

Über die Reaktionen des Lignins bei der Sulfatkochung

Der Einbau des Schwefels in das Lignin

JOSEF GIERER und BO ALFREDSSON

Schwedisches Holzforschungsinstitut, Holzchemische Abteilung, Stockholm, Schweden

The sulphidizing reaction of lignin has been studied using model compounds of the *p*-hydroxybenzyl alcohol, -benzylalkyl ether and -dibenzyl ether type as well as isolated lignin preparations and finely ground wood powders.

It was shown that model substances of the above-named types react readily with sodium sulfhydrate solutions at 100°C to yield the corresponding sulfides, unless this reaction is sterically hindered by the presence of a substituent in the β -position of the side-chain.

p-Hydroxybenzyl alcohols and *p*-hydroxybenzylalkyl ethers were found to react with ethylmercaptan to yield *p*-hydroxybenzylethylsulfides. This is in harmony with previous views regarding the course of lignin sulfidation.

After using an "acid mixture" (hydroiodic acid, hydrochloric acid and hypophosphorous acid) the major part of the sulphur from the various thiolignins was determined to be present in an "acid-labile" fraction. On the basis of model experiments described in a previous communication¹ this fraction is considered to have benzylsulfidic structures as principal building units.

Im Jahre 1911 wiesen Klason und Segerfelt² nach, dass das nach einer Sulfatkochung aus der Schwarzlauge isolierbare Thiollignin organisch gebundenen Schwefel enthält. In der Folgezeit wurde aufgrund von Vergleichen zwischen Alkali- und Sulfatkochungen dem Schwefel die wichtige Rolle zugeschrieben, durch Umsetzung mit reaktionsfähigen Gruppen des Lignins Kondensationsreaktionen zu verhindern und dadurch den Delignifizierungsprozess zu erleichtern³. Damit erhob sich die Frage nach der chemischen Natur der reaktionsfähigen Gruppen im Lignin, welche für den Einbau des Schwefels verantwortlich sind.

Holmberg fand, dass sich die Sulfittierung des Lignins⁴, die Reaktion mit Thioglykolsäure⁵ sowie die Alkylierung mit alkoholischer Salzsäure⁶ durch die Annahme von Benzylalkohol- und Benzylätherstrukturen im Lignin erklären lassen. Diese Vorstellung wurde in den letzten 20 Jahren durch zahlreiche Modellversuche und vor kurzem durch den direkten Nachweis von *p*-Hydroxybenzylalkoholgruppen in Nativligninen⁷ stark gestützt.

Es lag nahe, auch die Ursache der Sulfidierungsreaktion in erster Linie bei derartigen Gruppen zu suchen. Enkvist und Moilanen⁸ konnten in Modellversuchen zeigen, dass Vanillylalkohol durch Behandlung mit gepufferten Schwefelwasserstofflösungen (pH 7) bei 100°C zum Teil in Divanillyldisulfid übergeführt wird. Mikawa⁹ fand, dass bei dieser Umsetzung Divanillylmonosulfid als Hauptprodukt entsteht und wies darauf hin, dass die Bildung des Disulfids durch Dehydrierung des intermediär auftretenden Vanillylthiols nur als Nebenreaktion aufzufassen ist. Er beschrieb kürzlich¹⁰ eine analoge Sulfidierungsreaktion für die homologe Modellsubstanz II (Äthyl-(3-methoxy-4-hydroxy-phenyl)-carbinol). Unter Einhaltung ähnlicher Reaktionsbedingungen hatte Zentner¹¹ früher aus letztgenannter Substanz nur *Isoeugenol* erhalten.

MODELLVERSUCHE

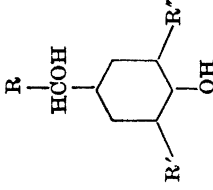
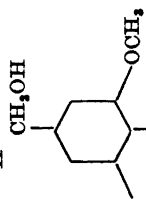
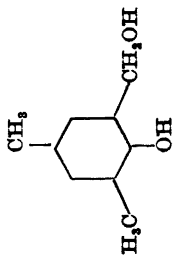
Bei der Untersuchung des Verhaltens einer Reihe einfacher Modellsubstanzen des *p*-Hydroxybenzylalkohol- und des *p*-Hydroxybenzylalkyläther-typus unter den Bedingungen einer milden Sulfidierung (8-stündiges Erhitzen auf 100°C in einer Natriumsulfhydratlösung vom pH 9) fanden wir, dass sämtliche in Tabelle 1 angeführten Verbindungen zu einem grossen Teil in die entsprechenden Sulfide übergeführt werden. Diese wurden entweder als solche isoliert oder als entsprechende Acetate bzw. acetylierte Sulfoxyde charakterisiert. Wie aus den Versuchen mit Vanillylalkoholmethyläther (VIII) und mit den beiden Dibenzyläthern IX und X hervorgeht, wird die Sulfidierungsreaktion der *p*-Hydroxybenzylalkohole unter den oben angegebenen Bedingungen durch Verätherung der benzylalkoholischen Hydroxylgruppe nicht gehemmt. Bei Verätherung der phenolischen Hydroxylgruppe hingegen tritt — wie ein Versuch mit Veratrylalkohol zeigte (vgl. Ref. 8 und 9) — vollkommene Blockierung der Sulfidierungsreaktion ein.

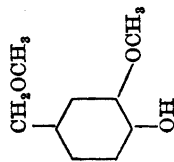
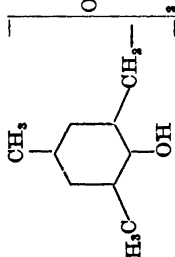
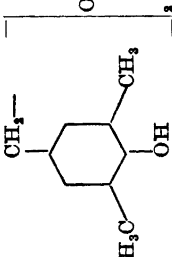
In Übereinstimmung mit früheren Versuchen⁸ erwiesen sich auch Vanillin und Acetovanillon sowie *Isoeugenol* als nicht sulfidierbar.

Damit ist gezeigt, dass unter den gewählten Bedingungen die Sulfidierungsreaktion allen *p*-Hydroxybenzylalkoholen und -benzylalkyläthern mit einfacher Seitenkette (R = H, Alkyl oder HOCH₂-CHOH—) gemeinsam ist. Um die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Struktur des Substituenten R weiter zu untersuchen wurden die vier dimeren Substanzen XI—XIV den gleichen Sulfidierungsbedingungen unterworfen. Ihr Verhalten war von besonderem Interesse, da das Vorkommen ähnlicher Strukturelemente im Lignin sowohl aufgrund von Modellstudien über die Alkohololyse mit alkoholischer Salzsäure¹² bzw. Acidolyse mit Chlorwasserstoff in Dioxan-Wasser¹³ und über die Sulfittierung^{12,14} als auch aufgrund von Untersuchungen über die Biosynthese des Lignins¹⁵ in Erwägung gezogen wurde.

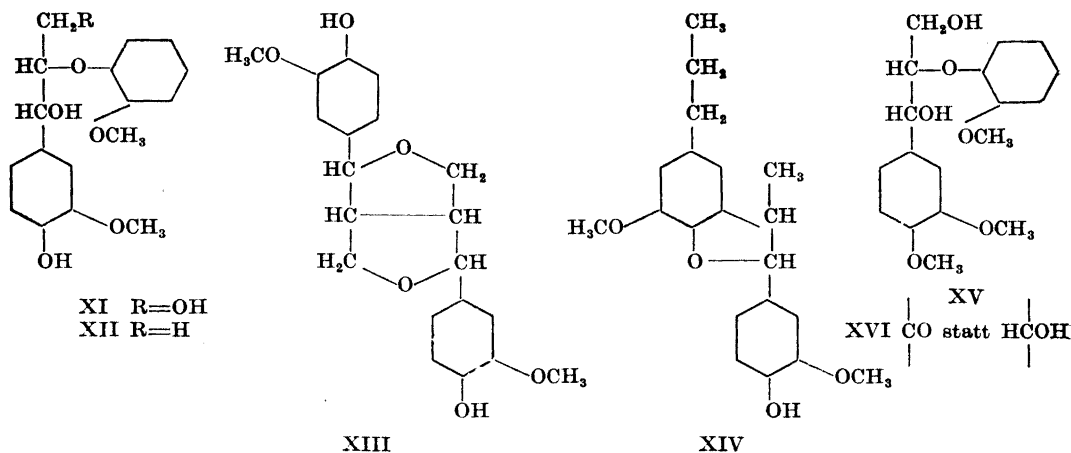
Es zeigte sich, dass die 3 Substanzen XII, XIII und XIV unter den oben angegebenen Sulfidierungsbedingungen nahezu vollkommen stabil sind und zum grössten Teil (91—96 %) unverändert zurückgewonnen werden können. Im Fall der Substanz XI konnte papierchromatographisch lediglich eine teilweise Wasserabspaltung unter Ausbildung einer zum aromatischen Kern kon-

Tabelle 1. Sulfidierungsprodukte aus *p*-(bzw. *o*-)Hydroxybenzylalkoholen, -benzylalkyl- und -dibenzyläthern.

p-Hydroxybenzylalkohole	Nr.	R	R'	R''	Sulfid				Ausbeute (%)	
					isoliert als	S (%)		Schmp.		
						ber.	gef.			
	I	H	H	OCH ₃	solches	10.50	10.35	84.5—85.5	45	
	II	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	solches	8.84	8.70	Öl	64	
	III	H	H	OCH ₃	solches	10.53	10.63	amorph	75	
	IV	CH ₂ OH CHOH	H		OCH ₃	solches	7.53	6.02*	Öl	47
	V	H	OCH ₃	OCH ₃	Diacetat	7.12	6.94	137—138	90	
	VI	H	CH ₃	CH ₃	Sulfoxydiacetat	7.97	7.92	235—237	51	
o-Hydroxybenzylalkohol	VII	—	—	—	Sulfoxydiacetat	7.97	8.28	204—207	67	
										

<p><i>p</i>- bzw. <i>o</i>-Hydroxy- benzyl alkyläther</p>  <p>VIII</p>	—	—	—	solches	83—84 (keine Schmp. Depression mit Sulfid aus I)	46
 <p>IX</p>	—	—	—	Sulfoxyd- diacetat	206—207.5 (keine Schmp. Depression mit Sulfoxyd- diacetat aus VII)	84
 <p>X</p>	—	—	—	solches diacetat	95.5—97 127.5—128.5 (keine Schmp. Depression mit Sulfid aus VI)	70

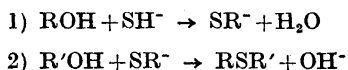
* Das Sulfidierungsprodukt erwies sich bei papierchromatographischer Kontrolle (Lösungsmittelgemisch: Benzol-gesättigtes Wasser; Entwicklungsmittel: diazotiertes Benzidin) als uneinheitlich und dürfte sowohl mit unverändertem Ausgangsmaterial als auch mit verschiedenen Kondensationsprodukten verunreinigt sein. Auf eine weitere Reinigung musste wegen Substanzmangels verzichtet werden.



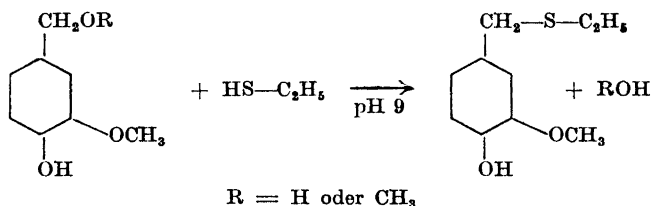
jugierten Doppelbindung nachgewiesen werden (siehe exp. Teil). Da die Substanzen XI und XII je eine *p*-Hydroxybenzylalkoholgruppe und die Substanz XIII (Pinoresinol) zwei *p*-Hydroxybenzylalkyläthergruppen enthalten, muss der negative Ausfall der Sulfidierungsreaktion bei diesen Verbindungen wohl auf eine sterische Hinderung durch den β -ständigen Substituenten (in XI bis XIII) bzw. auf eine besondere Stabilität der beiden Hydrofuranringe (in XIII) zurückzuführen sein. Eine ähnliche Erklärung dürfte auch im Falle der Substanz XIV (Dihydro-dehydro-diisoeugenol) gelten. Ein Vergleich des Verhaltens der letztgenannten Substanz mit dem einfacher (nicht cyclischer) *p*-Hydroxybenzyläther ist jedoch nicht möglich, da derartige Verbindungen bisher noch nicht synthetisiert worden sind. Das Vorkommen nicht cyclischer Benzylätherstrukturen im Lignin konnte jedoch durch Modellversuche über die Alkylierung mit methanolischer Salzsäure¹⁶ ausgeschlossen werden.

Die Sulfidierungsreaktion in α - (= Benzyl) Stellung wird demnach unter den angegebenen Bedingungen durch geeignete β -ständige Substituenten (z.B. Aroxy) fast vollkommen gehemmt. Die Alkylierung der Carbinolgruppe mit methanolischer Salzsäure bei 20°C verläuft bei XI und XII in normaler Weise — wenngleich erheblich langsamer als bei Carbinolen ohne Aroxy-substituent in β -Stellung¹³ — während XIII nur schlecht und XIV überhaupt nicht alkyliert werden¹⁶. Die Sulfitierung gelingt mit XI¹⁷, XII¹⁷, XIII¹⁴ und XIV¹⁸ in neutraler Lösung.

Die Einwirkung von Natriumsulfhydratlösungen auf einfache, sterisch nicht gehinderte *p*-Hydroxybenzylalkohole, -benzylalkyläther und -dibenzyläther führt demnach überwiegend zur Bildung der entsprechenden Dibenzylsulfide. Hägglund und Enkvist³ schlugen für diese Sulfidbildung einen Verlauf vor, der sich durch folgendes Schema formulieren lässt:



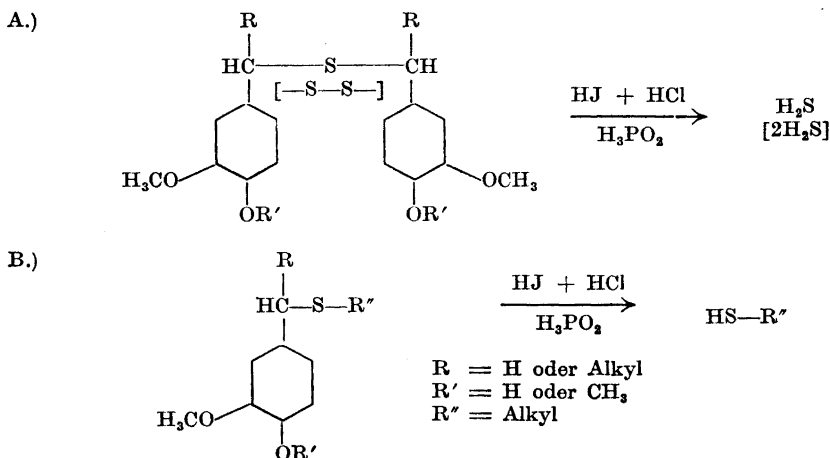
Die erste Stufe dieser Reaktionsfolge ist wegen der grossen Reaktionsfähigkeit der *p*-Hydroxy- (und *p*-Alkoxy-) benzylthiole mit Hilfe von Modells-substanzen bisher nicht gezeigt worden *. Hingegen konnte die zweite Stufe durch Umsetzung von Äthylmerkaptan mit Vanillylalkohol (I) sowie mit dessen Methyläther (VIII) in alkalischem Medium und Isolierung des gebildeten Sulfids anschaulich gemacht werden ¹:



VERSUCHE MIT THIOLIGNINEN

Die eben erwähnten Modellversuche stützen die Annahme, dass zumindest ein Teil des Schwefels in α -Stellung zu den aromatischen Kernen (= Benzylstellung) des Lignins eingebaut wird. Um dies direkt an Thioligninen zeigen zu können, wurde versucht, eine Methode zur Bestimmung des in Benzylstellung gebundenen Schwefels auszuarbeiten, worüber wir bereits an anderer Stelle ¹ ausführlich berichteten.

Die Methode beruht auf der besonders leichten Spaltbarkeit der Benzylkohlenstoff-Schwefelbindung in *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -disulfiden bei Behandlung mit einer Säuremischung, bestehend aus Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und unterphosphoriger Säure. Hierbei bildet sich aus Bis-(*p*-hydroxybenzyl)- oder Bis-(*p*-alkoxybenzyl)-sulfiden oder -disulfiden die stöchiometrisch erforderliche Menge Schwefel-



* Versuche zur Darstellung von Veratrylthiol aus Veratrylchlorid und Natriumsulfhydrat führten zur intermediären Bildung des gewünschten Produktes, das jedoch an der Luft sofort zum Diveratryldisulfid oxydiert wurde (17).

wasserstoff (Vorgang A) und aus *p*-Hydroxy- oder *p*-Alkoxybenzylalkylsulfiden das entsprechende Alkylmerkaptan (Vorgang B). Der Schwefelmwasserstoff bzw. das Alkylmerkaptan wird mit Stickstoff übergetrieben und in der Vorlage jodometrisch bestimmt.

Ein getrennter Nachweis von Schwefelwasserstoff und Alkylmerkaptan ist nach der Methode von Bergström und Trobeck¹⁹ möglich, wobei das Gas zunächst eine 10 %ige Lösung von Cadmiumchlorid in 1 %iger Salzsäure und hierauf eine 5 %ige Quecksilber(II)-cyanidlösung passiert. Eventuell vorhandener Schwefelwasserstoff wird in der ersten Lösung als Cadmiumsulfid aufgefangen, während Alkylmerkaptane infolge der Säureunbeständigkeit der Cadmiummerkaptide die erste Lösung passieren und sich in der zweiten Lösung zu den entsprechenden schwer löslichen Quecksilbermerkaptiden umsetzen.

Dieses Verfahren erlaubt eine Differenzierung des im Sulfatlignin enthaltenen organisch gebundenen Schwefels in eine "säurelabile" und eine "säurestabile" Fraktion, von denen die erstgenannte zum Grossteil aus benzylsulfidischen und — eventuell — -disulfidischen Einheiten bestehen dürfte. Eine Unterscheidung zwischen sulfidischen und disulfidischen Bindungen ist auf diesem Weg nicht möglich.

Ausser *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -disulfiden werden auch entsprechend substituierte Phenacyl- und Cinnamylsulfide von der Säuremischung glatt gespalten. Die Spaltbarkeit der *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxyphenacylsulfide kann jedoch durch NaBH₄-Reduktion der Carbonylgruppe bedeutend herabgesetzt werden¹.

Die Methode wurde zunächst auf zwei Thiolignine angewandt, die durch Sulfidierung (8-stündiges Erhitzen in einer Natriumsulfhydratlösung von pH 9 bei 100°C) von Björkman-Lignin und von Brauns "native lignin" gewonnen wurden.

Das nach Björkman²⁰ dargestellte Nativlignin aus Fichte * nahm hierbei rund 3 % Schwefel auf, wovon ca. 70 % durch die Säuremischung als Schwefelwasserstoff abgespalten werden konnten (siehe Tabelle 2). Brauns' "native lignin" aus Fichtenholzmehl²¹, das einen höheren Gehalt an freien phenolischen Hydroxylgruppen als Björkman-Lignin aufweist²², enthält erwartungsgemäss auch eine grössere Anzahl sulfidierbarer Gruppen. Insgesamt wurden 6.28 % Schwefel eingebaut, wovon ebenfalls ca. 70 % bei Behandlung mit der Säuremischung als Schwefelwasserstoff abgespalten wurden (siehe Tabelle 2). Der Gehalt an Totalschwefel und v.a. an "säurelabilem" Schwefel ändert sich nur wenig, wenn die Reaktionszeit von acht auf vierundzwanzig Stunden verlängert wird (siehe Tabelle 2).

Die Abspaltung des Hauptteiles des Schwefels bei der Säurebehandlung der beiden Thioligninpräparate stützt demnach die Auffassung, dass dieser zum Grossteil in Benzylstellung eingebaut war und die oben beschriebenen Modellversuche lassen in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen⁸⁻¹⁰ als wahrscheinlich erscheinen, dass *p*-Hydroxybenzylalkohol- und *p*-Hydroxybenzylalkyläthergruppen im nativen Lignin für diesen Einbau verantwortlich sind.

Die Menge des durch Behandlung mit der Säuremischung abspaltbaren Schwefels ist bei beiden Thioligninpräparaten auffallend hoch. Bei Überführung aller Phenylpropaneinheiten (mittleres Molekulgewicht ca. 210) in Dibenzylsulfideinheiten würde der Gehalt an "Benzylschwefel" rund 7.6 % betragen. Der tatsächliche Gehalt macht also beim Thiolignin aus Björkman-Lignin rund 28 % und beim Thiolignin aus Brauns' "native lignin" rund 59 % dieses Maximalwertes aus, d.h. fast 30 % (bei Björkman-Lignin) bzw. etwas

* Hrn. Dr. A. Björkman danken wir für die freundliche Überlassung eines Präparates.

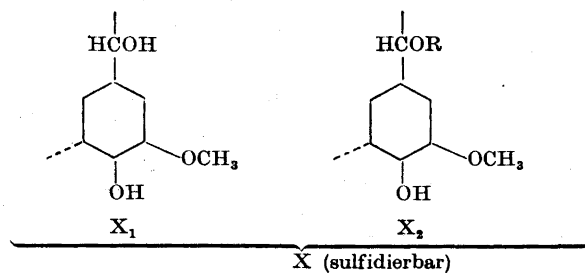
Tabelle 2. Gehalte der Thiolignine an Total- und an "säurelabilem" Schwefel.

Thiolignin aus	Total S	säurelabiler S	säurelabiler S in % des Total S	säurelabiler S in % der max. mögl. Menge *
Björkman-Lignin (Kochung mit NaSH)	3.08	2.12	68.8	27.9
Brauns' "native lignin" (Kochung mit NaSH, 8 ^h)	6.28	4.51	71.9	59.4
(Kochung mit NaSH, 24 ^h)	7.47	4.73	63.2	62.0
Björkman-Lignin (Kochung mit C ₂ H ₅ SH)	3.67	3.08	84.0	25.2
technischer Schwarzlauge technischem Sulfatlignin (Kochung mit NaSH)	1.09	0.53	48.6	7.0
technischem Sulfatlignin (Kochung mit NaSH, Behandlung mit 1N NaOH)	2.13	1.36	63.9	17.9
Holzmehl, feinstgemahlen (Kochung mit NaSH)	3.79	2.05	54.1	27.0
Holzmehl, feinstgemahlen (Kochung mit NaSH, Behandlung mit 0,1 N NaOH, bei Zimmertemp.)	3.70	1.49	40.3	19.6
Holzmehl, feinstgemahlen (Kochung mit NaSH, Behandlung mit NaBH ₄ bei Zimmertemp.)	3.31	1.42	42.9	18.7
Holzmehl, feinstgemahlen (Kochung mit C ₂ H ₅ SH)	3.72	3.10	83.4	25.4

* 1 S/C₁₀-Einheit bei Kochung mit C₂H₅SH bzw. 1 S/2C₁₀-Einheiten bei Kochung mit NaSH

mehr als die Hälfte (bei Brauns' "native lignin") aller Phenylpropaneinheiten nehmen an der Sulfidierungsreaktion teil. Diese Anteile entsprechen ungefähr dem Gehalt der beiden Ligninpräparate an Einheiten mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, die — wie die Modellversuche ergaben — eine Voraussetzung für das Eintreten der Sulfidierungsreaktion in α -Stellung darstellen.

Die Sulfidierungsreaktion — zusammen mit der Säurespaltungsmethode — scheint somit eine neue Möglichkeit zu eröffnen, die Frage der Menge der Gruppen X₁ und X₂ in Ligninpräparaten zu beleuchten.



Die Gruppen X_1 sind durch die Indophenolreaktion ⁷ bestimmbar. Der Rest der phenolischen Einheiten ($X-X_1 = X_2$), der offenbar auch sulfidierbar ist, dürfte — nach den obigen Modellversuchen zu urteilen — aus reaktionsfähigen Benzylalkyläthergruppen (X_2) bestehen. Eine einwandfreie Bestimmung der letztgenannten Gruppen auf diesem Weg wird jedoch erst möglich, wenn es gelingt, die strenge Reproduzierbarkeit der Sulfidierungsreaktion zu zeigen und die unten erwähnten denkbaren Komplikationen (teilweise Disulfidbildung, Sulfidierung in anderen Stellungen als in der Benzylstellung) experimentell auszuschliessen.

Da Sulfidierbarkeit in α -Stellung ausser freien p -ständigen phenolischen Hydroxylgruppen auch noch die Abwesenheit von sterisch hindernden Substituenten in β -Stellung erfordert und somit die Strukturtypen XI bzw. XII, XIII und XIV ausschliesst (vgl. Modellversuche S. 1517) ist der gefundene, relativ hohe Gehalt der beiden Thioligninpräparate an "säurelabilem" Schwefel nicht ohne weiteres mit den gegenwärtigen Vorstellungen über die Struktur der Ligninbausteine und deren gegenseitige Verknüpfung vereinbar. Diese Vorstellungen rechnen ja z.B. mit β -aroxylsubstituierten Einheiten als wesentlichem Bauprinzip des Lignins ^{23, 13, 24}, wobei wenigstens ein Teil dieser Einheiten freies phenolisches Hydroxyl enthalten sollte.

Eine Möglichkeit zur teilweisen Beseitigung dieser Diskrepanz liegt in der Annahme, dass ausser sulfidischen auch disulfidische Bindungen vorliegen könnten, zwischen welchen — wie bereits erwähnt — die Säurespaltungsmethode nicht zu unterscheiden vermag. Die Umsetzung von Björkman-Lignin mit Äthylmerkaptan (siehe unten), bei welcher eine Ausbildung von Disulfidstrukturen nicht möglich ist, lieferte jedoch ein Präparat, dessen "säurelabile" Schwefelfraktion der des entsprechenden Thiolignins (hergestellt durch Umsetzung mit Natriumsulphydrat) nahezu äquivalent ist (siehe Tabelle 2.). Aus diesem Grund scheidet die Annahme von Disulfidgruppen in den beiden oben erwähnten Thioligninpräparaten als Erklärung für deren hohen Gehalt an "säurelabilem" Schwefel aus. Eine weitere Möglichkeit zur Deutung des erwähnten Sachverhaltes könnte sich dadurch ergeben, dass eventuell auch andere als Benzylsulfidbindungen von der Säuremischung gespalten werden könnten. Ein solches Verhalten wäre nach vorläufigen Modellversuchen ¹⁷ vor allem von γ -sulfidischen Einheiten mit bereits vorliegender oder während der Säurebehandlung entstehender, zum Kern konjugierter Doppelbindung (Coniferylsulfidtypus) zu erwarten, da sie zu den benzylsulfidischen Einheiten vinylog sind. Genauere Untersuchungen über die eventuelle Ausbildung γ -sulfidischer Strukturen während der Sulfidierung stehen noch aus. Doch zeigt z.B. das Verhalten des Ketols XVI, das unter den obigen Sulfidierungsbedingungen z.T. in das entsprechende γ -Sulfid übergeführt wird (siehe exp. Teil), dass mit einer solchen Möglichkeit gerechnet werden muss.

Das Vorkommen von Strukturelementen des p -Hydroxy- bzw. p -Alkoxyphenacylcarbinoltypus, deren Thioderivate ebenfalls die Spaltungsreaktion geben ¹, konnte ausgeschlossen werden. Die Menge des aus dem Thiolignin abgespaltenen Schwefelwasserstoffs ist nämlich nach Behandlung mit NaBH_4 genau so gross wie nach einfacher Alkalibehandlung (siehe Tabelle 2) während Modellsubstanzen dieses Typus — wie oben erwähnt — durch Reduktion der Carbonyl- zu den entsprechenden Carbinolgruppen einen Grossteil ihrer Spaltbarkeit einbüssen.

Der zweite Schritt der Benzylsulfidbildung, welcher — wie oben erwähnt — modellmässig durch Umsetzung von Vanillylalkohol (I) und von dessen Methyläther (VIII) mit Äthylmerkaptan illustriert werden konnte, liess sich auch direkt am Lignin zeigen. Bei Behandlung von Björkman-Lignin mit Äthylmerkaptan nimmt das Präparat 3.67 % Schwefel auf, der zum grössten Teil (84 %) bei Einwirkung der Säuremischung wieder als Äthylmerkaptan abgespalten wird. Die Menge des mit der Säuremischung abspaltbaren Schwefels (3.08 %) entsprach hier — wie beim Produkt der Umsetzung von Björkman-Lignin mit Natriumsulphhydrat (vgl. entsprechende Werte in Tabelle 2) — ca. einem Viertel des theoretisch möglichen Maximalwertes (1 S/Phenylpropaneinheit, mittleres Molekulgewicht 263, entsprechend 12.16 %). Aufgrund der obigen Modellversuche (siehe S. 1521) lassen sich diese Befunde wohl am besten durch die Annahme erklären, dass auch bei der Reaktion des Lignins mit Äthylmerkaptan *p*-Hydroxybenzylalkohol- bzw. -benzylalkyläthergruppen eine massgebende Rolle spielen und in die entsprechenden "säurelabilen" Benzyläthylsulfidgruppen übergeführt werden.

Sulfatlignin aus technischer Schwarzlauge enthält bedeutend weniger Schwefel als die aus den isolierten Ligninen dargestellten Thiolignine (siehe Tabelle 2). Dies kann mit der Annahme erklärt werden, dass während des unter radikaleren Bedingungen verlaufenden technischen Prozesses entweder ein Teil der sulfidierbaren Einheiten durch Kondensationsreaktionen blockiert oder dass aus zunächst sulfidierten Einheiten durch Alkali wieder Schwefel abgespalten wird. Die letztgenannte Alternative konnte durch Modellversuche mit Divanillyldisulfid⁸ und mit Divanillylmonosulfid^{9,10} gestützt werden.

Um zu untersuchen, ob bei einer derartigen Schwefelabspaltung sulfidierbare Einheiten regeneriert werden, wurde das technische Präparat einer Sulfidierung unter gleichen Bedingungen wie die beiden Nativlignine unterworfen. Hierbei stieg zwar der Gehalt an Totalschwefel auf das Doppelte und der an "säurelabilem" Schwefel auf das fast Dreifache an (siehe Tabelle 2), jedoch erreichten beide Werte nur ca. 2/3 der beim Thiolignin aus Björkman-Lignin beobachteten Schwefelgehalte. Ein grosser Teil (64 %) des bei dieser milden Sulfidierung in das technische Sulfatlignin eingebauten Schwefels kann durch Einwirkung der Säuremischung wieder als Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Bei 8-stündiger Behandlung dieses mild sulfidierten technischen Thiolignins mit 1 N Natronlauge (170°C) sinken der Gehalt an Total- und an "säurelabilem" Schwefel wieder fast auf die Ausgangswerte (= Werte für das technische Thiolignin) ab und es zeigt sich, dass die Gesamtmenge des mit Alkali wieder abspaltbaren Schwefels (0.8 %) der "säurelabilen" Fraktion (0.86 %) angehört. Vielleicht kommt man daher den tatsächlichen Verhältnissen mit der Annahme am nächsten, dass unter technischen Bedingungen sowohl eine irreversible Zerstörung sulfidierbarer Strukturen als auch eine sekundäre Schwefelabspaltung aus primär sulfidierten Strukturelementen eintritt.

VERSUCHE MIT HOLZMEHLPRÄPARATEN

Um einen eventuellen Einfluss der Kohlenhydratbestandteile des Holzes auf die Sulfidierungsreaktion des Lignins festzustellen, wurde abschliessend auch ein nach Björkman²⁰ durch Ultrafeinmahlung (Schwingkugelmühle) ge-

wonnenes Fichtenholzmehlpräparat direkt Kochungen mit Natriumsulfhydrat und mit Äthylmerkaptan unterworfen und die entstandenen Thiolignine isoliert und analysiert. Durch die weitgetriebene Feinmahlung ist es möglich, begrenzende Faktoren der Sulfidierung und Delignifizierung, welche auf Penetrierungsschwierigkeiten beruhen, weitgehend auszuschalten. Die so gewonnenen Ergebnisse sind ausserdem direkt mit den beim Björkman-Lignin erzielten vergleichbar.

Sowohl bei Kochung mit Natriumsulfhydrat als auch bei Kochung mit Äthylmerkaptan werden Thiolignine erhalten, die im Gehalt an Totalschwefel und an "säurelabilem" Schwefel mit den entsprechenden Präparaten aus isoliertem Björkman-Lignin weitgehend übereinstimmen (siehe Tabelle 2).

Somit scheinen die Kohlenhydratbestandteile des Holzes unter den angegebenen Bedingungen den Einbau des Schwefels in das Lignin chemisch nicht nennenswert zu beeinflussen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Modellsubstanzen

Die für die Untersuchung der Sulfidierungsreaktion verwendeten Modellsubstanzen wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt.

Kochung der Modellsubstanzen mit Natriumsulfhydratlösung

Die Kochung der in Tabelle 1 angeführten Modellsubstanzen wurde unter einheitlichen Bedingungen durchgeführt und soll daher nur an einem Beispiel (Syringaalkohol, V) näher beschrieben werden:

285 mg Syringaalkohol (V) wurden in einer Druckflasche mit 10 ml "Sulfidierungs-lösung" (3 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Schwefelwasserstoffwasser) versetzt und auf 100°C erwärmt. Hierbei ging die gesamte Substanz in Lösung, aus der sich im Laufe der 8-stündigen Reaktionszeit allmählich ein Öl abschied. Nach Abkühlen wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert, wobei eine weitere Menge Öl ausfiel. Durch 5-malige Ätherextraktion des Reaktionsansatzes konnten 254 mg (entsprechend 90 % d.Th.) farbloses Öl isoliert werden, das beim Anreiben mit etwas Toluol zum grössten Teil kristallisierte. Dieses Rohprodukt wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:1) in üblicher Weise acetyliert und 2 mal aus Äthanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 137–138°. (Die analytischen Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der einzelnen Sulfidierungsprodukte bzw. ihrer Derivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.)

Die Stabilität der fünf dimeren Substanzen XI–XV unter den angegebenen Sulfidierungsbedingungen und ihre Wiedergewinnung soll am Beispiel des *p*-Hydroxybenzylalkohols XII genauer beschrieben werden:

295 mg XII (Schmp. 94–96°) wurden in einer Druckflasche in 30 ml Äthanol gelöst, mit 30 ml "Sulfidierungs-lösung" versetzt und 8 Stunden auf 100°C erwärmt. Die gesamte Substanz war nach der Kochung in Lösung. Nach Neutralisieren durch Einleiten von Kohlendioxyd und Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte enthielten ein Öl (279 mg, entsprechend 95 % der Einwage), das sich papierchromatographisch (Lösungsmittelgemisch: Benzol-gesättigtes Wasser; Entwicklungsflüssigkeit: diazotiertes Benzidin) als einheitlich erwies und den gleichen R_F -Wert (0.64) wie das Ausgangsmaterial (XII) besass. Nach Reinigung durch Adsorption an Al_2O_3 und Umkristallisieren aus sehr wenig Methyläthylketon wurden Kristalle vom Schmp. 94–96° erhalten, die mit dem Ausgangsmaterial (XII) keine Schmp.-Depression ergaben.

Pinoresinol (XIII) und Dihydro-dehydro-diisoeugenol (XIV) konnten nach der gleichen Behandlung in 91 %iger bzw. 96 %iger Ausbeute zurückgewonnen werden.

Das Diol XI gab bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung ein viskoses schwefelfreies Öl, das papierchromatographisch (Lösungsmittelgemisch: Benzol-gesättigtes Wasser) näher untersucht wurde. Es zeigte sich, dass es ausser unverändertem Ausgangsmaterial ($R_F = 0.67$) eine weitere phenolische Komponente ($R_F = 0.52$) enthielt. Diese gab beim Entwickeln mit einer alkoholischen Lösung von Chinonmonochlorimid und mit verdünnter Natronlauge eine vorübergehende Violettfärbung und beim Besprühen mit Phloroglucin-Salzsäure eine stabile Rotfärbung. Die Bildung eines instabilen Indophenol-farbstoffes beim Entwickeln mit Chinonmonochlorimid deutet auf das Vorliegen eines durch Wasserabspaltung aus dem Ausgangsmaterial entstandenen Coniferylalkoholderivates hin⁷. Die positive Phloroglucin-Reaktion zeigt, dass dieses teilweise zum entsprechend substituierten Coniferylaldehyd oxydiert worden sein dürfte²⁵.

Die der Guajacylverbindung XI entsprechende Veratrylverbindung XV konnte bei Einhaltung der oben erwähnten Bedingungen ebenfalls nicht sulfidiert werden. Das resultierende farblose Öl enthielt keinen Schwefel, erwies sich papierchromatographisch (Lösungsmittelgemisch: Benzol-gesättigtes Wasser; Entwicklung durch Joddämpfe) als einheitlich und besass sowohl den gleichen R_F -Wert (0.82) als auch den gleichen Methoxylgehalt (28.2 %) wie das Ausgangsmaterial.

Dagegen gab das dem Diol XV entsprechende Ketol XVI unter den gleichen Bedingungen ein kristallisiertes Sulfidierungsprodukt. Ausbeute: 21 % d. Th. Schmp. 134–136°. (Gef.: S 5.29. Ber. für $C_{36}H_{38}O_{10}S$: S 4.85.) Das Sulfid wurde von der "Säuremischung" langsam gespalten.

Kochung der Modells-substanzen mit Äthylmerkaptan

Die Kochung erfolgte wie bereits für den Vanillylalkohol (I) beschrieben¹. Vanillylalkoholmethylläther (VIII, Schmp. 35–36°) lieferte hierbei in 86 %iger Ausbeute Vanillyl-äthylsulfid.

Darstellung der Thiolignine

1) aus Björkman-Lignin²⁰

a) Kochung mit Natriumsulfhydratlösung. 224 mg Björkman-Lignin wurden in einer Druckflasche mit 20 ml Äthanol und 20 ml "Sulfidierungslösung" versetzt und 8 Stunden auf 100°C erwärmt. Nach Abdestillieren des Äthanol im Vakuum wurde etwas Wasser hinzugefügt und mit 2N Salzsäure schwach angesäuert. Das hierbei ausfallende Thiolignin konnte durch kurzes Erwärmen auf 60° in eine leicht filtrierbare Form übergeführt werden. Nach Trocknung über P_2O_5 , Extraktion mit Toluol und Petroläther sowie erneuter Trocknung über Paraffin gab das Produkt die in Tabelle 2 angeführten analytischen Werte. Das Ultraviolett-Spektrum war dem des Ausgangsmaterials überaus ähnlich, das Absorptionsmaximum bei 280 $m\mu$ war gleich ausgeprägt. Die Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure war – wie bei den anderen hier beschriebenen Thioligninpräparaten aus Nativligninen – positiv. Da jedoch – wie der Modellversuch mit der Substanz XI zeigte – während der Sulfidierungsreaktion eventuell mit der Neubildung Coniferylaldehyd-artiger Gruppierungen zu rechnen ist, darf dies nicht als Beweis für das Überleben der ursprünglich vorhandenen Coniferylaldehydgruppen betrachtet werden. Ausbeute 121 mg.

b) Kochung mit Äthylmerkaptan. 404 mg Björkman-Lignin wurden mit 40 ml 1/15 M Phosphatpufferlösung vom pH 6.9, 55 ml Äthanol und 5 ml Äthylmerkaptan versetzt und nach Sättigung mit Stickstoff in einem rotierenden Stahlautoklaven 24 Stunden auf 100° erwärmt. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurden 150 ml dest. Wasser zugesetzt und nochmals im Vakuum eingeeengt. Hierbei fiel das "Äthylmerkaptan-Lignin" teilweise aus. Durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde ein weiterer Teil ausgefällt, die gesamte Fällung sofort abzentrifugiert und einigemal mit dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknung an der Luft wurden 364 mg hellgelbes Pulver erhalten. Zur Reinigung wurde dieses dreimal mit Hexan ausgezogen und hierauf im Vakuum über Paraffin und P_2O_5 getrocknet. (Analysenwerte siehe Tabelle 2.)

2) aus Brauns "native lignin" ¹¹

Kochung mit Natriumsulfhydratlösung. Die Darstellung erfolgte wie oben für das Thiolignin aus Björkman-Lignin beschrieben. Aus 220 mg wurden 164 mg säurefällbares Thiolignin erhalten. (Analysenwerte siehe Tabelle 2.)

Isolierung und Natriumsulfhydrat-Kochung des technischen Thiolignins

Die Schwarzlauge einer technischen Sulfatkochung von Fichtenholz wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert. Das hierbei ausgefällte Thiolignin flockte bei kurzem Erwärmen auf 60° aus. Es wurde abzentrifugiert, mit Kohlendioxyd-gesättigtem Wasser gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Schliesslich wurde das Präparat mit Schwefelkohlenstoff und mit Petroläther gründlich extrahiert.

880 mg dieses Thiolignins wurden mit 180 ml "Sulfidierungslösung" versetzt und in einer Druckflasche 8 Stunden auf 100° erwärmt. Nach Einengen auf kleines Volumen wurde mit Essigsäure angesäuert und das Reaktionsprodukt auf gleiche Weise wie das Ausgangsmaterial isoliert und gereinigt. Bei Behandlung dieses Präparates mit der Säuremischung konnte nur Schwefelwasserstoff als flüchtiges Spaltprodukt nachgewiesen werden.

378 mg dieses sulfidierten technischen Thiolignins wurden in 10 ml 1 N NaOH gelöst und in einem rotierenden Stahlautoklaven 8 Stunden auf 170° erhitzt. Die Wiederisolierung und Reinigung erfolgte wie oben beschrieben. (Analysenwerte siehe Tabelle 2.)

Kochung von feinstgemahlenem Holzmehl

a) *mit Natriumsulfhydratlösung.* 3.80 g feinstgemahlene Fichtenholzmehl ¹⁰ wurden in einer Lösung von 1.0 g Natriumsulfhydrat in 60 ml Äthanol und 40 ml dest. Wasser suspendiert und 24 Stunden in einem rotierenden Stahlautoklaven auf 100° erwärmt. Der nach dieser Kochung ungelöste Rest betrug 2.46 g (= 65 % der Einwage) und enthielt 2.59 % OCH₃. Aus dem Filtrat dieses Rückstandes wurde — auf gleiche Weise wie bei der Kochung von Björkman-Lignin beschrieben — ein Thiolignin in Form eines gelbbraunen Pulvers isoliert. Ausbeute 0.45 g (= 12 % der Einwage). Das Präparat ergab bei Totalhydrolyse 7 % reduzierende Monosaccharide, deren prozentuelle Zusammensetzung ebenso wie die der im Kochungsrückstand enthaltenen Zucker durch quantitative Papierchromatographie ermittelt und in Tabelle 3 zusammengestellt wurde.

Eine kleine Probe (60 mg) des Präparates wurde in 10 ml 0.1 N NaOH gelöst und 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf wurde das Thiolignin wie üblich isoliert und gereinigt. Ausbeute 51 mg. Eine weitere Probe (60 mg) wurde in 10 ml 80 %igem Äthanol suspendiert und mit 50 mg NaBH₄ versetzt. Nach 12 Stunden Schütteln bei Zimmertemperatur wurde der Versuchsansatz wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute an reduziertem Thiolignin 53 mg. (Analysenwerte siehe Tabelle 2.)

b) *mit Äthylmerkaptan.* 3.80 g feinstgemahlene Holzmehl wurden in einer Mischung bestehend aus 100 ml Äthanol, 80 ml 1/15 M. Phosphatpufferlösung vom pH 6.9 und 10 ml Äthylmerkaptan suspendiert, die Suspension wurde mit Stickstoff gesättigt und in einem rotierenden Stahlautoklaven 24 Stunden auf 100° erwärmt. Der nach dieser Kochung erhaltene Rückstand (1.60 g = 42 % der Einwage) enthielt 2.73 % OCH₃. Aus dem Filtrat dieses Kochungsrückstandes wurde auf übliche Weise ein "Äthylmerkaptan-Lignin" in Form eines hellbraunen Pulvers isoliert. Ausbeute 0.39 g. (Analysenwerte siehe Tabelle 2.) Bei Behandlung dieses Präparates mit der Säuremischung in der auf Seite 1521 angegebenen Weise konnte als flüchtiges Spaltprodukt nur Äthylmerkaptan nachgewiesen und nach Überführung in das Quecksilbersalz durch Schmp. identifiziert werden [72—73.5°].

Herrn Prof. E. Hägglund, Schwedisches Holzforschungsinstitut, Stockholm, danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Prof. E. Adler, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, für sein reges Interesse, sowie für die Überlassung der Modells-substanzen IV, XI und XII. Für wertvolle experimentelle Hilfe sei Herrn S. Söderberg bestens gedankt.

Tabelle 3. Prozentuelle Zusammensetzung der Kohlenhydrate im Rückstand und im säurefällbaren Thiolignin nach Natriumsulfhydrat-Kochung von feinstgemahlenem Holzmehl.

	Glucose und Galaktose	Mannose	Xylose	Arabinose
Rückstand	77	18	4	1
mit Säure fällbares Thiolignin	31	42	20	7

LITERATUR

- Gierer, J. und Alfredsson, B. *Chem. Ber.* **90** (1957) 1240.
- Klason, P. und Segerfelt, B. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **4** (1911) Nr. 6.
- Enkvist, T. und Hägglund, E. Festschrift, J. A. Hedvall, Göteborg 1948, S. 149; Enkvist, T. *Svensk Papperstidn.* **51** (1948) 225; Hägglund, E. *Chemistry of Wood*, Academic Press Inc. N.Y. 1951, S. 487.
- Hedón, S. und Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **48** (1936) 207.
- Holmberg, B. *J. prakt. Chemie* (2) **141** (1934) 93.
- Berg, G. A. und Holmberg, B. *Svensk Kem. Tidskr.* **47** (1935) 257.
- Gierer, J. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1319; *Chem. Ber.* **89** (1956) 257.
- Enkvist, T. und Moilanen, M. *Svensk Papperstidn.* **52** (1949) 183; **55** (1952) 668.
- Mikawa, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **27** (1954) 50.
- Mikawa, H., Sato, K., Takasaki, C. und Ebisawa, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** (1956) 265.
- Zentner, T. G. *TAPPI* **36** (1953) 517.
- Adler, E., Lindgren, B. O. und Saedén, U. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 245.
- Adler, E., Pepper, J. M. und Eriksoo, E. *Am. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City 16-21. Sept. 1956 Abstract of Papers*, S. 18 E.
- Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 91.
- Freudenberg, K. und Schlüter, H. *Chem. Ber.* **88** (1955) 617; Freudenberg, K. und Rasenack, D. *Chem. Ber.* **86** (1953) 755; Freudenberg, K. und Hübner, H. H. *Chem. Ber.* **85** (1952) 1181.
- Adler, E. und Delin, S. *Privatmitteilung*.
- Gierer, J. und Alfredsson, B. *Unveröffentlicht*.
- Häggroth, S. *Privatmitteilung*; vgl. Mikawa, H., Sato, K., Takasaki, C. und Ebisawa, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** (1956) 209.
- Bergström, H. und Trobeck, K. G. *Svensk Papperstidn.* **22** (1939) 554.
- Björkman, A. *Svensk Papperstidn.* **59** (1956) 477; Björkman, A. und Person, B. *Ibid.* **60** (1957) 158.
- Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2120.
- Adler, E. und Gierer, J. in E. Treiber, *Chemie der Pflanzenzellwand*, Springer Verlag, Heidelberg 1957, S. 455; Hernestam, S. *Svensk Kem. Tidskr.* **67** (1955) 37.
- Adler, E. und Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 563; Adler, E. und Yllner, S. *Svensk Papperstidn.* **57** (1954) 78.
- Freudenberg, K. *Angew. Chem.* **68** (1956) 84, 508.
- Adler, E., Björkvist, K. J. und Häggroth, S. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 93.

Eingegangen am 28. Juni 1957.