

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. II.

(Hydrolyseversuche an Ligninsulfosäuren,
Ligninpräparaten und Lignin.)

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

Von K. Kratzl.*

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

In der ersten Mitteilung wurde über Hydrolyseversuche an Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure berichtet. Die Ligninsulfosäure selbst wurde schon von vielen Forschern auf ihre Abbaufähigkeit zu Vanillin untersucht¹. Es sei nur erwähnt, daß auf Grund der hydrolytischen Spaltung der Ligninsulfosäure bereits vor ungefähr 8 Jahren im sogenannten „Marathonverfahren“ ein Großteil der Gesamtproduktion der USA an Vanillin aus Sulfitablaugen der Zellstofffabriken erzeugt wurde².

Alkalische „Druckoxydation“ und alkalische „Hydrolyse“.

Meist finden wir bei all den Arbeiten, die sich mit der Gewinnung von Vanillin aus Sulfitablauge beschäftigen, daß unter Druck oder mit Oxydationsmitteln gearbeitet wird³. Diese Verfahren, die auf eine möglichst große Vanillinausbeute hinarbeiten, fanden in der Anwendung der Druckoxydation mit Alkali und Nitrobenzol³ ausbeutemäßig ihren vorläufigen Abschluß. Es wurden so etwa 20 % der Ligninsubstanz an Vanillin gefaßt. Am intensivsten beschäftigten sich G. H. Tomlinson und

* Nähere experimentelle Angaben s. Dissertation I. Khautz, Wien 1947.

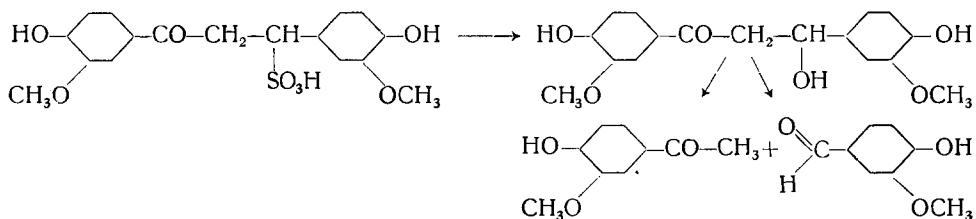
¹ Siehe E. Hägglund, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939 S. 165 ff.

² H. Richtzenhain, Z. angew. Chem. 53, 429 (1940).

³ W. Lautsch, E. Plankenhorn und F. Klink, Z. angew. Chem. 53, 450 (1940).

*H. Hibbert*⁴ mit der Frage der Vanillinbildung. Sie bestimmten in zahlreichen Versuchen den Einfluß der Alkalikonzentration und die Dauer der Einwirkung auf die Ausbeute. Sie erhielten aus gereinigten Ligninsulfosäurepräparaten im Durchschnitt etwa 5 – 8 % Vanillin, berechnet auf den Ligningehalt. Ferner wurden die Schwankungen der Vanillinausbeute bei verschiedenen ausgeführten Sulfitkochungen untersucht und eine Zunahme der Ausbeute mit steigendem Schwefelgehalt der Ligninsulfosäure gefunden. Diese Resultate wurden von *E. Hägglund* und *L. C. Bratt*⁵ und von *O. Alfvedt*⁶ vollauf bestätigt. Auch bei der Oxydation mit Alkali und Nitrobenzol werden nach den neuesten Versuchen von *W. Lautsch*⁷ bei steigendem Schwefelgehalt zunehmende Vanillinmengen gefunden.

G. H. Tomlinson und *H. Hibbert*⁴ haben als beste Bedingung die Einwirkung von 24 %iger Natronlauge während 19 Stunden bei Kochtemperatur (ca. 110°) angegeben. Diese Reaktionsbedingungen wurden bei allen unseren Kochungen beibehalten („Normbedingung“). Wir arbeiten im reinen Stickstoffstrom, um jede Oxydation hintanzuhalten. Die Spaltung ist aber schon unter viel mildereren Bedingungen, mit etwa 4 %iger Lauge möglich, da man mit dieser Methode aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd erhalten konnte. Weiters fand *H. Hibbert*, daß sich nur *sulfonierte* Lignin zu Vanillin *hydrolysieren* läßt. Die Sulfogruppe erscheint somit notwendig zu sein und steht nach seiner Meinung in α -Stellung zum Kern. Durch das Alkali wird diese gegen Hydroxyl ausgetauscht und ein Aldol gebildet, das in seine Komponenten zerfällt:



Bei sorgfältig kontrollierter Methylierung würde die Sulfogruppe unangegriffen bleiben und so Veratrumaldehyd ergeben. In einer weiteren Arbeit⁴ wurde bei der Hydrolyse Acetovanillon in kleinen Mengen isoliert und dieses Resultat in die oben angeführte Hypothese eingebaut. *H. Hibbert* und Mitarbeiter kommen damit in dieser Arbeit zu anderen Ansichten über die Kondensation bzw. den Aufbau des Lignins als *K. Freudenberg*.

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 Svensk Pappers-Tidn. **39**, 347 (1936).

⁶ Svensk Pappers-Tidn. **40**, 236 (1937).

⁷ *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Cellulosechemie **22**, 48 (1944).

Vergleichende Hydrolyse an Ligninen.

In der Literatur wurde einige Male erwähnt^{4,8}, daß nur die Ligninsulfosäure, nicht aber Lignin bei der „alkalischen Behandlung“ Vanillin ergibt. Nähere experimentelle Angaben sind aber nicht zu finden, somit ist ein Vergleich dieses wichtigen Befundes verschiedener Autoren nicht möglich, und wir haben in der folgenden Arbeit Lignin im Holz und andere Ligninpräparate unserer „Normhydrolyse“ unterworfen, wobei wir, wie bei den Modellsubstanzen, unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff arbeiteten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1.

Nr.	Name	Abbauprod. der Hydrolyse: % Vanillin	Abbauprod. der Druckoxyd.: % Vanillin	Anmerkungen
1	Fichtenholzmehl	0	20	entharzt
2	Fichtenholz schwing-gemahlen	0	23	nicht entharzt
3	Salzsäurelignin	0	—	—
4	Thioglykolsäurelignin	0	—	—
5	Alkalilignin	—	—	mit 8% NaOH unter Druck bei 160° aufgeschl. entharzes Fichtenholz ergab: 0,1% Vanillin
6	„Keebra“-Lignin	—	—	mit 20% Na ₂ SO ₃ -Lsg. bei 160° aufgeschl. 0,019 % Vanillin
7	α-Ligninsulfosäure	3,2	—	Benzidinfällung
8	β-Ligninsulfosäure	0,9	—	—

Wir konnten weder bei Holzmehl (Nr. 1) noch bei in der Schwingmühle gemahlenem Holz (Nr. 2) noch bei Salzsäurelignin (Nr. 3) Vanillin fassen. Auch Thioglykolsäurelignin lieferte kein Vanillin (Nr. 4). Durch Alkalien aufgeschlossenes Holz (Nr. 5) ergab unter Druckbedingungen minimale Mengen Vanillin, es waren dies auf Ausgangssubstanz berechnet ca. 0,1 %. Mit Natriumsulfit aufgeschlossenes Holz (Nr. 6) bei den Versuchsbedingungen des „Keebra“-Verfahrens⁹ ergab nur 0,02 % Vanillin*.

⁸ Siehe E. Hägglund, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 202.

⁹ Siehe E. Hägglund, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 325.

* Durch Anwendung des m-Nitrobenzhydrazids als Fällungsmittel für Vanillin⁴, eine Methode, die wir besonders in Hydrolysen- und Abbaugemischen auch für kleinste Mengen ausgebaut haben, ist man, wie wir uns wiederholt überzeugt haben,

Wenn wir nun die in der 1. Mitteilung beschriebenen Modellversuche betrachten, so finden wir, daß die Vermutungen *H. Hibberts* und seiner Mitarbeiter durch die Modellversuche vollauf bestätigt werden. Darüber hinaus ließ sich feststellen, daß für den Anteil der Ligninsulfosäure, der durch bloße Hydrolyse Vanillin ergibt, ein Acylointypus oder eine isolierte Doppelbindung nicht in Frage kommen. *H. Hibbert* hat somit mit der Annahme, daß es eine „reversible Aldolreaktion“ sei, auf die es ankäme, nach den bisher durchgeführten Versuchen recht. Das Aldol ist als solches unbeständig und spaltet sich in die Carbonylanteile. Ob dabei das konjugierte System wirklich entsteht oder gleich gespalten wird, ist nicht erkennbar, da man über die Geschwindigkeit der Reaktion derzeit noch nichts aussagen kann.

Sulfitierung des Lignins und Spaltung der hypothetischen Sulfosäuren.

Eine weitere Begründung zur Bildung des reversiblen Aldoltypus sehen wir in der *Sulfitierungsreaktion* des Holzes.

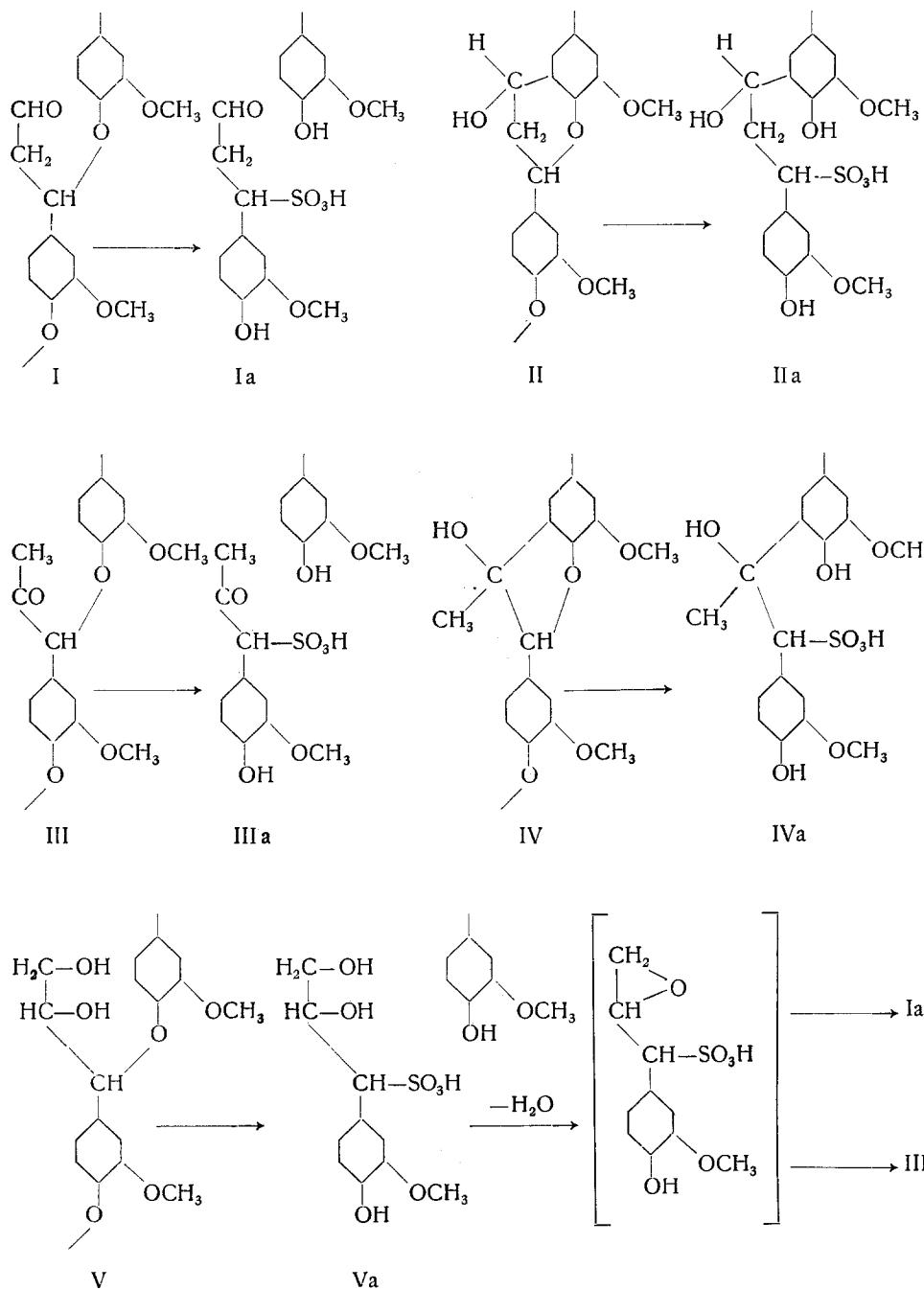
Während für natives Lignin und Säurelignin das Vorhandensein einer Gruppierung, die mit Lauge allein Vanillin ergibt, auszuschließen ist, muß andererseits durch den Sulfitierungsprozeß eine solche leicht entstehen können, denn es ist ja bekannt, daß die Menge Vanillin, die bei der Alkalihydrolyse von Sulfatblauge entsteht, mit steigendem Sulfitierungsgrad des Lignins zunimmt. Durch den Eintritt der Sulfogruppe werden offenbar die Bedingungen geschaffen, die die Bildung von Vanillin durch Hydrolyse erst ermöglichen. Somit ist diese Spaltung der Ligninsulfosäure bei Ausschluß von Sauerstoff für eine bestimmte Gruppierung in der Seitenkette *spezifisch*.

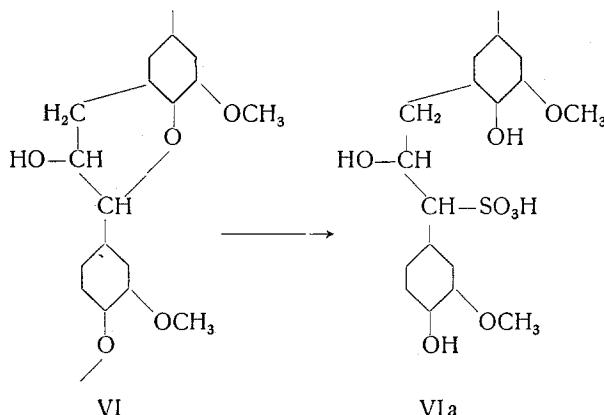
Anderseits ist die zwanglose Erklärung für die leichte Sulfitierung des Lignins ebenfalls am besten durch eine bestimmte Anordnung der Gruppen in der Seitenkette gegeben¹⁰. Erst durch die Reaktion des Lignins mit schwefeliger Säure wird der reversible Aldoltypus im Lignin geschaffen, offenbar aus einer anderen, gegen Alkali stabilen Bindung, die durch den Sulfitierungsvorgang in den reversiblen Aldoltypus übergeführt wird.

Wir wollen nun verschiedene *Kondensationsschemen*, die für das Lignin zur Diskussion stehen, im Hinblick auf die Reaktionsmöglichkeit mit schwefeliger Säure und die Möglichkeit, die zu erwartenden Sulfosäuren abzubauen, betrachten. Bei einer Sulfitierung der von *K. Freudenberg* angenommenen Verknüpfungsstellen, die in den Formeln I – VI dargestellt sind, wären die Sulfosäuren der Formel Ia – VIa zu erwarten:

imstande, noch 0,0125 g Vanillin-m-nitrobenzhydrazon in z. B. 0,5 l Reaktionsgemisch als schmelzpunktsreines Derivat zu fassen. Das entspricht bei den von uns gewählten Ansätzen einer Menge von etwa 0,02 % Vanillin. Bei einer Menge der Ausgangsstoffsubstanz von 10–20 g sind nur Mengen, die kleiner als 0,0125 g sind und nicht als Kristallivate faßbar waren, berechtigterweise als Spuren zu bezeichnen.

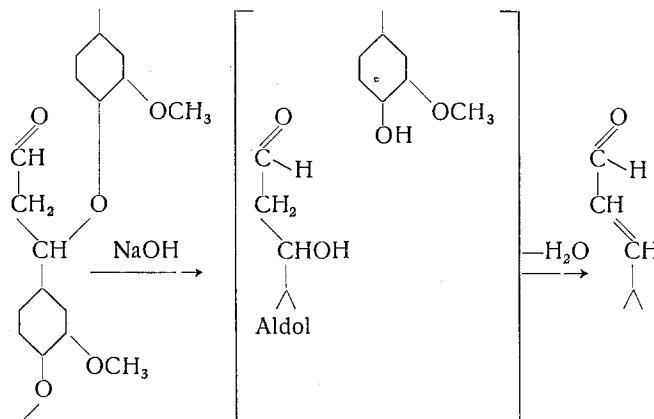
¹⁰ *K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens, Mh. Chem.* **77**, 146 (1947).





Der „reversible Aldoltypus“.

Von den angegebenen Formelbildern für den Sulfitierungsvorgang entspricht von vornherein eigentlich nur Formelgruppe I der oben erwähnten Forderung. Diese Äthergruppen wären gegen *Alkali* wahrscheinlich stabil. Sollten sie aber gesprengt werden, dann entstünden Koniferylaldehydaldole, welche spontan Wasser abspalten und bekanntlich besonders leicht zur Polymerisation neigen,



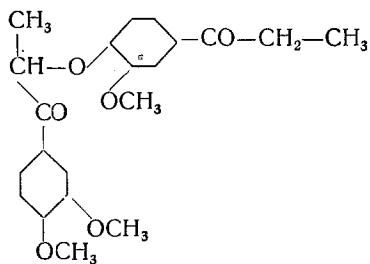
sich aber auch leicht durch Alkali in die Aldehydkomponenten aufspalten lassen. Wenn wir beim alkalischen Holzaufschluß das Freiwerden der phenolischen Hydroxyle an der Stelle annehmen, an der sie durch die Sulfitierung entstehen, so müßte die Polymerisation des konjugierten Systems schneller verlaufen als dessen Spaltung. Beim Koniferylaldehyd erscheint dies unwahrscheinlich. Möglicherweise werden beim alkalischen Holzaufschluß andere Bindungen gespalten als bei der Sulfitierung.

Durch Spaltung mit *Sulfit* entstünde die Koniferylaldehydhydrosulfosäure Ia, die entsprechend der Zimtaldehydhydrosulfosäure als reversibler Aldoltypus aufzufassen ist. Nach allen unseren bisherigen Versuchen ist von den vielen von uns auf verschiedenste Weise untersuchten Modellsulfosäuren tatsächlich bis jetzt diese der Ligninsulfosäure am ähnlichsten. Es wird dadurch neuerlich der Weitblick *P. Klasons* bestätigt, der schon vor geraumer Zeit¹¹ als erster diese Substanz zu Modellversuchen herangezogen hat.

Der „Acylointypus“.

Die anderen Kondensationsmöglichkeiten II, III, IV, VI entsprechen nicht der Forderung der sekundären Ausbildung des reversiblen Aldoltypus und scheiden bei der Betrachtung der Konstitution der „hydrolysierbaren“ Ligninsulfosäure aus. Dieser Begriff wird im folgenden statt der Bezeichnung Ligninsulfosäure mit reversiblem Aldoltypus verwendet.

Die Formelgruppe III und IIIa führt zum Acylointypus, der, wie aus den Modellversuchen hervorgeht (Guajacylaceton- α -sulfosäure und Propioguajacon- α -sulfosäure), nur bei der Oxydation, nicht aber bei der Hydrolyse Vanillin ergibt. Er kommt als Typus für die hydrolysierbare Ligninsulfosäure nicht in Betracht. Bei der Sulfitierung von Modellsubstanzen fanden wir weiters¹², daß Acyloine nicht sulfitierbar sind. Auch der diesem Verknüpfungsprinzip entsprechende Propioguajacon- α -oxy-propioveratronäther läßt sich unter den Sulfitkochungsbedingungen nicht aufspalten, sondern wird unverändert zurückerhalten¹³.



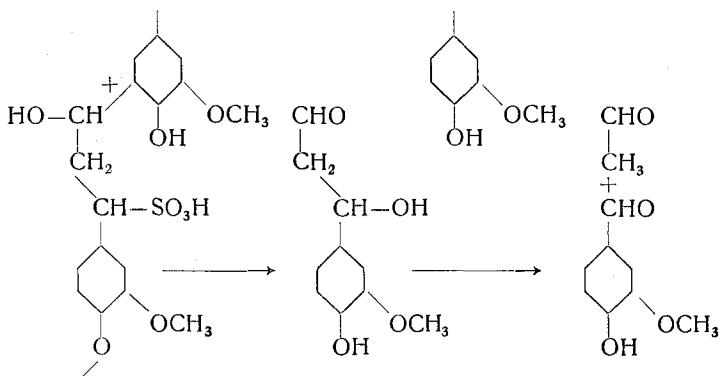
Die „kondensierten Systeme“.

Bei den zu Pyransystemen kondensierten Bausteinen (II, VI) ist, wie schon *H. Hibbert*⁴ bemerkt, ein Übergang dieser Systeme in Vanillin unwahrscheinlich, da die Lösung einer aromatisch-aliphatischen C—C-Brücke (in den nachfolgenden Formeln bei +) durch Alkali allein nicht anzunehmen ist.

¹¹ *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1864 (1920); **58**, 375, 1761 (1925); **61**, 171 (1928); **63**, 912 (1930); Cellulosechemie **10**, 113 (1932); Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 302 (1934); Svensk Papp. Tidn. **36**, 735 (1933), Chem. Zbl. **1934 I**, 1187.

¹² *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 516 (1944).

¹³ *K. Kratzl*, unveröffentlicht.



Die Formelgruppe IV würde wieder, selbst wenn die oben angeführte hydrolytische Spaltung einträfe, zum nicht aufspaltbaren Acylointypus führen.

Da aber durch Methylierung und Abbau der Ligninsulfosäure gegen 1% Isohemipinsäure gefunden wurde¹⁴, müßten C—C-Kondensationen im Sinne *K. Freudenberg*s auch in der Ligninsulfosäure vorhanden sein. Er gibt an, daß über 10% solcher Bausteine in den Ligninsulfosäuren angenommen werden können.

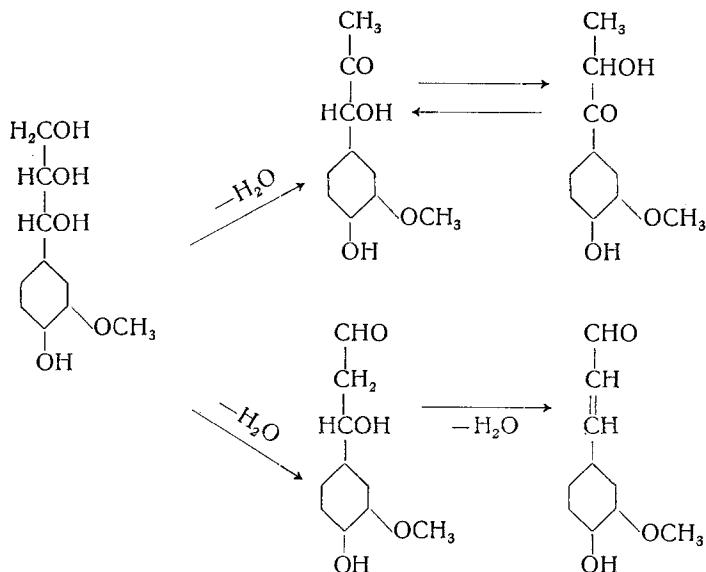
Die Maskierung des konjuguierten Systems.

Die Formelbilder V und Va leiten sich vom Guajacylglycerin ab. Wir haben in den Modellversuchen gezeigt, daß bei der Sulfitierung leicht Anhydrisierung eintreten kann¹⁰. Hierbei tritt die Wasserabspaltung in der Seitenkette auf. Überhaupt sind die „Bausteine“ des Lignins, wie *K. Freudenberg* sich ausdrückt, „biologisch gleichwertig“ und gehen leicht ineinander über. Dies konnten *A. v. Wacek* und *I. Horak*¹⁵ auch bei der Umlagerung einzelner Acyloine dieser Gruppe experimentell verwirklichen.

Wir haben auf die Möglichkeit hingewiesen, daß ein und dasselbe konjugierte C=C—C=O-System, das in einer maskierten Form im Lignin vorhanden sein könnte, einerseits unter den Äthanolysebedingungen in den *Hibbertschen* Baustein übergehen kann, bei der Sulfitierung andererseits hydrolysierbare Sulfosäuren geben könnte. Folgende Übergänge und Umlagerungen aus dem Guajacylglycerin wären denkbar:

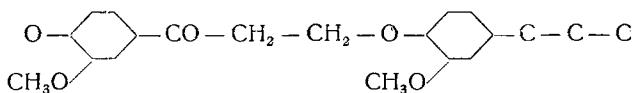
¹⁴ *K. Freudenberg, M. Meister und E. Flickinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937).

¹⁵ *A. v. Wacek und I. Horak*, Mh. Chem. **77**, 18 (1947).



Durch Tautomerie und Anhydrisierung ist bei den verschiedenen Anordnungen der Seitenkette auch für den Naturstoff die Möglichkeit zu liegenden Übergängen gegeben. Das Wesentliche unserer Versuche zur Erklärung der Konstitution der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure ist die Annahme eines vorgebildeten, konjuguierten Systems, desselben, das wir für die leichte Sulfitierbarkeit des Lignins annehmen wollen.

Wie bekannt, verläuft die Sulfitierung des Lignins schon bei Zimmertemperatur oder bei 70° ¹⁶. Nach den bisher untersuchten Modellen scheinen eigentlich nur die angegebenen konjuguierten Systeme einer so milden Sulfitierung zugänglich. Wir haben betont, daß solche Systeme nicht frei vorkommen müssen, sondern, wenn sie der Hauptgrund der Sulfitierungsreaktion sind, „maskiert“ im Lignin vorhanden sein können, da weder die Doppelbindung noch die Carbonylgruppe im genuinen Lignin bisher absolut gesichert sind. Diese Maskierung könnte im Sinne der Lignintheorie K. Freudenberg's durch Kondensation nach den Formelgruppen I, II, eventuell V oder durch endständige Ätherverknüpfung, wie sie auch H. Hibbert¹⁷ vorschlägt, vor sich gehen.



¹⁶ F. E. Brauns, Paper Trade Journ. **1940**, 33; W. Lautsch, Cellulosechemie **22**, 28, 97 (1944).

¹⁷ K. W. West, W. L. Hawkins und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3035 (1941).

Eine weitere Möglichkeit der Maskierung, auf die schon wiederholt hingewiesen wurde, ist die, daß das Lignin mit dem Polysaccharidanteil des Holzes eng verbunden ist. Eine Aldolgruppierung als maskierte Vorstufe des konjugierten Systems, was dem Konstitutionsvorschlag *P. Klasons* am nächsten käme, ist deshalb unwahrscheinlicher, weil solche Verbindungen sehr labil sind. In acetalisierter Form könnten sie allerdings vorliegen, dafür spricht, daß bei den Ligninaufschlüssen zur Trennung des Verbandes Polysaccharid – Lignin Säure, wenn auch nur in Spuren, notwendig ist, während der Holzverband gegen Alkali gleich den Acetalen weitgehend stabil ist.

Üben Saccharidanteile eine Schutzwirkung auf das überaus kondensationsfähige System aus, dann wird in dem Moment der Lösung dieser Bindung durch einen chemischen Eingriff (Isolierung des Lignins oder der Cellulose) dieses System frei und kondensiert sich, meist unter Beteiligung des Aufschlußmittels, zu den Ligninpräparaten. Im Sulfitaufschluß wurde schon sehr früh die Reaktion gefunden, die ganz besonders durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, diese Schutzwirkung auf das konjugierte System durch Anlagerung von schwefeliger Säure an eine Carbonylgruppe und eine Doppelbindung zu übernehmen. Dadurch wird vielleicht das Lignin, zumindest teilweise, in einem ursprünglicheren Zustand erhalten.

Die gebildete Ligninsulfosäure selbst kann, namentlich wenn sie frei ist, leicht eine weitere Kondensation erleiden, doch bleibt eine hydrolysierbare Anordnung der Seitenkette, an vielen Stellen über das ganze Ligninsulfosäuremakromolekül verteilt, erhalten. Wir haben mit Benzidin in bekannter Weise eine Trennung in einen fällbaren Anteil („ α -Ligninsulfosäure“) (Nr. 7) und einen nicht fällbaren („ β -Ligninsulfosäure“) (Nr. 8) durchgeführt. Auf Grund der Forschungen *P. Klasons*¹⁸ und *E. Hägglands*¹⁹ soll die freie Aminogruppe neben Salzbildung mit der Carbonylgruppe eine Bindung eingehen (*Schiffsche Base*). In der durch primäre Amine fällbaren Ligninsulfosäure sollte daher jedenfalls, vom überlagernden Ausalzeffekt abgesehen, der Carbonylanteil angereichert, also auch die Menge der hydrolysierbaren Ligninsulfosäure größer sein. Tatsächlich erhielten wir bei der *Hydrolyse* des fällbaren Anteils etwa die 4fache Menge Vanillin als beim nicht fällbaren.

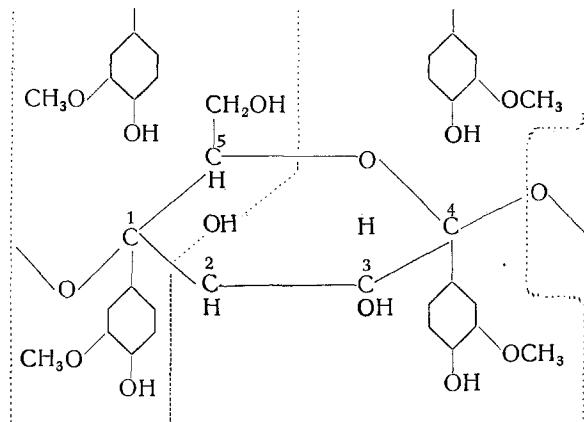
Das „Protolignin“ G. Jaymes.

*G. Jayme*²⁰ hat für die Struktur des „Protolignins“, also des genuinen Lignins, eine sehr schöne Erklärung gegeben, die den beiden extremen Anschauungen, ob nämlich das native Lignin aliphatische oder aromatische Struktur besitzt, in einem Konstitutionsschema gerecht zu werden versucht. Er nimmt als Vorstufe des „Lignins“ ein durch Guajacylgruppen substituiertes Polysaccharid an.

¹⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1761 (1925).

¹⁹ Cellulosechemie **6**, 29 (1925).

²⁰ *G. Jayme* und *G. Hanke*, Cellulosechemie **21**, 1 (1943).

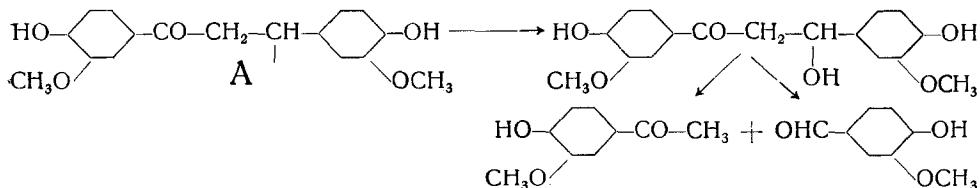


Je nach der Behandlung kann nun dieses Polysaccharid in mehr oder weniger kondensierte (anhydrierte) Stufen übergehen. Nach Aufspaltung der Hexosekette bei den C-Atomen 1 und 4 könnten die schon bekannten Phenylpropankörper (Bausteine!) gebildet werden. Auch bei der Sulfitierung tritt die Spaltung an diesen C-Atomen ein. Hierbei müßten allerdings Sulfosäuren einer höheren Oxydationsstufe als der des Koniferylaldehyds entstehen. Es wäre dies eventuell der am α -C zum Phenyl substituierte Guajacylglycerinaldehyd. Dieser könnte vielleicht auch die hydrolytische Spaltung erleiden, da er als Aldol zwischen Vanillin und Glykolaldehyd aufgefaßt werden kann. Schon *P. Klason* hatte darauf hingewiesen, daß in einem Teil der Ligninsulfosäure höhere Oxydationsstufen als die des Koniferylaldehyds anzunehmen sind.

Von einer „Maskierung“ könnte man hier wohl kaum mehr sprechen, da die Seitenketten der Ligninsulfosäuren aus den Resten der Polysaccharidketten sich erst bilden müßten.

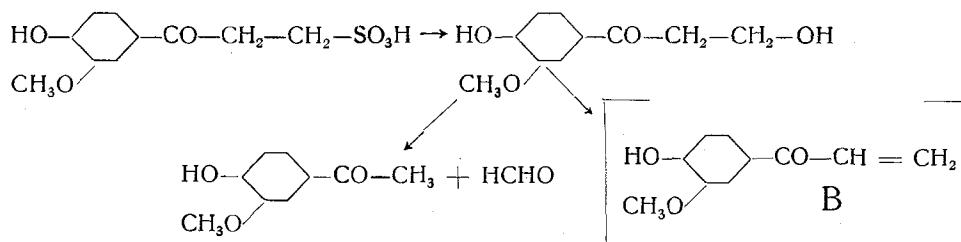
Acetovanillon als mögliches Spaltprodukt einer Aldolgruppierung.

Bei der alkalischen Hydrolyse der Ligninsulfosäure wurde auch Acetovanillon gefunden. *H. Hibbert*⁴ hat deshalb folgende Bindungsart vorgeschlagen:



Einen Körper dieser Art (A) haben wir synthetisiert und bei der Hydrolyse fast quantitative Spaltung in dem angegebenen Sinn beobachtet (siehe I. Mitt.). Die diesen Dihydrochalkonen entsprechenden Chalkone waren bei Spaltungsversuchen ja auch schon von *A. v. Wacek* und *E. David*²¹ als Modellsubstanzen verwendet worden.

Man könnte sich aber die Bildung des Acetovanillons auch aus endständigen Sulfosäuren vorstellen:



Die dabei auftretenden Arylvinylketone (B) polymerisieren aber sehr leicht. Auch für das Vorkommen des Formaldehyds bzw. der Ameisensäure, die gelegentlich in der Sulfitablauge gefunden wurde, wäre so eine Erklärung gegeben.

Das Thioglykolsäurelignin.

Der Sulfitierung des Holzes am ähnlichsten soll nach Arbeiten von *B. Holmberg*²² und *K. Freudenberg*¹⁴ die Einwirkung von Thioglykolsäure auf Lignin verlaufen. Auch deuten die Modellversuche²³ darauf hin. Neben Ätherspaltungen scheint es sich hiebei um Umacetalisierungen zu handeln. Wenn ein solches konjugiertes System im Lignin des Holzes durch Acetalbildungen geschützt (Glykoside) wäre, dann sollte bei der Umacetalisierung, die hier besser als Merkaptalisierung anzusprechen ist, derselbe Effekt wie bei der Sulfitierung bemerkbar sein. Den Schutz des konjugierten Systems hätte somit nicht das Sulfit, sondern die Merkaptosäure übernommen. Diese Verbindung sollte unter Rückbildung des konjugierten Systems bei der Hydrolyse in die Carbonylanteile zerfallen. Das negative Ergebnis bei der Hydrolyse des Thioglykolsäurelignins war zuerst überraschend. Im Vergleich mit dem Modellversuch ließ sich aber beweisen, daß auch das Anlagerungsprodukt von Thioglykolsäure an das konjugierte System des Zimtaldehyds nicht mehr durch Alkali in diesem Sinn aufspaltbar ist.

Weitere Rückschlüsse dürften aus der quantitativen Verfolgung der Vanillinbildung aus Ligninsulfosäure zu erhoffen sein.

²¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 190 (1937).

²² Ing. Vet. Akad. Handl. **1930**, Nr. 103; Svensk Pappers Tidn. **39**, Kongreßnummer S. 113 (1936).

²³ H. Richtzenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2152 (1939)

Experimenteller Teil.

Folgende Substanzen wurden hydrolytisch und oxydativ abgebaut und dabei die nachstehenden Resultate gefunden:

Nr. 1. Fichtenholzmehl: Die Hydrolyse wurde mit 3 g und 30 g Substanz (entharzt mit Benzol-Aceton 1:1) durchgeführt, beide Male mit negativem Erfolg. Bei der Druckoxydation wurden 20% Vanillin (ber. auf Lignin) gefunden.

Nr. 2. Fichtenholz schwinggemahlen: Das mit einer Schlagkreuzmühle vorgemahlene Fichtenholz wurde durch Behandlung in einem „Vibraton“ 48 Stunden schwinggemahlen. Durch diese Behandlung stieg der Aschegehalt des Holzes auf 1,27 bzw. 1,3% (Porzellankugeln). Bei der Normhydrolyse wurde kein Vanillin gefunden. Der oxydative Abbau wurde mit 14 g Substanz, 450 ccm 8%iger Natronlauge und 33 ccm Nitrobenzol durchgeführt und dabei 23% Vanillin erhalten (ber. nach *K. Freudenberg* auf Ligningehalt des Holzes).

Nr. 3. Salzsäurelignin: Dieses Präparat stellten wir aus schwinggemahlenem, mit Benzol-Aceton 1:1 entharztem Holz nach Angaben von *R. Willstätter* und *L. Kalb*²⁴ mit rauchender Salzsäure ($d = 1,215$) bei Zimmertemperatur her.

Gef. OCH_3 13,32, 13,20, Asche 2,12, 2,07.

7 g dieses Präparates gab bei der Hydrolyse kein Vanillin.

Nr. 4. Thioglykolsäurelignin: Dieses Ligninpräparat stellten wir nach Angaben von *B. Holmberg*²⁵ dar. 43 g schwinggemahles Fichtenholz wurde wie beschrieben mit Thioglykolsäure und 2n-Salzsäure bei 80° behandelt. Der alkohollösliche Anteil, das 1. Ligninprodukt, war 0,8 g. Der durch Alkalibehandlung gewonnene Anteil, das 2. Ligninprodukt, war 5,5 g (Asche 0,66, 0,78%). Das durch eine weitere alkalische Extraktion entstandene 3. Ligninprodukt war 2,7 g. 4 g des 2. Ligninprodukts ergaben bei der Hydrolyse kein Vanillin. Das gleiche negative Resultat fanden wir bei der Hydrolyse von 3,3 g des 2. und 3. Ligninprodukts.

Nr. 5. Alkalilignin: Wir stellten dieses Präparat unter ähnlichen Bedingungen wie bei der *Freudenberg*schen Druckoxydation, aber ohne Oxydationsmittel dar. Um überhaupt einen Effekt zu erhalten, wurde die Einwirkungszeit doppelt so lange gewählt. 30 g mit Benzol-Aceton 1:1 entharzte Fichtenholzspäne wurden mit 400 ccm 8%iger Natronlauge 6 Stunden im Rührautoklaven auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Als Rückstand blieben 14,5 g = 48,5% Zellstoff. Dem Filtrat, das auf 500 ccm aufgefüllt wurde, wurden 2mal je 10 ccm entnommen, auf gewogenen Uhrgläsern auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, schließlich mehrere Stunden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bezogen auf die Gesamtmenge handelte es sich um 55 g Trockensubstanz = 12,5 g (42%) ber. auf natriumkarbonatfreien Rückstand. Das restliche Filtrat wurde nach *Hibbert* auf Vanillin untersucht, aber nur Spuren gefunden. Rohhydrazon 0,1 g = 0,05 g Vanillin = 0,17%, Schmp. ca. 200°; Reinhydrazon 0,06 g = 0,03 g Vanillin = 0,10%, Schmp. 207–210°; Synth. Hydrazon Schmp. 213–214°, Mischschmp. 212–213°.

Nr. 6. „Keebra“-Lignin: 50 g auf der Schlagkreuzmühle gemahlene, mit Benzol-Aceton 1:1 entharzte Fichtenholzspäne wurden nach dem *Keebra*-Verfahren aufgeschlossen²⁶. Das Filtrat (25 g Trockensubst.) wurde hydrolysiert und auf Vanillin untersucht. Wir fanden 0,0125 g Rohhydrazon pro 50 g Späne bzw. 25 g Trockensubst. = 0,007 g Vanillin = 0,03% der Trockensubst. Aus Methanol umkristallisiert, erhielten wir 0,0077 g Reinhydrazon = 0,0042 g Vanillin = 0,02% d. Th.

²⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2640 (1922).

²⁵ Chem. Zbl. **1931** II, 420; Svensk Pappers-Tidn. **33**, 679/86 (1930).

²⁶ Siehe *F. Hägglund*, Holzchemie 2. Aufl., Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 325.

Nr. 7. α -Ligninsulfosäure: 11 Schlempe wurde mit einer heißen wäßrigen Lösung von salzaurem Benzidin solange versetzt, bis die Fällung vollständig war. Der ockergelbe, flockige Niederschlag wurde nach dem Absitzen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschränk bei 60–80° getrocknet und pulverisiert. Ausbeute 44 g.

Gef. N 0,82, N 0,74.

5 g dieser Substanz wurden hydrolysiert und auf Vanillin untersucht. Es wurden 0,3 g Rohhydrazon = 0,16 g Vanillin = 3,2% erhalten.

Nr. 8. β -Ligninsulfosäure: Das β -ligninsulfosäurehaltige Filtrat, das bei der Herstellung der α -Ligninsulfosäure anfällt, wurde mit ca. 80 g Natronlauge neutralisiert, wobei noch vorhanden gewesenes Benzidin ausfiel. Der gelbe, schleimige Niederschlag wurde abzentrifugiert. Zur Entfernung der letzten Benzidinreste wurde die braune Lösung 24 Stunden extrahiert. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurde aus der wäßrigen Lösung der Äther vertrieben und schließlich auf 2 Liter aufgefüllt. Davon wurden 250 ccm 3mal mit Wofatit KS behandelt, dann zur Trockene eingedampft und zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 14 g schwarze, stark hygrokopische Masse, 3,5% Asche. Die restliche β -Ligninsulfosäure wurde auf dem Wasserbad auf ca. 400 ccm eingeengt, auf 500 ccm aufgefüllt und anschließend hydrolysiert. Die Ausbeute an Rohhydrazon von Vanillin betrug 0,2 g (Schmp. 200°) = 0,1 g Vanillin = 0,9%. Aus Methanol umkristallisiert, schmolz das Produkt bei 213°, der Mischschmelzpunkt mit synth. Hydrazon zeigte keine Depression.

Zusammenfassung.

Holz, verschiedene Ligninpräparate und Ligninsulfosäuren werden bei genormten Bedingungen hydrolysiert.

Nur Ligninsulfosäuren ergeben hiebei große Mengen Vanillin, während andere, auch alkalisch gewonnene Ligninpräparate um 1–2 Größenordnungen geringere Vanillinmengen liefern.

Die Vorgänge bei der Sulfitierung des Lignins und bei der Hydrolyse der Ligninsulfosäuren werden von einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachtet und die verschiedenen Konstitutionsmöglichkeiten an den bisher diskutierten Formelbildern besprochen.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Professor A. v. Wacek für seine wissenschaftliche Förderung und seine kritische Diskussion unseren tiefempfundenen Dank aussprechen.