2. Weijlard, J., Tishler, M., and Erickson, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1944) 1957.
3. Hinsberg, O. *Ann.* **237** (1887) 345.
4. Jensen, K. A., and Lundquist, F. *Dansk Tids. Farm.* **14** (1940) 208.
5. Salkowski, H. *Ann.* **163** (1872) 23.

Received May 27, 1948.

Über die Ursache der Farbreaktionen des Holzes

E. ADLER, K. J. BJÖRKQVIST UND
S. HAGGROTH

Holzchemische Abteilung des Schwedischen Instituts für Holzforschung, Stockholm, Schweden

Seit der Entdeckung der Farbreaktionen verholzter Gewebe mit Anilin oder Phenol-Salzsäure (Runge 1834) sind zahlreiche Versuche unternommen worden, den Träger dieser Reaktionen zu charakterisieren, ohne dass eine klare Entscheidung erzielt worden ist¹. Unsere Ergebnisse stützten zunächst die auch von manchen anderen Autoren früher vertretene Auffassung, wonach die Reaktionen auf das Lignin selbst und nicht etwa (ausschliesslich) auf accessorische Bestandteile des Holzes zurückzuführen sind. Eine Identifizierung der dabei in Reaktion tretenden Gruppen könnte daher von Bedeutung für die Kenntnis der Konstitution des Lignins sein.

Bisher schien es aber, als ob die »Holzreaktionen« weitgehend unspezifisch seien. So wurde z. B. behauptet, dass sowohl Eugenol (I) und dessen Methyläther (II)² wie Coniferylalkohol (III)³ und Coniferylaldehyd (IV)⁴

die für Holz typischen Farbreaktionen mit Phenolen und aromatischen Aminen liefern. Eine nähere Untersuchung von Präparaten von I und II zeigte aber, dass die Farbreaktionen nicht von den reinen Substanzen gegeben werden, sondern durch aldehydische Verunreinigungen verursacht sind. Die Reaktionen waren nämlich nach Behandeln der Präparate mit Hydroxylamin oder Dimedon oder nach sehr sorgfältiger Destillation negativ. Aus einem Handelspräparat von Eugenolmethyläther (II) wurden Veratrumaldehyd sowie ein weiterer, vorher unbekannter Aldehyd in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. Der letztere erwies sich als identisch mit Coniferylaldehyd-methyläther (V), den wir aus Veratrumaldehyd und Acetaldehyd synthetisierten (Schmp. 86–87°). Es zeigte sich, dass dieser Aldehyd ebenso wie der freie Coniferylaldehyd (IV) die »Holzreaktionen« in typischer Weise gibt.

Wir überzeugten uns ferner davon, dass durch Emulsinspaltung von Coniferin* frisch dargestellter Coniferylalkohol (III) die Holzreaktionen nicht liefert. Auch zahlreiche andere Substanzen, die irgendwie in Beziehung zu Lignin bzw. den untersuchten Modellsubstanzen stehen, wurden geprüft, mit negativem Ergebnis. Die »Holzreaktionen« sind somit spezifisch für die Coniferylaldehydstruktur.

Extrahierbares, sog. »natives« Lignin nach Brauns⁵ wurde in alkoholischer Lö-

I. R = H II. R = CH₃

III.

IV. R = H V. R = CH₃

* Für die freundliche Überlassung dieser Substanz sind wir Herrn Prof. B. Holmberg zu grossem Dank verpflichtet.

sung mit den Modells-substanzen IV und V verglichen. Es zeigte sich, dass die Absorptionskurven der durch Phloroglucin-HCl hervorgerufenen Farbstoffe einander sehr ähnlich sind; dasselbe gilt für die mit aromatischen Aminen erhaltenen Farbreaktionen. Die Aldehyde IV und V geben auch spezifisch das für Holz charakteristische Farbenspiel ($\rightarrow$ gelb $\rightarrow$ smaragdgrün) mit konz. Salzsäure. Aus diesen Befunden lässt sich schliessen, dass in das Ligninmolekül Coniferylaldehydreste eingebaut sind.

Bei der Sulfitkochen von Fichtenholz wird die ungesättigte Seitenkette dieser Reste blockiert, denn Lignosulfonsäuren geben die Farbreaktionen nicht oder nur sehr schwach. Wir fanden jedoch, dass die Farbreaktionen stark positiv werden, wenn die Lignosulfonsäure während einiger Minuten bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkali behandelt wird. Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass in der Lignosulfonsäure Seitenketten vom Typus $-\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2-\text{CHO}$ (VI) enthalten sind⁶; diese spalten nämlich, wie von der Zimt-aldehyd-hydrosulfonsäure her bekannt ist⁷

und an den entsprechenden Sulfonsäuren von IV und V bestätigt wurde, mit Alkali Sulfid ab unter Regenerierung der ungesättigten Seitenkette.

Die Coniferylaldehydgruppen im Lignin bzw. deren Sulfonsäurederivate (VI) in den Lignosulfonsäuren machen nur einen geringen Anteil des Gesamtmoleküls aus; man könnte daran denken, sie als Endgruppen zu betrachten.

In kommenden ausführlichen Mitteilungen werden wir u. a. über weitere Modellversuche sowie näheres über die quantitativen Verhältnisse berichten.

1. Vgl. Hägglund, E. *Holzchemie* Leipzig (1939) S. 128; Wise, L. E. *Wood chemistry* New York (1946) S. 276.
2. Podbreznik, F. *Pulp & Paper Mag. Can.* 27 (1929) 229.
3. Kürschner, K. *Technol. u. Chem. Papier- u. Zellstoff-Fabr.* 26 (1929) 61.
4. Klason, P. *Ber.* 53 (1920) 706; Wiechert, K. *Papier-Fabr.* 37 Tl 1 (1939) 17.
5. Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 2120.
6. Vgl. hierzu auch Kratzl, K. *Monatsh.* 78 (1948) 173.
7. Tiemann, F. *Ber.* 31 (1898) 3297.

Eingegangen am 18. Juni 1948.