



Allerdings sind diese Gruppen, die schon bei sehr milder Hydrolyse in Vanillin und Acetaldehyd gespalten werden, mengenmäßig von geringer Bedeutung<sup>3</sup>. Daneben liefert aber die LS bei höherer Laugenkonzentration wesentlich größere Mengen der beiden Spaltprodukte. Da mit steigendem Sulfonierungsgrad der LS die Acetaldehyd- und Vanillinausbeuten zunehmen, vermutet *Adler* in diesem Teil ebenfalls „maskierte“ Coniferylaldehydsysteme.

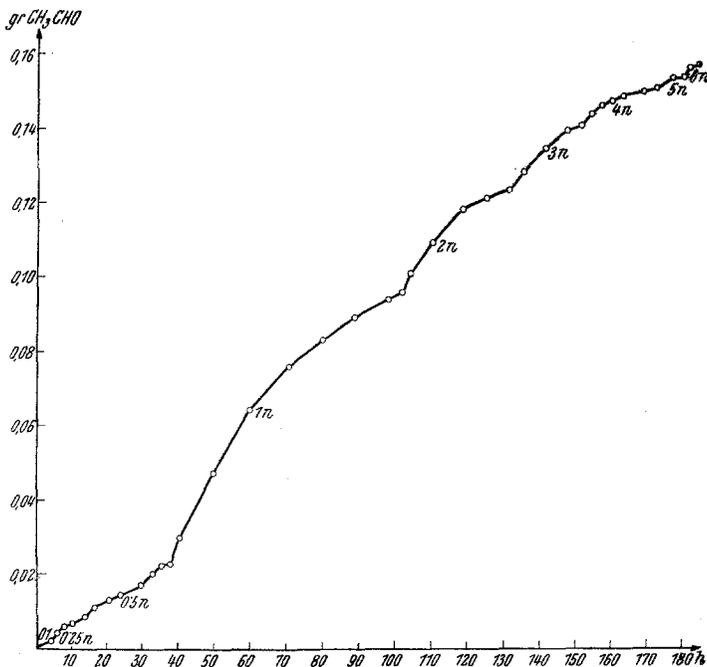


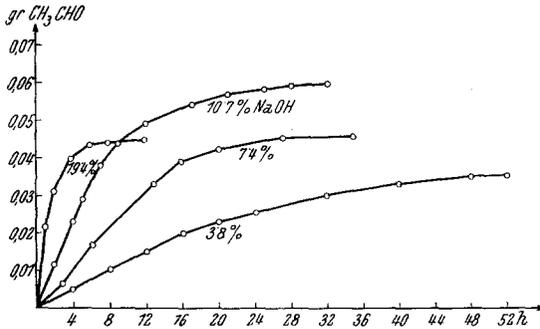
Abb. 1. Hydrolyse mit 15 g Fichtenligninsulfosäure.

Um zunächst einen Überblick zu erhalten, welcher Prozentsatz unseres LS-Präparats (mit Chinolin gefällte Fichtenligninsulfosäure aus technischer Sulfitablauge) der freien Coniferylaldehydhydro-sulfosäure entspricht, wurde nach den Angaben *Adlers* mit 0,1 n Lauge gespalten. Diese Bestimmung trifft nur unter der Annahme zu, daß die polymeren Anteile bei dieser Laugenkonzentration noch keine Spaltung erleiden. Bei 6- bis 14stündiger Hydrolyse wurden 0,02 bis 0,04% Acetaldehyd und 0,05 bis 0,1% Vanillin erhalten, entsprechend 1 Acetaldehyd auf 300 bis 600 OCH<sub>3</sub>- und 1 Vanillin auf 300 bis 700 OCH<sub>3</sub>-Gruppen. Rechnet man mit einem Verlust von etwa einem Drittel, so steigt das Verhältnis auf 1 Coniferylaldehyd zu 400 OCH<sub>3</sub>. In der von uns verwendeten LS,

<sup>3</sup> E. Adler und S. Häggroth, Acta chem. scand. 3, 86 (1949).

die aus einer technischen Kochung stammte, die zu weichen Zellstoffen führt, sind also sehr wenige dieser freien Einheiten vorhanden.

Wir können uns vorstellen, daß der Angriff der Lauge bei den maskierten Einheiten räumlich gesehen langsam von außen nach innen erfolgt. Durch allmähliche Steigerung der Laugenkonzentration wäre so eine gleichmäßige Zunahme an Spaltprodukten zu erwarten. Wir steigerten die Laugenkonzentration zunächst stufenweise von 0,1 bis 6 n, wobei der Zusatz neuer Lauge immer erst nach Beendigung der vorhergehenden



Konzentration der Lauge in %	Dauer der Hydrolyse in Stdn.	Verhältnis AcH : OCH <sub>3</sub>	Verhältnis Vanillin : OCH <sub>3</sub>
4 (3,9)	52	1 : 25	1 : 61
8 (7,4)	35	1 : 19	1 : 28
12 (10,7)	32	<b>1 : 15</b>	<b>1 : 21</b>
24 (19,4)	12	1 : 20	1 : 24

Abb. 2. Hydrolyse mit je 5 g Fichtenligninsulfosäure.

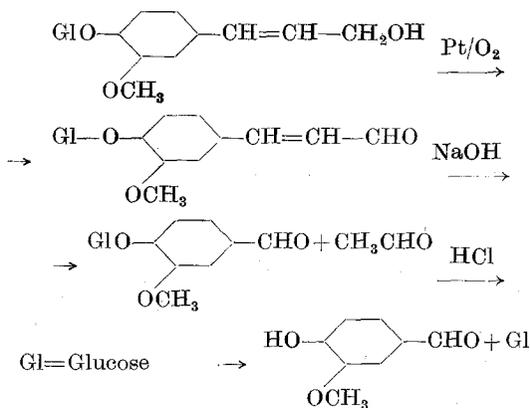
Destillation erfolgte. Es waren bei dieser Versuchsanordnung 9 Stufen wachsender Höhe zu erwarten, bei der günstigsten Konzentration aber sollte die größte Ausbeute an Acetaldehyd erhalten werden. Dies traf bei 1 n bzw. 2 n Lauge zu (Abb. 1). Insgesamt betrug die Acetaldehyd- ausbeute 1 Acetaldehyd auf 15 bis 20 OCH<sub>3</sub>-Gruppen. Beim Vanillin traten durch die 200stündige Kochdauer starke Verluste auf.

Um zu noch höheren Werten zu kommen, wurden Versuche mit stärkerer Laugenkonzentration unternommen (Abb. 2). Die umrandeten Zahlen dürften ungefähr den Maximalwerten beider Spaltprodukte entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß die Acetaldehyd- ausbeute die des Vanillins übertrifft, obwohl Vanillin gegen Alkali recht stabil ist. Im Blindversuch (9stündiges Kochen mit 1 n Lauge) trat höchstens ein Verlust von 8% auf.

Die Spaltung des Coniferylaldehyds selbst zeigte, daß in kurzer Zeit mit 1 n Lauge 76% Vanillin und 71,5% Acetaldehyd erhalten werden, was bei einem Verlust von etwa 8% rund 80% des theoretisch zu erhaltenen Vanillins entspricht. Jedenfalls entstehen hier die Spaltprodukte in ungefähr gleichen Mengen. Die Mehrausbeute an Acetaldehyd bei der LS könnte man einerseits etwa so deuten, daß der flüchtige Acetaldehyd im Maße seiner Bildung das System verläßt, während mit bereits gebildetem Vanillin Sekundärreaktionen eintreten können. Andererseits haben wir, wie im folgenden gezeigt wird, bewiesen, daß ein großer Teil des Vanillinsystems in der LS mit abgedeckter phenolischer Hydroxylgruppe vorliegt. Eine solche Verknüpfung (Ätherbindung) könnte durch Lauge nur teilweise zu Vanillin gespalten werden, während das zweite Spaltprodukt, der Acetaldehyd, leicht entfernt wird.

Für die vergleichende Spaltung der monomeren Bausteine und für ähnliche Modellzwecke wurde auch der Glukoconiferylaldehyd dargestellt, und zwar durch Oxydation des Coniferins mit Sauerstoff und Platin. Er erwies sich mit dem von *Tiemann*<sup>4</sup> aus Glukovanillin und Acetaldehyd erhaltenen Produkt identisch. Die Dehydrierung in der Seitenkette des Coniferins verläuft somit besonders leicht, was in Hinblick auf die enzymatischen Dehydrierungsversuche *Freudenbergs*<sup>5</sup> bemerkenswert erscheint. Die Synthese und die alkalische Spaltung des Glukoconiferylaldehyds verlaufen folgendermaßen:



#### Die alkalische Spaltung methylierter Ligninsulfosäure.

Es schien uns interessant zu prüfen, ob bei methylierter LS gleichfalls Acetaldehydabspaltung eintritt. Dies sollte einerseits zeigen, ob

<sup>4</sup> *F. Tiemann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 608 (1874); 18, 3482 (1885).

<sup>5</sup> *K. Freudenberg*, *R. Kraft* und *W. Heimberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 472 (1951). — *K. Freudenberg* und *G. Gehrke*, ibid. 84, 443 (1951). — *K. Freudenberg*, S.-B. Heidelb. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1949, 5. Abh.

in dieser freie Methylconiferylaldehyd-Einheiten vorhanden sind, andererseits ob die Maskierung des spaltbaren Typus durch die Methylierungsreaktion beeinflusst wird. Findet man bei vollständiger Methylierung neben Veratrumaldehyd auch noch Vanillin, so kann man nach *F. E. Brauns*<sup>6</sup> aus der mengenmäßigen Verteilung der beiden Aldehyde auf die Verteilung der freien und gebundenen Guajacyleinheiten in der LS schließen.

Eine methodische Schwierigkeit bedeutete die quantitative Trennung des Acetaldehyds vom Veratrumaldehyd, da beide Aldehyde bei unseren Bedingungen in wässriger Lösung zu etwa 0,1% vorhanden sind. Nur durch chromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone an Aluminiumoxyd gelang diese. Die Methode wurde zunächst an Methylconiferylaldehyd und seinem Sulfittierungsprodukt überprüft. Obwohl hier niedermolekulare Modells-substanzen gespalten wurden, dauerte die Bestimmung etwa 14 Std., da der Veratrumaldehyd mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist. Die Spaltung des Methylconiferylaldehyds zeigte folgenden Verlauf (Abb. 3):

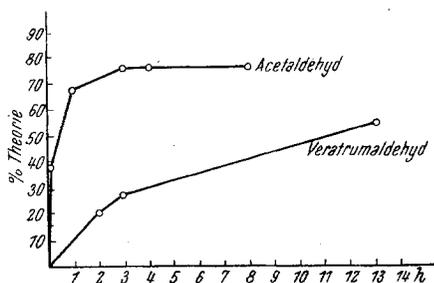


Abb. 3. Methylconiferylaldehyd.

Nach 5maliger Methylierung mit Dimethylsulfat zeigte die von uns verwendete LS einen  $\text{OCH}_3$ -Gehalt von 26,4% ( $\text{S} = 3,34\%$ ) (*G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*<sup>7</sup> erhielten eine LS von 25,6 und 26,6%  $\text{OCH}_3$ ). Sie wurde unter den üblichen Bedingungen insgesamt 72 Std. alkalisch hydrolysiert. Die chromatographische Trennung der Hydrazone führte zu folgender Aufteilung der Gesamtkurve (Abb. 4):

Nur der erst in der 7. Std. auftretende Veratrumaldehyd konnte einwandfrei als reines Hydrizon erhalten werden. In der mit Acetaldehyd bezeichneten Fraktion war dieser zwar enthalten, aber nur durch Mischschmelzpunktproben der Sublimate (*Kofler*) identifizierbar. Besonders schwer ließ sich das Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrizon von einer neu auftretenden Komponente *x*, deren Identifizierung nicht gelungen ist, abtrennen. Um die Veratrumaldehydkurve allein aufzunehmen, wurde die Fällung bei einem 2. Versuch mit *m*-Nitrobenzhydrazid ausgeführt, wobei sich wieder der späte Beginn der Veratrumaldehydabspaltung, den schon *Tomlinson* und *Hibbert* beobachteten, zeigte.

<sup>6</sup> *F. E. Brauns*, *Tappi* **6**, 118 (1948).

<sup>7</sup> *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 340, 348 (1936).

Aus den Kurven ist zu entnehmen, daß die Acetaldehydbildung durch die Methylierung kaum behindert wurde. Das Auftreten der Komponente  $\alpha$  bringt eine weitere Komplikation mit sich, da der Acetaldehyd ja zum Teil auch mit dieser Komponente in Beziehung gebracht werden kann.

Das interessanteste Ergebnis aber war die Auffindung von *Vanillin* neben den bereits diskutierten Aldehyden. Aus dem Verhältnis der Menge des Vanillins zum Veratrumaldehyd kann so geschlossen werden, daß fast ein Drittel der durch die alkalische Hydrolyse mit 1 n NaOH gelieferten Guajacylkerne in der LS abgedeckt ist (Ätherbindung). Diese

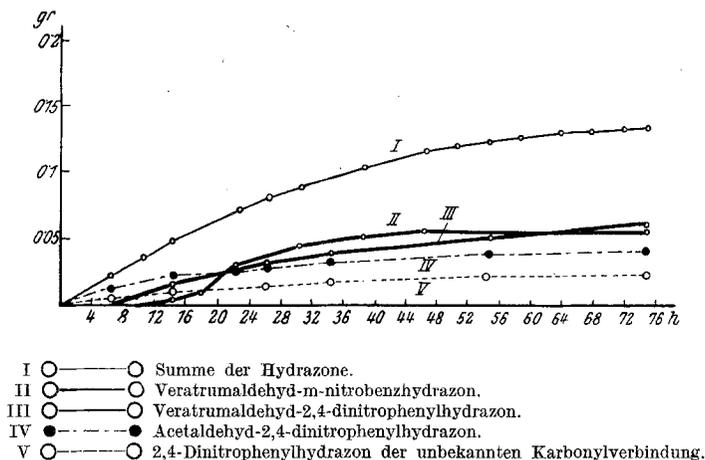


Abb. 4. Methylierte Ligninsulfosäure (Fichte 26,4%  $\text{OCH}_3$ , 2 g).

Bindung muß derart fest sein, daß sie unter den Bedingungen der Sulfitkochung nicht geöffnet wurde. Voraussetzung für diese Berechnung ist die vollständige Methylierung der LS, so daß die angegebene Vanillinausbeute eher einen zu hohen Wert darstellt. Allerdings stellt die Methylierung einen tiefgehenden chemischen Eingriff in das Molekül der LS dar, was am besten die Tatsache beweist, daß die Vanillinausbeute (Veratrumaldehyd als Vanillin berechnet) nach der Methylierung höher ist als vorher.

### Experimenteller Teil<sup>8</sup>.

#### Synthese von Modellsubstanzen.

*Coniferylaldehyd* nach *H. Pauly* und *K. Feuerstein*<sup>9</sup>. Wenn man die Kondensation des Methoxymethylvanillins mit Acetaldehyd nicht unmittelbar nach der Hochvakuumdestillation des ersten ausführt, erreicht man nur dann gute Ausbeuten, wenn man kurz vor der Kondensation Spuren freien Vanillins durch Ausschütteln mit Alkali entfernt. Die Spaltung des

<sup>8</sup> Nähere Angaben in der Dissertation *I. Keller*, Universität Wien (1950).

<sup>9</sup> *H. Pauly* und *K. Feuerstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 297 (1929).

Methoxymethyloconiferylaldehyds kann statt mit verd.  $H_2SO_4$  in gleicher Ausbeute an einem mit H-Ionen beladenen Kationenaustauscher durchgeführt werden<sup>10</sup>.

### 3,4-Dimethoxyzimaldehyd nach K. Feuerstein<sup>11</sup>.

*Glukoconiferylaldehyd*. Es wurde 1 g Coniferin in 250 ml warmem Wasser gelöst, 5 ml Eisessig hinzugefügt und 0,2 g auf Asbest aufgetragenes Pt-Mohr eingetragen. Diese Lösung wurde 5 Stdn. am Wasserbad (Rückflußkühlung) erhitzt und gleichzeitig Luft durch ein Gasverteilungsrohr durchgeleitet. Nach Einengen im Vak. kristallisieren fahlgelbe Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 203° schmelzen. Ausbeute 30% d. Th. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch.

Analyse:

$C_{16}H_{20}O_8$ . Ber. C 56,46, H 5,92. Gef. C 56,38, 56,10, H 6,16, 6,0.

Die analoge Oxydation des Zimtalkohols zu Zimaldehyd ergab nur eine Ausbeute von 2,8% d. Th.

Die *Ligninsulfosäure* wurde durch Chinolinfallung nach K. Freudenberg<sup>12</sup> erhalten, wobei wir nach Entfernen des Chinolins durch alkalische Wasserdampfdestillation die Na-Lignosulfonate durch Eintragen in Alkohol ausfällten. Zur Entfernung der mitgefällten anorganischen Salze bzw. NaOH wurde gegen destilliertes Wasser dialysiert und der Endpunkt der Dialyse des Alkalis durch Titration festgestellt. Auf diese Weise gehen auch kleine Anteile der Sulfosäure in das Dialysat. Die Ausbeute war etwa 40 bis 50 g aus 4 l technischer Schlempe; die Substanz ergab 12,4%  $OCH_3$  und 12,2% Asche.

### Hydrolytische Spaltung.

Alle Spaltungen wurden in der in der 4. Mittlg.<sup>1</sup> beschriebenen Apparatur in der dort angegebenen Weise durchgeführt.

*Coniferylaldehyd*. Ausbeute nach 4 Stdn. Hydrolyse mit 3,8%iger NaOH an Acetaldehyd: 76,5%; an Vanillin: 71,5%.

*Glukoconiferylaldehyd*. Das Oxydationsgemisch aus Coniferin wurde neutralisiert und mit 3,8%iger NaOH mehrere Stdn. hydrolysiert. Ausbeute an Acetaldehyd: 9,67% d. Th. (bezogen auf Coniferin); an Vanillin: 37,04%.

*3,4-Dimethoxyzimaldehyd*. 0,3772 g wurden der Hydrolyse unterworfen (27 Stdn.). Die Trennung des Veratrumaldehyds vom Acetaldehyd wurde an  $Al_2O_3$  wie folgt durchgeführt: Adsorbens  $Al_2O_3$  nach Brockmann stand., Lösungsmittel Benzol, Entwickeln mit Benzol-Methanol.

Das Hydrazon des Veratrumaldehyds bildet die obere rotorange gefärbte Zone, von der sich die hellgelbe Zone des Acetaldehydhydrazons leicht abtrennen läßt. Die getrennten Hydrazone wurden vom  $Al_2O_3$  mit Äthanol bzw. Essigester, Pyridin (für Veratrumaldehyd) eluiert. Acetaldehyd-2,4-DN aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 155°, Ausbeute 76,7%; Veratrumaldehyd-2,4-DN aus Pyridin Schmp. 260°, 60,2% d. Th.<sup>13</sup>.

<sup>10</sup> Siehe auch E. Kvasnicka, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 150 (1950).

<sup>11</sup> K. Feuerstein, J. prakt. Chem. **143**, 174 (1935).

<sup>12</sup> K. Freudenberg und F. Sohns, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

<sup>13</sup> In ähnlicher Weise wurde von H. H. Strain [J. Amer. chem. Soc. **57**, 758 (1935)] das  $\beta$ -Jonon vom Kampfer bzw. Geronsäure von Lävulinsäure getrennt.

*Methylierte Ligninsulfosäure* nach *H. Hibbert*<sup>7</sup>. Nach 5maliger Methylierung wurden aus 10 g chinolinge-fällter LS 6,0 g methyliertes Produkt erhalten, welches 3,34% S und 26,41 bzw. 26,51% OCH<sub>3</sub> enthielt.

### Zusammenfassung.

Die alkalische Hydrolyse chinolinge-fällter Fichtenligninsulfosäure (S 4,8%, OCH<sub>3</sub> 12,4%, Asche 12,1%) zeigt, daß in dieser Fraktion nur sehr wenig freie Coniferylaldehydhydro-sulfosäure-Gruppen (1 : 400 OCH<sub>3</sub>) vorhanden sind. Steigert man die Laugenkonzentration stufenweise von 0,1 bis 6 n, so wurden gleichartige Stufen der Acetaldehydabspaltung beobachtet, wobei mit 1 bis 2 n NaOH die maximalen Bereiche festgestellt werden konnten.

An methyliertem Coniferylaldehyd wurde der quantitative und zeitliche Verlauf der hydrolytischen Spaltung zu Veratrumaldehyd und Acetaldehyd untersucht. Nach Ausarbeitung einer chromatographischen Trennungsmethode ließ sich zeigen, daß diese Spaltung in 14 Stdn. mit einer Ausbeute von etwa 80% vor sich geht.

Methylierte Fichtenligninsulfosäure (OCH<sub>3</sub> 26,4%, S 2,34%) gab ein chromatographisch schwer trennbares Gemisch von Veratrumaldehyd, Acetaldehyd und einer noch nicht identifizierten Carbonylverbindung. Neben diesen Aldehyden wurde Vanillin isoliert, so daß man — eine vollständige Methylierung vorausgesetzt — annehmen kann, daß etwa ein Drittel des gebildeten Vanillins der unmethylierten LS aus abgedeckten Guajacylkernen stammt.

Eine neue Darstellungsweise des Glukoconiferylaldehyds durch Oxydation des Coniferins wird beschrieben.