

Über die Sulfitierung von Ligninpräparaten und Spaltung der gebildeten Ligninsulfosäuren zu Vanillin und Acetaldehyd*.

Von
K. Kratzl und I. Keller.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Da nur Ligninsulfosäure (LS) bei alkalischer Hydrolyse große Mengen von Vanillin und Acetaldehyd abspaltet, haben wir die Vermutung ausgesprochen¹, daß im Holz eine gegen Alkali stabile Bindung durch den Sulfitierungsvorgang in eine alkalilabile Bindung, die dem reversibel spaltbaren Aldoltyp entspricht, übergeführt werden muß. Es wäre denkbar, daß diese „Maskierung“ des spaltbaren Systems im Holz nicht vom Lignin selbst, sondern von den Kohlehydraten der Zellwand bewirkt wird; so könnten z. B. alkalistabile oder gegen Sulfit labile Acetalbindungen der Zucker einen solchen Schutz ausführen. Ob für diesen Schutz der Zellverband, also die Bindung Kohlehydrat-Lignin verantwortlich ist, oder ob diese Maskierung in der Konstitution des Lignins selbst begründet ist, sollten die folgenden Versuche mit auf verschiedene Weise isolierten Ligninpräparaten zeigen.

Es wurden 3 Ligninpräparate einer solchen Untersuchung unterzogen: 1. *Brauns'* Nativlignin (Fichte 14,8% OCH₃), 2. Cuproxamlignin nach *Freudenberg* (Buche 19,85% OCH₃) und 3. Salzsäurelignin nach *Willstätter* (Fichte 15,3% OCH₃). Diese Lignine wurden der Sulfitierung unterworfen, wobei die bei *Holmberg*² angegebenen Bedingungen eingehalten wurden; nur beim Nativlignin wurde eine modifizierte Ausführung nach *Brauns* verwendet, die sich als wesentlich günstiger erwies.

* Diese Arbeit wurde durch Mittel der Österr. Ges. für Holzforschung unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

¹ K. Kratzl und I. Khaustz, Mh. Chem. 78, 395 (1946).

² S. Heden und B. Holmberg, Svensk Kem. Tidskr. 57, 257 (1935); 58, 207 (1936).

Am leichtesten ließ sich das Nativlignin sulfittieren. Neben dem durch Perjodatoxydation bei Zimmertemperatur gewonnenen Perjodatlignin von *C. B. Purves*³ gleicht von den bisher bekannten Ligninpräparaten dieses Produkt dem im Holz vorliegenden Lignin am meisten. Allerdings werden nur wenige Prozente an Nativlignin aus dem Holz isoliert, so daß man vermutlich nur niedermolekulare Anteile des Gesamtlignins erfaßt. Im Lignin sind aber noch weitere Anteile vorhanden, die dem Nativlignin sehr nahestehen. Diese Tatsache hat *F. F. Nord*⁴ kürzlich bewiesen, denn er konnte nach enzymatischer Vorbehandlung des Holzes und darauffolgender Alkoholextraktion bis zu 27% des Lignins in Lösung bringen. Dieses Lignin zeigt im Vergleich der Ultrarotabsorptionsspektren eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem nativen Lignin.

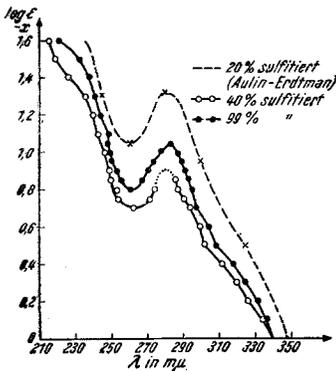


Abb. 1.

Als wir das native Lignin nach *Holmberg* sulfittierten, gingen nur 41% in Lösung; von der gebildeten LS wurde ein Ultraviolett Spektrum aufgenommen. *Aulin-Erdtman*⁵ hatte schon früher LS aus *Brauns'* Nativlignin untersucht, es stand ihr aber nur eine zu 20% gelöste Substanz zur Verfügung, so daß eine Wiederholung zweckmäßig erschien. In der nachfolgenden Abbildung sind die UV-Spektren aufgezeigt. Die Kurven

verlaufen durchaus gleichartig; die zu 100% gelösten Anteile des Nativlignins zeigen das gleiche Absorptionsspektrum wie die zu 20 bzw. 40% gelösten Anteile. Das ϵ wurde ohne Konzentration eingetragen, da uns im wesentlichen nur die Absorptionsmaxima und die Form der Kurven interessierten. Wir haben es hier mit einem weitgehend von Kohlehydrat freien Lignin zu tun, so daß keine Unklarheiten in der Interpretation der UV-Spektren aufscheinen. *A. W. Sohn*⁶ hat nämlich neuerdings festgestellt, daß Zucker auch schon in schwach saurer Lösung Stoffe ergeben, welche dasselbe UV-Spektrum wie Lignin bzw. LS besitzen. Diese, wahrscheinlich aus furfurolartigen Körpern bestehenden, hydrolytischen Abbauprodukte der Zucker können hier kaum eine Rolle spielen (Abb. 1).

Die Sulfittierung von Cuproxamlignin und Salzsäurelignin, welches letzteres aus schwinggemahlenem Holz stammte, zeigte keine Schwierig-

³ *P. F. Ritchie* und *C. B. Purves*, Pulp and Paper Mag. of Canada 48, 74—82 (1947).

⁴ *W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. chem. Soc. 72, 977 (1950). — *F. F. Nord* und *W. J. Schubert*, Holzforschung 5, 1 (1950).

⁵ *G. Aulin-Erdtman*, Tappi 32, 160 (1948).

⁶ *A. W. Sohn*, Das Papier 4, 379 (1950).

keiten. Das Cuproxamlignin ging zu 79%, das Salzsäurelignin zu 94% in Lösung. Die alkalische Hydrolyse wurde in üblicher Weise zuerst mit 3,8%iger und dann mit 19,4%iger NaOH durchgeführt. Bei allen Ligninpräparaten wurden sowohl Vanillin bzw. Syringaaldehyd, als auch Acetaldehyd gefunden. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Über die Geschwindigkeit der Spaltung gibt die Abb. 2 Auskunft. Die Gesamtreaktionszeit ist beim nativen Lignin am kürzesten, wobei auch die höchsten Ausbeuten erhalten werden. Merkwürdig erscheint, daß mit verdünnter Lauge nur wenig Acetaldehyd

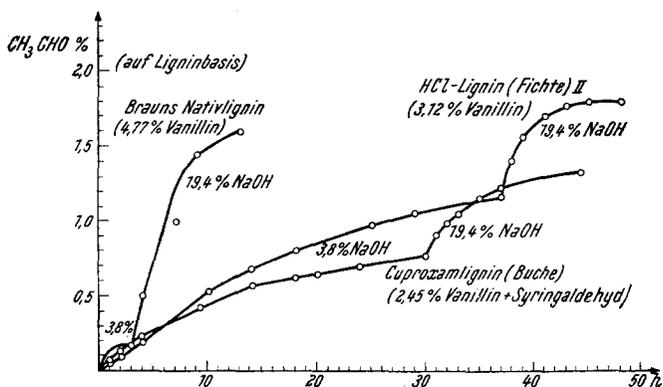


Abb. 2.

Tabelle 1.

Stoff	Einwaage g	Davon sulfitiert %	Hydrolyse durchgeführt mit g	Konzentration der Lauge %	CH ₃ CHO in % bezogen auf		Vanillin (+ Syringaaldehyd) bezogen auf	
					Spalte 4	Lignin	Spalte 4	Lignin
HCl-Lignin (Fichte) OCH ₃ = 15,3% ...	10	94	4,7	3,8	1,05	1,15	2,84	3,12
				19,4	0,62	0,68		
				Su.	1,67	1,83		
Cuproxam-Lignin (Buche) OCH ₃ = 19,8%	10	79	5,3	3,8	0,65	0,78	2,02	2,43
				19,4	0,45	0,54		
				Su.	1,10	1,32		
Brauns' Nativ-Lignin OCH ₃ = 14,8% ...	1	99	0,74	3,8	0,14	0,16	4,2	4,77
				19,4	1,29	1,46		
				Su.	1,43	1,62		

erhalten wird, während dieser Anteil bei den höher kondensierten Ligninen wesentlich größer ist. Wenn man ohne Berücksichtigung der Verluste das molare Verhältnis der beiden Spaltprodukte (Vanillin: Acetaldehyd = 1:1,2) ausrechnet, so ergibt sich, daß auch in diesem Fall noch etwa 20% mehr Acetaldehyd erfaßt werden als z. B. beim Coniferylaldehyd. Bemerkenswert ist weiter, daß das hochkondensierte HCl-Lignin die längste Reaktionszeit benötigt. Somit würde sich in der gebildeten LS der Kondensationsgrad der Ausgangslignine einigermaßen widerspiegeln.

Da isolierte, weitgehend zuckerfreie Ligninpräparate nach Sulfittierung und alkalischer Hydrolyse beide Abbauprodukte des Coniferylaldehydsystems ergeben, muß die Maskierung des alkaliempfindlichen Systems im Lignin selbst konstitutionsmäßig begründet sein.

Experimenteller Teil⁷.

*Sulfittierung von Brauns Nativlignin*⁸. 1 g des Lignins wurde in einem Einschlußrohr mit 100 ml einer Lösung von 1,4% NaOH und 5% Gesamt-SO₂ suspendiert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde im Glycerinbad unter kräftigem Schütteln innerhalb von 2 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach 5 Stdn. lockerte sich das zu einem Ballen geschmolzene Lignin auf und ging zu 98,7% in Lösung (Rückstand 0,013 g).

Mit 75 ml dieser Lösung wurde die alkalische Hydrolyse in der in den vorangegangenen Mitteilungen⁹ beschriebenen Weise durchgeführt. Der Trockenrückstand der Lösung betrug 4,5% mit einem Methoxylgehalt von 2,85%. Nach Verdünnen der Lösung auf 0,0273 g Trockensubstanz in 100 ml wurde die UV-Absorption gemessen.

Bei *Holmbergs* Sulfittierungsbedingungen² gingen nur 40% in Lösung; auch von dieser Ligninsulfosäure wurde die UV-Absorption gemessen.

Die *Darstellung des Cuproxamlignins* erfolgte nach der Arbeitsvorschrift von *K. Freudenberg*¹⁰ aus Buchenholzmehl. Das Präparat zeigte folgende Analysenwerte: C 56,90, 57,12%; H 6,11, 6,10%; OCH₃ 19,80, 19,85% und Spuren Asche.

Bei *Holmbergs* Sulfittierungsbedingungen gingen 79,2% in Lösung.

Darstellung und Sulfittierung von Salzsäurelignin. Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *Willstätter* und *Zechmeister*¹¹. 100 g schwinggemahlenes, mit Benzol-Aceton 1:1 entharztes Fichtenholz wurden 4 Stdn. unter öfterem Umschütteln mit rauchender HCl (d = 1,215) behandelt. Nach Zufügen von 700 g Eis wurde 18 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, filtriert (nach weiterer Verdünnung) und mit verd. HCl (1:1) und viel Wasser nachgewaschen. Schließlich wurde 3mal mit je 4 l H₂O

⁷ Nähere Angaben in der Dissertation *I. Keller*, Universität Wien (1950).

⁸ Wir sind Herrn *F. E. Brauns* (Appleton, Wise.) für die Überlassung des Präparats und der Arbeitsvorschrift zu großem Dank verpflichtet.

⁹ Siehe vorangegangene Mitteilungen und auch *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. 80, 622 (1949).

¹⁰ *K. Freudenberg*, *F. Sohns* und *H. Janson*, Liebigs Ann. Chem. 518, 63 (1935).

¹¹ *R. Willstätter* und *L. Zechmeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2640 (1922).

aufgekocht, abgesaugt und getrocknet. Dieses Präparat zeigte folgende Analysenwerte: C 59,59, 59,98%; H 6,23, 6,14%; OCH_3 15,34, 15,27% und Spuren Asche.

Nach den Sulfitierungsbedingungen von *Holmberg* ging das Lignin zu 94% in Lösung.

Zusammenfassung.

An verschiedenen Ligninpräparaten wurden die Sulfitierung und alkalische Hydrolyse der gebildeten Ligninsulfosäuren zu Vanillin und Acetaldehyd untersucht. *Brauns'* Nativlignin läßt sich quantitativ aufschließen und ergibt in kürzester Zeit die besten Ausbeuten an diesen Aldehyden, während Cuproxamlignin und Salzsäurelignin zwar weitgehend sulfitierbar sind, aber die entsprechenden Aldehyde erst nach längerer Hydrolysendauer ergeben. Die Maskierung des mit Alkali spaltbaren Systems ist somit in der Konstitution des Lignins selbst begründet, da es sich bei diesen Präparaten um weitgehend zuckerfreie Lignine handelt.