

der Wasserstoff-Aufnahme ein. Der Versuch wurde unterbrochen und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es konnten 3.5 g Benzylcyanid vom Sdp.<sub>761</sub> 264° erhalten werden, die einer Ausbeute von etwa 70 % entsprechen.

5 g Mandelsäurenitril wurden wie oben der Hydrierung unterworfen, jedoch bis zum völligen Nachlassen der Wasserstoff-Aufnahme. Das Reaktionsgut wurde filtriert und mit Pikrinsäure versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 0.6 g des bei 167° schmelzenden  $\beta$ -Phenyl-äthylamin-Pikrates erhalten.

## 60. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Lignins, XVII. Mitteil.: Über Tetra-coniferylaldehyd.

(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, daß unter Umständen beim Sulfit-Kochen des Fichtenholzes Tetra-lignosulfonsäure,  $4(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3), \text{H}_2\text{SO}_3$ , entstehen kann, deren  $\beta$ -Naphthylamin-Salz sich von den Naphthylamin-Salzen der Tri-, Di- und Mono-lignosulfonsäuren dadurch unterscheidet, daß es in kochendem Wasser nicht weich wird. Der S-Gehalt war 3.67 %, ber. 3.5 %. Freudenberg<sup>2)</sup> meint, daß der Anzahl der eingeführten Sulfogruppen in dieser Verbindung keine stöchiometrische Bedeutung zukommt. Wenn dies zuträfe, könnte es ja Sulfonsäuren mit noch mehr als 4 Coniferylaldehyd-Gruppen geben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus der folgenden Herstellungsweise dieser Säure hervorgeht.

Da es klar war, daß beim Sulfit-Kochen die Stärke der Säure möglichst niedrig sein müßte, wurde Natriumbisulfit allein verwendet. Das Kochen geschah bei 96–98° und wurde fortgesetzt, bis das Holz vollständig entfibert war, wozu etwa anderthalb Wochen erforderlich waren. Hierbei addiert sich nach den Beobachtungen von Hägglund Bisulfit an das Lignin. Wird nun die Masse mit verd. Salzsäure versetzt, so wird Natrium gegen Wasserstoff ausgetauscht, und man erhält, nach Kullgren<sup>3)</sup>, eine feste Lignosulfonsäure, die durch Erhitzen der Masse mit reinem Wasser herausgelöst werden kann, nachdem zunächst die Salzsäure vollständig entfernt worden ist. Nach 12 Stdn. war die Lösung gelb geworden und gab mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid eine schön gelbe Fällung, welche in kochendem Wasser nicht erweichte.

$4(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3), \text{H}_2\text{SO}_3, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 65.3, H 5.3, S 3.5, N 1.5,  $\text{CH}_3\text{O}$  13.2.  
Gef. C 65.5, H 5.6, S 1.6, N 1.5,  $\text{CH}_3\text{O}$  12.2.

Bei fraktionierter Fällung erhält man dieselbe Zusammensetzung.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß die Tetra-lignosulfonsäure einen ebenso hohen Grad von Individualität hat, wie die übrigen Lignosulfonsäuren. Die Cellulose, die nach dem Herauslösen der Sulfonsäure übrig blieb, enthielt etwa 5 % Lignin.

Aus dem Voranstehenden geht hervor, daß die Tetra-coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure die  $\alpha$ -Sulfonsäure ist, die beim Sulfit-

<sup>1)</sup> B. 64, 2732 [1931].

<sup>2)</sup> Tannin, Cellulose, Lignin, 2. Aufl., S. 138.

<sup>3)</sup> Papier-Fabrikant, 1934, Heft 1.

Kochen in erster Linie entsteht. Auf der anderen Seite weiß man, daß bei sachverständigem Kochen die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Säure =  $3(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ist. Dies führt zur Annahme, daß das Mol.-Gew. des  $\alpha$ -Lignins im Holz schwerlich  $4\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  sein kann, sondern wenigstens das Dreifache dieser Zahl sein muß, also:  $12\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

Wie früher erwähnt, kann das Lignin durch folgende Formel ausgedrückt werden:

|                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $\alpha$ -Lignin, $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4)_3$ .....                                                                          | 1174       |
| $\beta$ -Lignin, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4, (\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3, \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ ..... | 644        |
|                                                                                                                                             | <hr/> 1820 |

Da es sich nun gezeigt hat, daß die niedrigst mögliche Formel des  $\alpha$ -Lignins  $12\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  ist, so geht daraus hervor, daß die niedrigst mögliche Formel des ganzen Lignins im Holz  $2 \times 1820 = 3640$  ist.

Zur Beleuchtung der hierher gehörigen Fragen sind folgende Versuche ausgeführt worden: Das Holz (in der Form einer wolle-ähnlichen Masse) wurde mit 0.2-proz. Schwefelsäure in einem geschlossenen Gefäß etwa 20 Stdn. auf  $96-98^\circ$  erhitzt. Hierbei wurde in wesentlicher Menge (etwa 15 %) nur die Hemi-cellulose gelöst. Der Lignin-Gehalt des Produktes war 36.1 %. Von der Schweizerschen Lösung wurde nur eine ganz geringe Menge Cellulose aufgenommen. Die Masse reagierte intensiv auf Lignin. Sie wurde kürzere Zeit mit einer warmen Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid erwärmt. Das mit warmem Wasser ausgewaschene und bei  $100^\circ$  getrocknete Produkt enthielt 0.7 % N, entspr. 7.1 % Naphthylamin. Hieraus kann man berechnen, daß das Anil des Tri-coniferylaldehyds,  $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ , vorliegt. Es handelt sich hiernach im Prinzip um dieselbe Reaktion, die vor sich geht, wenn das Holz zuerst sulfit-gekocht und die Lösung dann mit Naphthylamin gefällt wird. Das Salz hat dann die Zusammensetzung  $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ . Das  $\alpha$ -Lignin hat also in beiden Fällen normal reagiert nach der Aldehyd-Formel:  $\text{R} \cdot \text{CHO} + \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} = \text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ .

Da nun bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Lignin je nach der Intensität Tetra-, Tri-, Di- und Mono-coniferylaldehyd-hydrosulfonsäuren gebildet werden, genau wie bei der Einwirkung der Säuren auf Polysaccharide gleichartige Stoffe von immer niedrigerem Mol.-Gew. entstehen, so ist klar, daß im Lignin die Coniferylaldehyd-Komplexe nach demselben Kettentyp gebunden sind, wie die einfachen Zuckerarten in den Polysacchariden.

Falls die Anisol-Gruppe mit R bezeichnet wird, erhält Tetra-coniferylaldehyd folgende Formel:  $\text{HO} \cdot \text{R} \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CHO}$ . Freudenberg sagt hierzu: „Ein neuer Vorschlag von Klason enthält Andeutungen für ein kontinuierliches Kondensationsprinzip, macht aber von Acetylverbindungen Gebrauch und kann deshalb nicht in Betracht gezogen werden.“ Da jedoch, wie viele Male gezeigt worden ist, diese Acetylgruppen sowohl von Säuren, als auch von Alkalien leicht als Essigsäure abgespalten werden, so sind sie im Lignin in Form von Acetaten vorhanden, die ja nicht nur beim Lignin, sondern auch bei den Kohlehydraten vorkommen können.