindung dieser Art, entstanden durch Anlagerung von Phenolhydroxyl an ein konjugiertes $C=C-C=O$ -System dürfte aber recht labil sein und würde auch wahrscheinlich mit Alkali allein gespalten werden. Verläuft dann die reversible Aldolspaltung des konjugierten Systems schneller als dessen Polymerisation, so müßte man beim Vorliegen einer solchen einfachen Bindungsart beim Holzaufschluß mit Alkali Vanillin in größeren Mengen finden, was aber nicht der Fall ist. Durch die angegebene Bindungsart ist somit nicht gesagt, daß diese Formulierung die richtige ist, sie erscheint mir wahrscheinlicher als die anderen Typen der *Freudenberg'schen* Ligninschemen mit Acyloincharakter bzw. C—C-kondensierten Systemen.

Schließlich sei noch auf die in der zweiten Arbeit dieser Reihe^{2b} diskutierte Möglichkeit, die Stabilisierung der Seitenkettengruppierung gegen Alkali durch Umlagerungsreaktionen zu erklären, hingewiesen.

Allerdings deuten die Farbreaktionen des Lignins (*Wiesner'sche* Phloroglucin-Salzsäurereaktion, Anilinsulfatreaktion sowie die Reaktion mit p-Aminophenylglycinsäure usw.) darauf hin, daß auch eine freie oder durch Säure leicht frei zu machende bzw. umzuwandelnde Gruppierung im nativen Lignin vorhanden ist, die einer Coniferylaldehydseitenkette entspricht. Nach eigenen Versuchen³ gibt nämlich nur Coniferylaldehyd bzw. sein Methyläther auch in großer Verdünnung (10^{-6} molar) die intensive violettrote Phloroglucinreaktion, deren Absorptionsspektrum

³ K. Kratzl, unveröffentlicht.

einen charakteristischen Verlauf aufweist. Dieser ist deutlich verschieden von den Spektren der Farbreaktionen anderer Modellsubstanzen (z. B. Vanillin, α -Oxypropionoguaiacon, Zimtaldehyd usw.). In neuester Zeit⁴ hat *E. Adler* in einer Kurzmitteilung die gleiche Beobachtung publiziert, so daß wir diese Resultate nur bestätigen können.

Diese mehr oder minder freie Coniferylgruppe würde dann analog der Sulfittierung des Zimtaldehyds rasch mit Sulfit reagieren und eine Coniferylaldehydhydrosulfosäure bilden. Diese Reaktion tritt nach eigenen Versuchen schon unterhalb 70° ein, denn die Farbreaktionen des Holzes verschwinden nach Behandlung des Holzes mit Sulfit, obwohl sowohl der Ligningehalt, als auch das morphologische Bild nicht wesentlich verändert wird. Behandelt man die sulfitierten Hölzer (Fichte und Buche) mit verdünnter NaOH durch einige Minuten, wird Sulfit abgespalten und die Farbreaktionen treten in früherer Intensität wieder auf.

Das primäre Stadium der Reaktion des Lignins mit Sulfit im technischen Aufschluß erscheint somit die Abdeckung der noch freien Coniferylaldehydgruppen zu sein.

Weiters läßt sich diese Gruppierung im Holzverband mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin abdecken. Diese Maskierung kann aber nicht mehr so leicht durch Alkali aufgehoben werden.

Oxydiert man die empfindliche Seitenkette des Coniferylaldehyds mit Salpetersäure, so büßt sie die Fähigkeit, die *Wiesnersche* Reaktion zu geben, ein; in gleicher Weise reagiert auch natives Lignin im mikroskopischen Schnitt, wie *G. Jayme*⁵ beobachtete.

Nach den elektrochemischen Messungen von *Qu. P. Peniston* und *J. L. McCarthy*⁶ sind in der Ligninsulfosäure keine freien Phenolgruppen vorhanden — sie werden erst durch Behandlung mit Alkali gebildet. *G. Aulin-Erdtmann* und Mitarbeiter⁷ fanden durch spektroskopische Meßmethodik (UV), daß die Sulfittierung von Ligninsulfosäure keine wesentliche Änderung im Absorptionsspektrum verursacht. Sie lehnen deshalb die Ansicht, daß während der Sulfittierung weitere freie phenolische Gruppen gebildet werden, ab. Die Abdeckung eines Teiles der Phenolgruppen in der Ligninsulfosäure kann aber nur sehr labil sein, denn mit chemischen Methoden lassen sie sich nachweisen. Gerade die milde Methylierungsmethode, die *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*⁸ anwandten,

⁴ *E. Adler*, *K. J. Björkqvist* und *S. Häggroth*, *Acta chem. scand.* **2**, 93 (1948). — *E. Adler* und *L. Eulmer*, ebenda **2**, 839 (1948).

⁵ *G. Jayme* und *M. Harders-Steinhäuser*, *Holzforschung* **1**, 33 (1947).

⁶ *Qu. P. Peniston* und *J. L. McCarthy*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1329 (1948).

⁷ *G. Aulin-Erdtmann*, *H. Björkman*, *H. Erdtmann* und *S. E. Hägglund*, *Särtryckur Svensk. Papp.* **50**, 81 (1947).

⁸ *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 345, 348

unterstützt diese Vorstellung. Die Spaltung der so methylierten Ligninsulfosäure zu Veratrumaldehyd brachte dann den Beweis, daß diese phenolische Hydroxylgruppe in p-Stellung vorhanden gewesen ist. Weiters fanden die Autoren, daß die Abspaltung des Veratrumaldehyds erst nach mehreren Stunden beginnt. Sie vermuteten, daß diese Anlaufzeit zur Ausbildung eines Aldols (Abspaltung der Sulfogruppe) notwendig sei.

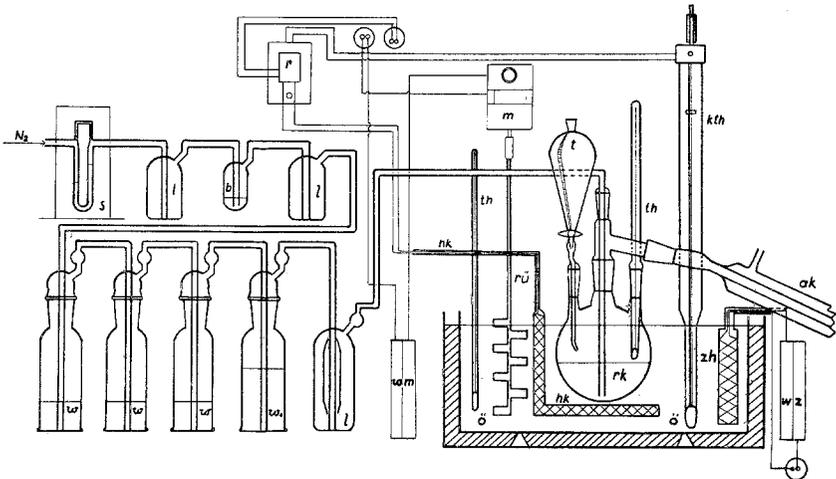


Abb. 1. Im Ölthermostaten (δ), der auf 140° elektrisch geheizt ist, wird in einem dreifach tubulierten Normalschliffkolben (rk) die Hydrolyse durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des gereinigten Stickstoffstromes wird durch einen Strömungsmesser (s) konstant gehalten. Aus dem Tropftrichter (t) läßt man soviel Wasser zutropfen, wie abdestilliert. Im Destillat wird der Aldehyd nach den entsprechenden Zeiten durch m-Nitrobenzhydrazid (m-Nbh) bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-Dn) gefällt und quantitativ bestimmt.

Im folgenden sollen nun unsere Untersuchungen über den quantitativen Verlauf dieser Spaltungsreaktionen an Modellsstoffen mitgeteilt werden.

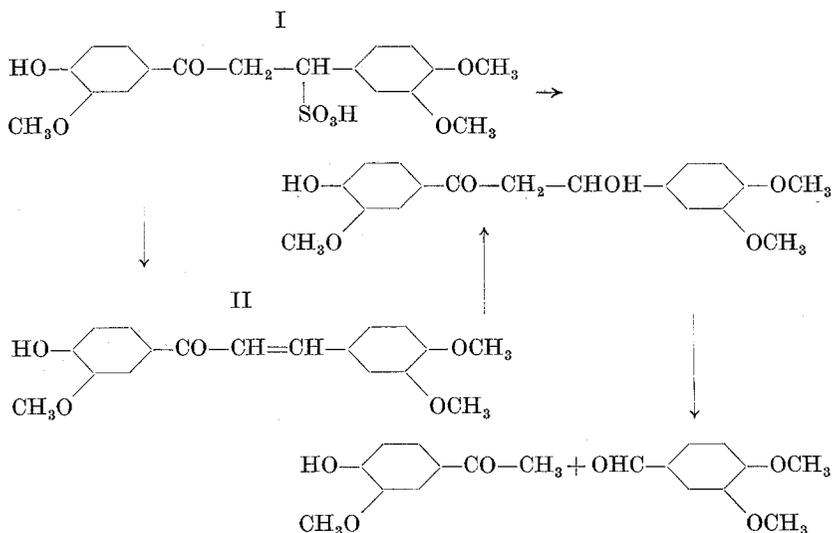
Hydrolyse von Modellsstoffen.

Da die Zwischenprodukte der Spaltung der Synthese zugänglich waren, sollte somit festgestellt werden, ob die Hydrolyse der Sulfogruppe oder die Spaltung des konjugierten Systems die langsamere, das heißt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sei. Die Wasserabspaltung aus ähnlichen Aldolen zu den konjugierten Systemen verläuft im allgemeinen sehr rasch. Es war notwendig, die alkalische Hydrolyse möglichst quantitativ zu verfolgen bzw. deren Zeitabhängigkeit festzustellen. Dazu wurde in Anlehnung an die Versuche von *H. Hibbert* und *G. H.*

(1936). — *H. Hibbert*, *L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, ebenda 59, 597 (1937). — *F. Leger* und *H. Hibbert*, ebenda 60, 565 (1938).

Tomlinson⁸ eine einfache Apparatur entwickelt, die es gestattet, die Hydrolyse bei konstanter Temperatur, unter Ausschluß von Sauerstoff und unter Herausnahme der gebildeten flüchtigen Aldehyde in ihrer Zeitabhängigkeit zu verfolgen. In den nachfolgenden Abbildungen sind die wichtigsten Teile dieser Apparatur angeführt.

Zuerst wurde das 3-Methoxy-4-oxy-3',4'-dimethoxychalkon (II) und die entsprechende Sulfonsäure (I) in dieser Apparatur der Hydrolyse unterworfen. Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema, wobei die eine Komponente (das Acetoguaiacon) in Alkali löslich ist, während der Veratrumaldehyd mit Wasserdampf übergeht.



In der ersten Arbeit dieser Reihe² wurde gezeigt, daß bei hoher Alkalikonzentration diese Reaktion nahezu quantitativ vor sich geht. Inzwischen hat *G. H. Tomlinson*⁹ in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von *F. E. Brauns* die analoge Spaltung des 3-Methoxy-4-hydroxychalkons bzw. seiner Sulfosäure in Vanillin und Acetophenon erwähnt.

Die hier beschriebenen Hydrolysen wurden bei 140° in 1 n Natronlauge durchgeführt, also bei denjenigen Bedingungen, bei welchen aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd erhalten wird.

Die nachfolgenden Kurven zeigen die nach bestimmten Zeiten abgemessenen Aldehydmengen. (Abb. 2.)

Eine Anlaufperiode bzw. Stufenreaktion ist bei diesen niedermolekularen Modellsubstanzen nicht zu beobachten. Die Kurven verlaufen

⁹ *G. H. Tomlinson*, Lignin chemistry and utilization. Report of conference at New Haven, Conn. IX. 1942, Northeastern Wood Utilization Council P. O., Bulletin No. 19, January 1948.

ähnlich — das heißt die Destillationsgeschwindigkeit des Veratrumaldehyds ist im allgemeinen geringer als diejenige der Abspaltung der Sulfogruppe und der Spaltung des Aldols bzw. konjugierten Systems. Es muß in wäßriger alkalischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Stufen vorhanden sein. Durch die Neutralisation des sich abspaltenden Sulfit wird die erste Stufe reversibel gestaltet, während die zweite durch Veränderung von Temperatur und Konzentration des Alkalis völlig auf die Seite der Carbonylkomponente verschoben wird.

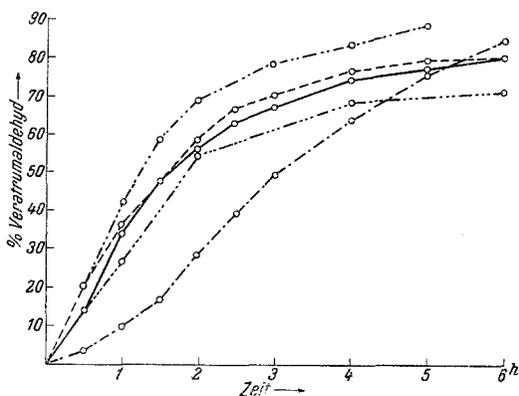


Abb. 2.

Chalkon — — — — —, Chalkonsulfosäure — — — — —, Test ······.

Dann wurden verschiedene Modellsubstanzen untersucht, bei deren Spaltung Benzaldehyd entsteht. Dieser kann mit 2,4 Dn gefällt und dadurch bestimmt werden. Es war dies die Gruppe o-Oxychalkon, Flavanon und die durch Aufspaltung oder Anlagerung an das Chalkon gewonnene Sulfosäure sowie die Zimtaldehydhydrosulfosäure. Die Verbindungen der Flavanongruppe haben in letzter Zeit dadurch Interesse erlangt, daß *A. Russel*¹⁰ für Lignin eine einfache Polyflavanonstruktur vorschlägt, während *D. M. Ritter* und *D. E. Pennington*¹¹ für die Ligninsulfosäure eine sulfonierte Flavanonstruktur postulieren. Eine Stellungnahme zu den Arbeiten dieser Autoren soll an anderer Stelle erfolgen. Die hier beschriebenen Spaltungen zeigen folgenden Kurvenverlauf (Abb. 3). Überraschend war das Ergebnis bei der Zimtaldehydhydrosulfosäure, denn hier wurden 102% Hydrazon auf Benzaldehyd berechnet erhalten. Da bei den anderen Substanzen nie mehr als 93% gefunden

¹⁰ *A. Russel*, *Science* (New York) **106**, 372 (1947).

¹¹ *D. M. Ritter*, *D. E. Pennington*, *E. D. Olleman*, *K. A. Wright* und *T. E. Evans*, *Science* (New York) **107**, 20 (1948).

wurden, mußte angenommen werden, daß bei dieser Modells substanz auch noch der zweite flüchtige Aldehyd, nämlich der bei der Spaltung entstehende Acetaldehyd, trotz hoher Alkalikonzentration und Temperatur

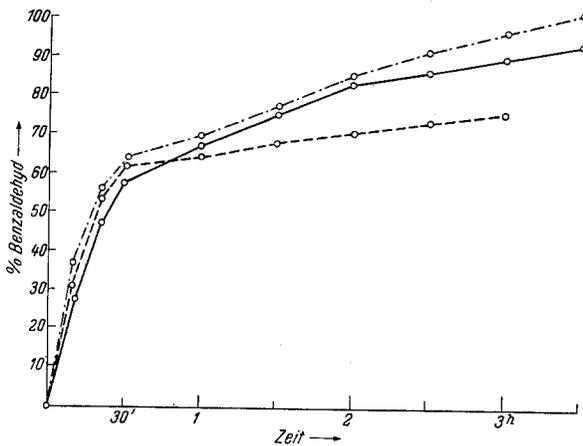
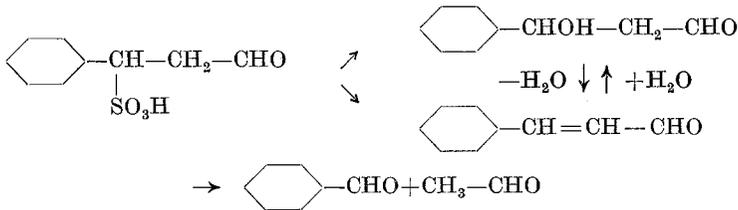


Abb. 3.

Zimtaldehyd-hydrosulfosaures Barium - - - - -, Flavanon ———, Test - - - - -.

teilweise übergetrieben wird. Es wurden daraufhin Blindversuche mit Acetaldehyd unter den geschilderten Hydrolysebedingungen durchgeführt, wobei diese Substanz in allerdings geringer Ausbeute als monomeres Hydrazon gefaßt und nachgewiesen werden konnte. Rechnet man überschlagsmäßig, daß bei der Hydrolyse der Zimtaldehydhydrosulfosäure der Niederschlag der 2,4-Dn-Fällung Benzaldehyd und Acetaldehyd enthält und daß, wie aus den Test- bzw. Flavanonspaltungskurven hervorgeht, etwa 90% Benzaldehyd bestimmbar sind, so kann man annehmen, daß ungefähr 20% Acetaldehyd gefaßt wurden. Jedenfalls ließ sich durch Spaltung der Modells substanz mehr Acetaldehyd fassen, als dies im Testversuch möglich war.

Hydrolyse der Fichtenholzigninsulfosäure.

Da es nun im Modellversuch gelungen war, unter denselben Bedingungen, bei welchen auch die hochmolekulare Ligninsulfosäure zu Vanillin

bzw. Veratrumaldehyd aufgespalten wird, Acetaldehyd zu erhalten, schien es angebracht zu untersuchen, ob mit dieser Methodik auch die zu erwartende Bildung des Acetaldehyds nachweisbar ist.

In der beschriebenen Apparatur wurde die Spaltung chinolinge-fällter Fichtenholz-ligninsulfosäure in gleicher Weise wie bei den Modellsubstanzen durchgeführt. Die Reaktion verläuft hier viel langsamer. Erst nach 5 bis 7 Stunden wurden größere Mengen einer mit 2,4 Dn fällbaren Substanz erhalten. Nach 8 bis 10 Stunden ging nur mehr wenig über. Nach neuesten Versuchen mit *I. Keller* ist die Spaltung bei diesen Bedingungen auch nach 36 Stunden noch nicht ganz beendet. Folgende Kurven wurden erhalten, wobei zum Vergleich die Geschwindigkeit der Testbestimmung eingezeichnet ist (Abb. 4).

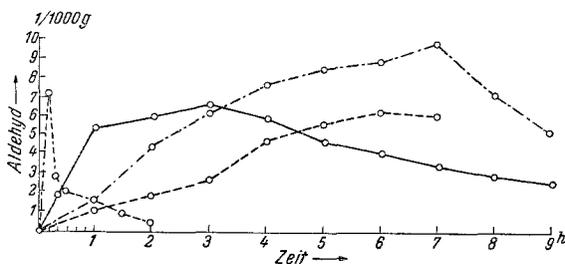


Abb. 4. Ligninsulfosäure (Fichte).

5 g ———, 20 g ———, Sulfitschlempe ———, Acetaldehydtest ———.

Die Fraktionen wurden vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Aus 5 g Ligninsulfosäure wurden so 0,18 g 2,4-Dn-hydrason erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 146 bis 147° bzw. bei 164° schmolz. Der Schmp. des Acetaldehyd-2,4-Dn-hydrasons wird in der Literatur¹² mit 142° bzw. 162° angegeben, wobei über zwei definierte isomorphe Formen berichtet wird. Das synthetisch hergestellte Hydrason schmolz einmal bei 146°, dann wieder bei 158°. Der Mischschmp. der 146°-Modifikation war konstant (*Kofler*). Die Substanz mit dem Schmp. 164° schmolz dann innerhalb des Bereiches mit den synthetischen Produkten. Die Schmelzpunktbestimmung war wegen der Isomorphieerscheinungen nicht ganz eindeutig, obwohl das ganze Verhalten darauf hindeutete, daß es sich tatsächlich um das gesuchte Acetaldehydhydrason handle. Die Totalanalyse stimmte genau auf die berechneten Werte. Außerdem wurde bei einem anderen Versuch der Acetaldehyd aus Ligninsulfosäure auch als Dimethonderivat isoliert. Dieses hat einen eindeutigen Schmelz- und Mischschmp. von 137 bis 139°.

Somit erscheint der nach unseren Überlegungen zu erwartende Acetaldehyd durch die alkalische Hydrolyse der Fichtenholz-ligninsulfosäure als experimentell nachgewiesen. Im alkalischen Rückstand wurde das Vanillin auf die übliche Art gewonnen, identifiziert und bestimmt.

¹² *W. M. D. Bryant*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3201 (1933).

Es waren so durch dieselbe Reaktion beide Abbauprodukte des vermuteten Phenylpropankörpers (siehe Formelbild A) gefunden worden (siehe auch Kurzmitteilung^{2e}).

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß der Acetaldehyd aus den dem Lignin nicht angehörenden Bei- oder Nebenprodukten des technischen Sulfitaufschlusses stammt, wurden verschiedene Versuche mit den bei der Sulfitkochung entstehenden Zuckersulfosäuren und ihren Abbauprodukten durchgeführt.¹³

Bemerkenswert ist die langsame Bildung des Acetaldehyds bei der Hydrolyse der Ligninsulfosäure. Hier ist die Spaltungsgeschwindigkeit aus dem Kurvenverlauf abzulesen, da die Geschwindigkeit der Destillation des Acetaldehyds nicht ins Gewicht fällt.

Es erschien uns nun interessant, die in der Zeiteinheit gebildeten Vanillin- und Acetaldehydmengen zu bestimmen. Wenn die beiden Bildungsgeschwindigkeiten übereinstimmen, ist der Schluß berechtigt, daß beide Spaltstücke aus einem einheitlichen Ausgangsprodukt stammen. Da man aber das Vanillin zum Unterschied von Acetaldehyd nicht kontinuierlich aus dem Prozeß entfernen kann, wählten wir den Weg der „Stufenhydrolyse“. Es wurden immer neue Einwaagen hydrolysiert, die Reaktion unterbrochen und nach der gewählten Zeit der Acetaldehyd im Wasserdampfdestillat und das Vanillin im alkalischen Rückstand bestimmt. Die Vanillinbildung verläuft hierbei nicht so kontinuierlich wie die Acetaldehydabspaltung. Sowohl bei den Fällungen mit m-Nbh als ganz besonders mit 2,4 Dn bildet sich ein reproduzierbares Maximum und Minimum heraus. Es wird auch noch etwas Vanillin nachgebildet, wenn das Übergehen des Acetaldehyds bereits beendet ist.¹⁴ Die quanti-

¹³ Die Zuckersulfosäuren, deren Konstitution noch nicht endgültig feststeht, wurden von *E. Hägglund* [J. prakt. Chem. **162**, 1 (1943)] und in neuester Zeit von *E. Adler* [Svensk Papperstidn. **49**, 339 (1946); Chem. Abstr. **1946**, 7621] untersucht. In den Ablaugen sind sie als solche oder als Bisulfidverbindungen vorhanden. Die Zuckersulfosäuren, dargestellt aus Glukose, ergaben nur geringe Spuren einer mit Chinolin fällbaren Substanz.

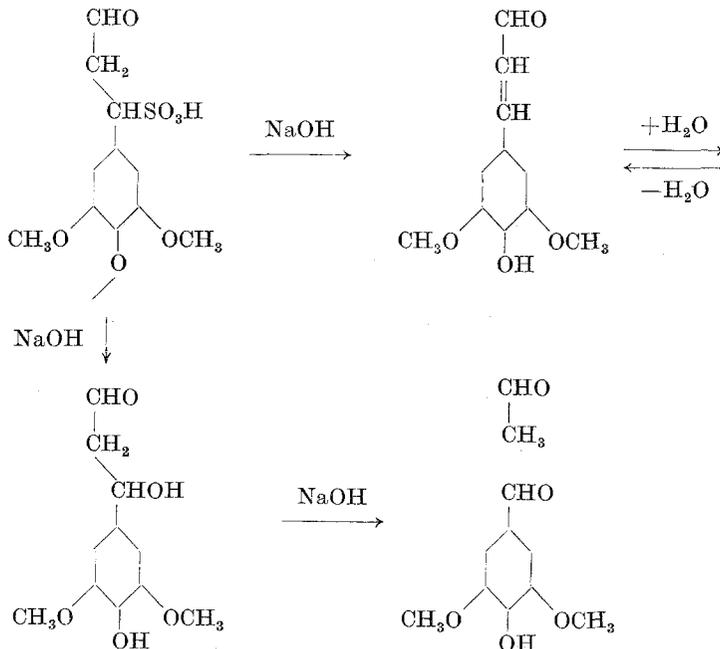
Weiters sind nach den Versuchen *E. Adlers* [Svensk Papperstidn. **50**, 9, 261 (1947); Chem. Abstr. **1947**, 7113] aus den Zuckersulfosäuren gebildete flüchtige Aldehyde, wie Methylglyoxal und Formaldehyd, in der Sulfitablauge vorhanden. Diese liegen aber als Bisulfidverbindungen vor. Da es denkbar schien, daß der von uns gefundene Acetaldehyd schon durch die Sulfitkochung entstanden sein könnte und als Bisulfidverbindung in der Ablauge vorhanden wäre, stellten wir die Bisulfidverbindung des Acetaldehyds her. Diese gab keine Chinolinfällung, so daß sie in unserem Ligninsulfosäurepräparat nicht vorhanden gewesen sein kann.

Auch werden die Bisulfidverbindungen der niedrigen flüchtigen Aldehyde schon bei p_H 8 und 100° vollständig zersetzt und würden so eine stundenlange bzw. tagelange Behandlung in stark alkalischer Lösung bei 40 bis 50° (Zersetzung des Chinolinsalzes der Ligninsulfosäure) sicher nicht aushalten.

¹⁴ *K. Kratzl, I. Keller und K. Schubert*, unveröffentlicht.

tative Seite dieser Versuche soll erst beim Vorliegen weiteren experimentellen Materials diskutiert werden. Wenn man, um überhaupt einen Anhaltspunkt zu haben, mit dem Molegewicht einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure als Bezugszahl rechnet, so kann bis jetzt gesagt werden, daß aus der Ligninsulfosäure in 1 n Natronlauge bei 140° unter Ausschluß von Sauerstoff etwa 2 bis 3% Vanillin und Acetaldehyd in ungefähr äquimolaren Mengen gebildet werden.

In einem weiteren Versuch unterwarfen wir eine *Hartholzigninsulfosäure*, die aus Buchenholzablauge gewonnen und durch Dialyse gereinigt war, der Hydrolyse. Folgende Kurve wurde unter analogen Bedingungen erhalten (Abb. 5, S. 632). Auch hier konnte der *Acetaldehyd* in gleicher Weise wie bei der Weichholzigninsulfosäure identifiziert werden. Im alkalischen Rückstand befindet sich das Gemisch Syringaaldehyd und Vanillin. Aus diesem Vorversuch ist ersichtlich, daß auch in der Hartholzigninsulfosäure entweder eine polymere Coniferyl- oder auch eine polymere Syringylaldehydhydrosulfosäure (III) angenommen werden muß, welche letztere in folgender Weise zu Syringaaldehyd und Acetaldehyd aufgespalten würde:



Die milde alkalische Hydrolyse der Ligninsulfosäure zu Vanillin und Acetaldehyd läßt somit den von *P. Klason*¹⁵ schon im Jahre 1920 an-

¹⁵ *P. Klason*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).

¹⁶ *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925).

genommenen und von *E. Högglund*¹⁶ einige Jahre später diskutierten Typus einer polymeren Coniferylaldehydhydrodisulfosäure für einen Teil der Ligninsulfosäure zumindest sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Bezeichnung „polymer“ sei in dem Sinne verstanden, daß in der Ligninsulfosäure verschiedenartige, auch im Molegewicht verschiedene Anteile¹⁷ vorhanden sind. Die alkalische Hydrolyse erfaßt, wie aus den Kurven hervorgeht, mehrere Anteile des spaltbaren Systems. Am Anfang wird der am leichtesten hydrolysierbare Anteil, der teilweise aus den im Holz mehr oder minder frei (Farbreaktion!) vorliegenden und im Primärprozeß sulfitierten Einheiten stammt, zu Vanillin und Acetaldehyd aufgespalten. Bei weiterer Einwirkung des Alkalis werden in den nächsten Stunden Anteile erfaßt, deren Spaltung eine längere Einwirkungsdauer erfordert.

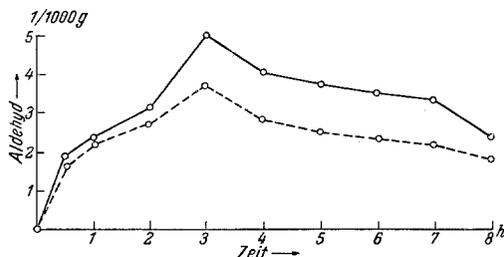


Abb. 5. Ligninsulfosäure.
Doppelbestimmung (15 g) — — —.

Aus der „Stufenhydrolyse“ geht hervor, daß diese Anteile kaum einheitlich sein dürften. Sie stellen aber auch polymere, kondensierte oder maskierte Coniferylaldehydsysteme dar, bei welchen zwar die freie Coniferylgruppierung nicht mehr vorhanden ist, die aber bei der Spaltung letzten Endes die Aldolstruktur durchlaufen müssen, da als Endprodukte der Hydrolyse Vanillin und Acetaldehyd erhalten werden. Wie aus den Kurven ersichtlich, ist der Übergang nicht scharf, sondern gleitend. Dies geht auch besonders aus der Tatsache hervor, daß durch langsame Steigerung der Laugenkonzentration von 0,1 bis 2 n die Acetaldehyd- und Vanillinabspaltung kontinuierlich zunimmt.¹⁸

Zusammenfassung.

Die quantitative Bestimmung der bei der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure-Modellsubstanzen entstehenden flüchtigen Aldehyde zeigt, daß die reversible Aldolspaltung schnell und weitgehend quantitativ verläuft.

¹⁷ *K. Schwabe* und *L. Hasner*, *Cellulosechemie* **20**, 61 (1942).

¹⁸ *K. Kratzl* und *I. Keller*, unveröffentlicht.

Bei der Zimtaldehydhydrosulfosäure konnte so Acetaldehyd gefaßt werden. Durch diese Versuche wurde der nach den früher geäußerten Vorstellungen zu erwartende Acetaldehyd aus Weich- und Hartholz-ligninsulfosäure isoliert und bestimmt.

Im alkalischen Rückstand konnte Vanillin und beim Hartholzprodukt auch daneben Syringaaldehyd erhalten werden, so daß durch dieselbe Reaktion alle Abbauprodukte der vermuteten Phenylpropankörper isoliert wurden.

Damit erscheint für einen Teil der Ligninsulfosäure die Struktur einer polymeren bzw. kondensierten Coniferylaldehydhydrosulfosäure (bzw. Syringylaldehydhydrosulfosäure) sehr wahrscheinlich gemacht.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* sei auch an dieser Stelle für seinen wissenschaftlichen Rat bestens gedankt.