

Über den Abbau des Lignins bei der Sulfatkochung*

GÖSTA BRUNOW und GERHARD E. MIKSCHÉ

Organisch-chemisches Institut, Chalmers Technische Hochschule und Universität Göteborg, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden

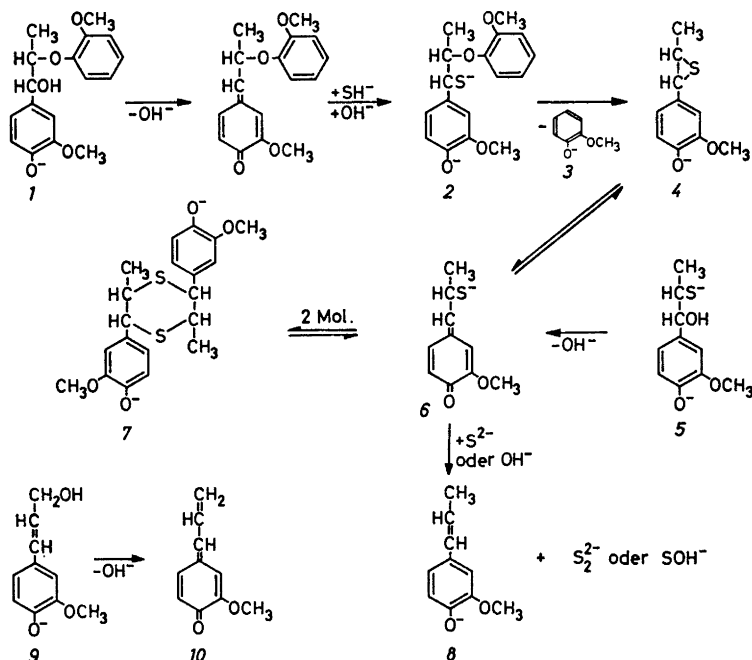
Die Delignifizierung des Holzes beim Sulfatcelluloseprozess (Erhitzen mit »Weisslaug«, d. h. natriumsulfidhaltiger Natronlauge) beruht auf einer Fragmentierung des Lignins unter Freilegung von phenolischen Hydroxylgruppen.¹ Dieser Abbau besteht hauptsächlich in der Spaltung der im Lignin reichlich vertretenen Arylglycerin- β -arylätherstrukturen.^{2,3} Nach Modellversuchen von Gierer und Smedman⁴ wird hierbei, wie zuerst von Ashorn⁵ vorgeschlagen, die benzylalkoholische Hydroxylgruppe der Arylglycerineinheit durch eine Thiolgruppe

* V. Mitteilung in der Reihe: „Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung“ (IV. Mitt.⁸)

ersetzt, worauf diese als Mercaptidion (Typ 2) in einer intramolekularen nucleophilen Reaktion die Abspaltung der β -Ätherkomponente bewirkt. Wurden die Modellversuche unter milden Bedingungen ausgeführt, so konnten aus dem Reaktionsgemisch Dithiane (Typ 7) isoliert werden;^{4a} der Ablauf der Reaktionsfolge 1–7 ist im Formelschema am Beispiel des Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äthers (1) als Modellsbstanz illustriert. Unter den Bedingungen der technischen Sulfatkochung (170°) hingegen sind Dithiane nicht stabil; für ein Dithian (7, H statt CH₃) fanden Gierer und Smedman,^{4a} dass es in ein Gemisch nicht näher definierter Produkte übergeht, wobei der grössere Teil des Schwefels abgespalten wird. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Tatsache, dass das Lignin der Sulfatablaugung nur etwa 2% S enthält; ein Teil dieses Schwefels scheint im übrigen in elementarer Form vorzuliegen.⁶

Die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung liefern einen ersten Beitrag zur Klärung der Reaktionen, denen die schwefelhaltigen Zwischenprodukte bei der Sulfatkochung unterliegen.

Wir fanden, dass die *erythro*-Form des β -Aryläthermodells 1' beim Erhitzen mit



Weisslauge (3,5 g NaOH und 3,1 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ per 100 ml Wasser, 140° , 3 Stdn.) hauptsächlich zu Isoeugenol (8) und Guajakol (3) abgebaut wird. Die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten waren für Isoeugenol (überwiegend *trans*-Form) 64 %, für Guajakol 99 %.

Die Bildung des Isoeugenols verläuft offensichtlich über die schwefelhaltigen Umwandlungsprodukte von 1, denn es entstand in guten Ausbeuten unter den gleichen Bedingungen auch aus dem bereits bekannten Dithian 7^{4b} sowie dem Hydroxythiol 5. Auch beim Erhitzen von 5 bzw. 7 in Abwesenheit von Na_2S (1 M NaOH, 140°) wurde Isoeugenol als Hauptprodukt erhalten.

Man wird annehmen dürfen, dass das Chinonmethid 6 die gemeinsame Zwischenstufe bei der Entstehung des Isoeugenols aus 1, 5 und 7 darstellt. Der Übergang dieser Produkte in Isoeugenol ist formell als eine Reduktion zu betrachten. Der Reduktionsschritt könnte in der durch den Angriff einer starken Base bewirkten Ablösung des Schwefelatoms aus dem Chinonmethid 6 bestehen. Mit Sulfidion würde dabei ein Disulfidion, mit Hydroxyllion das (unbekannte) Sulfinoxydion gebildet werden.

Auch bei der „Sodakochung“ der Modellsubstanz 1 entstand Isoeugenol (8), allerdings in geringerer Ausbeute (5 % der ber. Menge in 1 M NaOH, 140° , 6 Stdn.). Hier sollte die zu 8 führende Reaktion über ein zu 6 analoges Chinonmethid (mit O^- anstelle von S^-) verlaufen. In Konkurrenz mit der Reduktion zu Isoeugenol erfolgt in diesem Falle als Hauptreaktion die Abstraktion von H^+ vom β -Kohlenstoffatom des Chinonmethids unter Bildung von Guajacylaceton.⁸

Die Guajacylglycerin- β -guajacylätherstrukturen des Lignins enthalten eine CH_2OH -Gruppe anstelle der CH_3 -Gruppe der Modellsbstanz 1. In Analogie zur Bildung des Isoeugenols aus dem Modell 1 ist daher bei der Sulfatkochung des Lignins die Bildung von Coniferylalkohol (9) zu erwarten. Die kürzlich von Nimz⁹ beobachtete Bildung von Coniferylalkohol beim Erhitzen eines Thiolignins mit unterschüssigem Raney-Nickel in alkalischer Lösung

(115°) lässt sich zwanglos mit einer über das entsprechende Chinonmethid (6, CH_2OH statt CH_3) im Sinne des Formelschemas verlaufenden Reaktion erklären. Unter den von uns angewandten Bedingungen (Weisslauge oder 1 M NaOH, 140°) erwies sich Coniferylalkohol als nicht stabil; er wird in höhermolekulare Verbindungen umgewandelt, wobei der erste Schritt vermutlich die Bildung des vinyligen Chinonmethids 10^{10} ist. Diese für die Struktur des Sulfatlignins wichtigen Reaktionen sollen noch näher untersucht werden.

Für wertvolle Diskussionen sind wir Herrn Prof. Dr. E. Adler zu Dank verpflichtet.

Diese Arbeit wurde von der Westvaco Corp., New York, finanziell unterstützt. Der eine von uns (G. B.) dankt der Universität Helsingfors für ein Stipendium.

1. Enkvist, T. und Alfredsson, B. *Svensk Papperstid.* **54** (1951) 185.
2. Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N. H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1469.
3. Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1313.
4. a) Gierer, J. und Smedman, L.-Å. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1103; b) *Ibid.* **20** (1966) 1769.
5. Ashorn, T. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phys. Math.* **25** (1961) 8; Enkvist, T., Ashorn T. und Hästbacka, K. *Paper and Timber (Finland)* **44** (1962) 395.
6. Zhigalov, Yu. V. und Tishchenko, D. V. *Zh. Prikl. Khim.* **35** (1962) 147; Bogomolov, B. D. und Gorbunova, O. F. *Lesn. Zh.* **9** (1966) 143; *Chem. Abstr.* **66** (1967) 20092.
7. Adler, E., Delin, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1033.
8. Johansson, G. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 924.
9. Nimz, H. *Chem. Ber.* **102** (1969) 799.
10. Adler, E. und Stenemur, B. *Chem. Ber.* **89** (1956) 291.

Eingegangen am 26. April 1969.