

Short Communications

Über die Bildung von Vanillin und Acetaldehyd aus Lignin und Lignosulfonsäure mittels Alkali

E. ADLER UND S. HAGGROTH

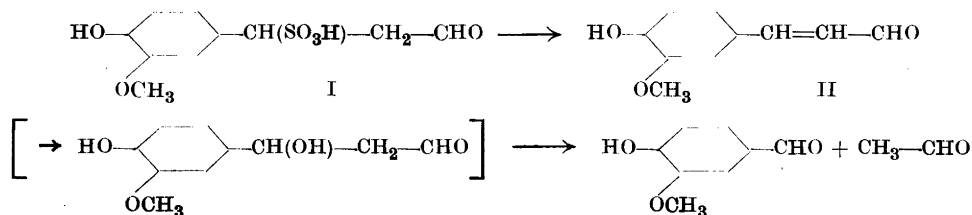
Holzchemische Abteilung des Schwedischen Instituts für Holzforschung, Stockholm

Beim Erhitzen von Sulfitablauge mit Alkali wird, wie zuerst von Grafe¹ festgestellt wurde, Vanillin gebildet; mit 24%iger Natronlauge beträgt die Ausbeute nach Tomlinson und Hibbert² 4—7% der eingesetzten Lignosulfonsäure. Bezüglich des Reaktionsmechanismus haben die letztgenannten Autoren die Annahme gemacht, dass durch hydrolytische Abspaltung von Sulfogruppen Seitenketten vom Aldoltypus entstehen und dass diese unter der

stück erscheint. Hieraus wurde von Kratzl⁶ der Schluss gezogen, dass in der Lignosulfonsäure Gruppen der Struktur I* enthalten sind.

Der von uns erbrachte Nachweis von Coniferylaldehydgruppen (II)* im Lignin bzw. von Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäuregruppen (I)* in Lignosulfonsäure⁷ sowie die Ergebnisse ihrer quantitativen Schätzung⁸ haben uns veranlasst, die Bedeutung dieser Gruppen für die Vanillin- und Acetaldehydbildung zu untersuchen.

Es zeigte sich dabei zunächst, dass freier Coniferylaldehyd (II) beim Erhitzen in alkalischer Lösung in Vanillin und Acetaldehyd zerfällt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Hypothese von Tomlinson und Hibbert² sowie mit den von Kratzl und Khautz⁴ an ähnlichen Modellsubstanzen erhaltenen Resultaten.



Einwirkung des Alkalis einer Spaltung unterliegen, welche die Umkehrung der Aldolkondensation darstellt.

Von v. Wacek und Kratzl³⁻⁶ wurde diese Annahme durch Versuche an Modellsubstanzen weitgehend gestützt und ferner die bedeutungsvolle Feststellung gemacht, dass bei der alkalischen Hydrolyse von Lignosulfonsäure neben Vanillin Acetaldehyd als zweites aldehydisches Spalt-

Die Gegenwart von Coniferylaldehydgruppen in Holz und in isolierten Ligninpräparaten^{7,8} fordert somit, dass auch diese bei der alkalischen Hydrolyse Acetaldehyd und Vanillin liefern — letzteres allerdings nur in dem Masse, wie es unter

* Die Art und Weise des Einbaus dieser Gruppen in das Lignin- bzw. Lignosulfonsäuremolekül ist in den Formeln I und II nicht berücksichtigt.

den Bedingungen der Hydrolyse aus dem Ligninmolekül herausgespalten wird. Kratzl⁵ teilte jedoch kürzlich Versuche mit, wonach in Bestätigung älterer, experimentell nicht näher belegter Angaben nur die Lignosulfonsäure, nicht aber das Lignin im Holze bei der alkalischen Hydrolyse zur Bildung von Vanillin Anlass geben sollen. Zur Klärung dieses Widerspruchs schien uns eine Nachprüfung der Angaben von Kratzl wünschenswert. Wir fanden, dass beim Erhitzen von entharztem Fichtenholzmehl mit 24%-iger Natronlauge im N₂-Strom sowohl Acetaldehyd wie Vanillin entstehen. Die Ausbeuten an den beiden Aldehyden, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert wurden, bleiben allerdings weit hinter den mit Lignosulfonsäure erhaltenen zurück; sie entsprechen aber ungefähr denjenigen, die auf Grund der Menge der im Holz vorhandenen Coniferylaldehydreste (1 Coniferylaldehydrest auf je 40—60 OCH₃)⁸ erwartet werden können. Auch aus Brauns' »native lignin«, d.h. der mittels Alkohol aus Holz (Fichte) extrahierbaren Ligninfraktion wird beim Erhitzen mit Alkali Vanillin und Acetaldehyd gebildet.

Lignosulfonsäuren liefern weit mehr Vanillin und Acetaldehyd, als ihrem Gehalt an (sulfonierten) Coniferylaldehydgruppen (I) entspricht. So erhielten wir z.B. beim Erhitzen einer Lignosulfonsäure, die eine (sulfonierte) Coniferylaldehydgruppe (I) auf je 50 OCH₃-gruppen enthielt, in 24%-iger NaOH 1 Vanillin auf je 15 OCH₃ und 1 Acetaldehyd auf je 13 OCH₃. Die Annahme von Kratzl⁶, wonach die Bildung von Vanillin und Acetaldehyd aus Lignosulfonsäure auf der Anwesenheit von Gruppen des Typus I beruhe, bedarf daher in quantitativer Hinsicht einer Einschränkung. Diese Gruppen können z.B. im vorliegenden Falle nur 1/4 bis 1/3 der gesamten Vanillin- und Acetaldehydausbeute erklären. Die Hauptmenge der gebildeten Aldehyde muss aus Phenylpropaneinheiten anderer Struktur stammen.

Das Vorkommen von zwei Typen vanillin- und acetaldehydliefernder Gruppen in Lignosulfonsäure liess sich experimentell zeigen: Freier Coniferylaldehyd wird bereits von (siedender) 0,1 N NaOH mit grosser Geschwindigkeit zu Vanillin und Acetaldehyd gespalten. Ebenso gab auch Lignosulfonsäure schon mit 0,1 N NaOH Acetaldehyd, und zwar in einer Ausbeute, die — unter Berücksichtigung der in Versuchen mit reinem Coniferylaldehyd ermittelten Zerstörung von Acetaldehyd in der alkalischen Lösung — dem spektrophotometrisch gefundenen Gehalt des Präparates an (sulfonierten) Coniferylaldehydgruppen (I) entsprach. Parallel mit der — rasch verlaufenden — Bildung des Acetaldehyds verschwanden die für die Coniferylaldehydgruppierung charakteristischen Farbreaktionen, und die Acetaldehydbildung kam zum Stillstand, als keine Coniferylaldehydgruppen mehr kolorimetrisch nachweisbar waren. Wurde die Reaktionslösung nunmehr stark alkalisch gemacht (24 % NaOH), so trat beim Kochen erneut Acetaldehydbildung sowie Bildung von Vanillin ein.

Auch aus entharztem Fichtenholzmehl wird der Acetaldehyd bereits beim Erhitzen mit 0,1 N NaOH abgespalten, d.h., er entstammt den in das Lignin — möglicherweise als Endgruppen — eingebauten Coniferylaldehydresten (II).

Bei der Sulfittierung des Lignins werden diese Coniferylaldehydgruppen zu Gruppen der Struktur I sulfittiert. (Die alkalische Aldehydspaltung solcher Seitenketten erfolgt ebenso leicht wie die des freien Coniferylaldehyds, da die Sulfogruppe — wie bei allen 3-Oxo-sulfonsäuren — in alkalischer Lösung unter Regenerierung der Doppelbindung ausserordentlich leicht als Sulfit abgespalten wird.) Darüber hinaus wandelt aber die Sulfittierung eine relativ grosse Anzahl von Phenylpropaneinheiten derart um, dass sie einem unter dem Einfluss von starkem Alkali relativ langsam verlaufenden Abbau zu Vanillin zugäng-