

## Short Communication

Coniferylaldehydgruppen im Holz  
und in isolierten Ligninpräparaten

E. ADLER UND L. ELLMER

*Holzchemische Abteilung des Schwedischen  
Instituts für Holzforschung, Stockholm*

In einer vorangehenden kurzen Mitteilung<sup>1</sup> ist gezeigt worden, dass die Farbreaktionen des Holzes mit Phenolen oder aromatischen Aminen auf das Vorhandensein von Coniferylaldehydresten im Lignin zurückzuführen sind. Die Beweisführung war eine indirekte; sie stützte sich auf den Vergleich mit Modellsubstanzen und insbesondere auf die Tatsache, dass die Farbstoffe, die aus gelöstem, sog. nativem, Lignin sowie aus kurz alkalischer Lignosulfonsäure mit Phloroglucin-HCl oder *p*-Aminobenzoesäure gebildet werden, hinsichtlich ihrer Absorptionskurven mit den entsprechenden Farbstoffen aus Coniferylaldehyd gut übereinstimmen.

Wir haben in der weiteren Verfolgung dieser Frage das »Hadromal« von Czapek<sup>2</sup> einer näheren Untersuchung unterzogen. Als Hadromal wird ein Gemisch ätherlöslicher Substanzen bezeichnet, das durch mehrstündiges Extrahieren von entharztem Holz mittels Zinnchlorürlösung bei 70° in geringer Ausbeute erhalten wird. Es zeigt in Lösung die typischen Farbreaktionen des Holzes. Die chemische Natur der »chromogenen« Komponente des Hadromals war bisher ungeklärt. Eine Angabe von Hoffmeister<sup>3</sup>, wonach das Produkt Coniferylaldehyd enthalten sollte, war von Pauly und Feuerstein<sup>4</sup> entschieden abgelehnt worden. Wir fanden nun, dass die aus Hadromal und Phloroglucin-

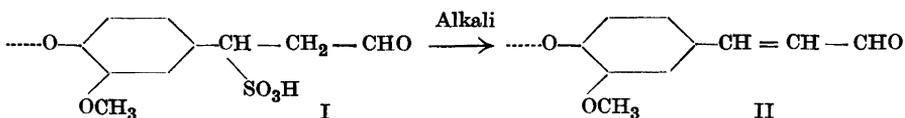
HCl oder *p*-Aminobenzoesäure erzeugten Farbstoffe die gleichen Absorptionskurven besitzen wie die entsprechenden Farbstoffe aus Coniferylaldehyd (Max. bei 548 m $\mu$  für den Phloroglucinfarbstoff, bei 456 m $\mu$  für den *p*-Aminobenzoesäurefarbstoff). Durch Umsetzung von Hadromal mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde ein Hydrazongemisch erhalten, aus dem sich die 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Coniferylaldehyds (Schmp. 265—266°, keine Depression mit synthetischem Präparat) und des Vanillins abtrennen liessen. Damit ist zum ersten Mal Coniferylaldehyd aus Holz einwandfrei isoliert worden.

Die Menge des in Hadromalpräparaten enthaltenen Coniferylaldehyds wurde durch spektrophotometrische Messung der Farbintensität bei der Phloroglucin- oder *p*-Aminobenzoesäurereaktion und Vergleich mit reinem Coniferylaldehyd ermittelt. Es ergab sich, dass die mittels der Czapek'schen Methode aus entharztem Fichtenholz freilegbare Menge Coniferylaldehyd etwa 0,02 % vom Gewicht des Holzes beträgt. Daneben enthalten die Präparate Vanillin in einer Menge, die etwa 0,05 % des Holzes entspricht.

Der wirkliche Gehalt des Holzes an gebundenem — nicht mittels Alkohol-Benzol extrahierbarem — Coniferylaldehyd konnte mit Hilfe einer später zu beschreibenden Methode auf 0,5—0,75 % geschätzt werden. Unter der Annahme, dass diese Coniferylaldehydgruppen im wesentlichen in das Lignin eingebaut sind, berechnet sich hieraus, dass das Lignin des Fichtenholzes 1 Coniferylaldehydgruppe auf durchschnittlich 40—60 Phenylpropaneinheiten besitzt.

In sog. nativem, d. h. mittels Alkohol extrahierbarem Lignin aus Fichte konnten wir spektrophotometrisch 1 Coniferylaldehydgruppe auf je 40 Methoxylgruppen nachweisen.

In Lignosulfonsäure liegen die Coniferylaldehydreste in der sulfonierten Form (I) vor; sie können daraus durch kurzes Alkalisieren der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur regeneriert werden und sind dann, z. B. nach Umsetzung mit *p*-Aminobenzoesäure, der kolorimetrischen Bestimmung zugänglich<sup>1</sup>.



(Die Verknüpfung der Coniferylaldehydgruppe mit dem Rest des Moleküls ist in den voranstehenden Formeln über die phenolische OH-Gruppe angegeben; eine andere Art der Verknüpfung ist jedoch ebenfalls möglich.) In Lignosulfonsäuren, die durch Dialyse von Hartkochungsablaugen, Kationenaustausch und Fällung als Bariumsalz gewonnen waren, erhielten wir so Werte von 1 Coniferylaldehydgruppe auf rund 50 Methoxylgruppen. Zum gleichen Werte gelangt man, wenn man das an Aldehydgruppen der Lignosulfonsäure gebundene Sulfit entfernt — was durch Titrieren mit Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat gelingt — und hierauf das nach dem voranstehenden Schema mittels Alkali abspaltbare Sulfit jodometrisch bestimmt<sup>5</sup>.

Die den Coniferylaldehydresten (II) zugehörigen Aldehydgruppen machen nur

einen kleineren Teil der Gesamtmenge von Carbonylgruppen im Lignin aus. Durch Umsetzung von »nativem« Lignin mit Hydroxylaminhydrochlorid und potentiometrische Titration der freiwerdenden HCl bestimmten wir den Carbonylgruppengehalt zu 1 >C=O auf je 8 Methoxylgruppen. Die oben erwähnten Lignosulfonsäuren enthielten 1 >C=O auf je 10 Methoxylgruppen. Im letzteren Falle konnte durch Bisulfitbindungsversuche<sup>5</sup> wahrscheinlich gemacht werden, dass der grösste Teil der Carbonylgruppen aus

Aldehydgruppen besteht. Die Anwesenheit von Aldehydgruppen in Lignosulfonsäuren war bereits von Hägglund, Johnson und Trygg<sup>6</sup> gezeigt worden.

Wir sehen in den oben mitgeteilten Ergebnissen eine experimentelle Stütze für die zuerst von Klason<sup>7</sup> ausgesprochene Hypothese, wonach das Lignin aus Coniferylaldehydresten aufgebaut sei.

1. Adler, E., Björkqvist, K. J., und Häggroth, S. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 93.
2. Czapek, F. *Z. physiol. Chem.* **27** (1899) 141.
3. Hoffmeister, C. *Ber.* **60** (1927) 2062.
4. Pauly, H., und Feuerstein, K. *Ber.* **62** (1929) 297.
5. Adler, E., und Häggroth, S. Unveröffentlicht.
6. Hägglund, E., Johnson, T., und Trygg, L. H. *Svensk Papperstidn.* **32** (1929) 815.
7. Klason, P. *Ber.* **55** (1922) 448; **56** (1923) 300.

Eingegangen am 4. Dezember 1948.