

Über die Carbonylgruppen des Lignins

JOSEF GIERER und SIGURD SÖDERBERG

Schwedisches Holzforschungsinstitut, Holzchemische Abteilung, Stockholm, Schweden

Carbonyl group estimations, by a volumetric method involving the use of borohydride, indicate that in lignins isolated under mild conditions (Brauns "native lignin" and Björkmans "milled wood lignin") there are 0.41–0.48 CO groups/OCH₃ group. This contrasts with other determinations, in which hydroxylamine hydrochloride was used, where values of 0.12–0.19 were obtained.

The cause of this discrepancy has been sought in the present work. Similar types of determinations to those above have been carried out on compounds related to lignin and containing carbonyl groups. A study of the reaction of those compounds with hydroxylamine hydrochloride showed that the rate of reaction is highly dependent on the position of the carbonyl group in the side-chain and on the structure of the side-chain. Under the experimental conditions normally employed the use of hydroxylamine hydrochloride, therefore, resulted in values, which in many cases were too low, whereas the use of borohydride gave values near to the theoretical.

The possibilities to correlate the difference between the two carbonyl determinations with the position of the carbonyl groups in the side-chains and to reconcile the new findings with other experimental evidence are briefly discussed.

Seit dem Nachweis von Carbonylgruppen in Lignosulfonsäuren durch Klason¹ ist wiederholt versucht worden, diese Gruppen in verschiedenen Ligninpräparaten auch quantitativ zu bestimmen. Die erhaltenen Werte schwankten innerhalb weiter Grenzen je nach Wahl des Untersuchungsmaterials und der Bestimmungsmethode². Die Kenntnis des genauen Carbonylgehaltes ist jedoch von erheblicher struktureller Bedeutung. Ausserdem zeigten vorläufige Versuche³, in Übereinstimmung mit bereits früher gemachten Annahmen⁴, dass Carbonylgruppen eine wichtige Funktion bei der Sulfitierung des Lignins ausüben dürften. Eine zuverlässige Bestimmungsmethode für diese Gruppen sollte daher auch das Studium des Verlaufes dieser technisch wichtigen Delignifizierungsreaktion wesentlich erleichtern.

Von den bekannten, analytisch auswertbaren Carbonylreaktionen (Zusammenfassung siehe⁵) wurde in letzter Zeit vor allem die Umsetzung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat zur quantitativen Bestimmung der CO-Gruppen in unter schonenden Bedingungen isolierten Ligninpräparaten und in Ligno-

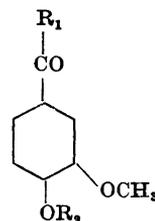
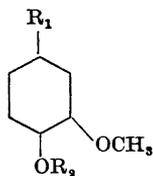
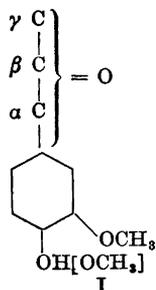
Tabelle 1. Mit Hilfe der Borhydrid-Methode ermittelte Carbonylgehalte verschiedener Ligninpräparate.

Ligninpräparat	Carbonylgehalt CO/OCH ₃
Brauns' "native lignin"	0,48
Brauns' "native lignin", 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0,5 %iger methanolischer Salzsäure methyliert ^{6,21}	0,45
Björkman-Lignin *	0,44, 0,43, 0,41
Björkman-Lignin, 2 Tage in der Schwingkugelmühle gemahlen	0,45
Björkman-Lignin, mit Natriumborhydrid reduziert und isoliert ²¹	0,023
Björkman-Lignin, 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0,1 N Natronlauge behandelt und wiederisoliert	0,48
Björkman-Lignin, 3 Tage lang bei Zimmertemperatur und pH 4,0 oximiert und wiederisoliert	0,21
Björkman-Lignin, 5 Stunden unter Rückflusskochung bei pH 4,0 oximiert und wiederisoliert	0,29
Björkman-Lignin, 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0,5 %iger methanolischer Salzsäure methyliert ^{6,21}	0,40
Dehydrierungspolymerisat, hergestellt nach dem Zulaufverfahren ¹¹	0,33
Salzsäurelignin (Rheinau)	0,38

* verschiedene nach dem gleichen Verfahren hergestellte Präparate

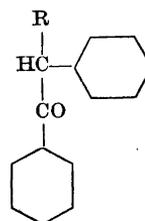
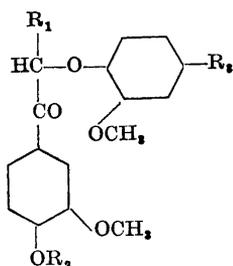
sulfonsäuren herangezogen. Der bei der Oximbildung freiwerdende Chlorwasserstoff wurde potentiometrisch mit Natronlauge titriert, wobei sich in den Zeit - Umsatzkurven eine rasch und eine langsam verlaufende Phase abzeichnete. Die erstgenannte wurde der tatsächlichen Oximierungsreaktion, die letztgenannte hingegen einer oxydativen Zersetzung des überschüssigen Hydroxylamin-Chlorhydrates zugeschrieben ⁶. Der Carbonylgehalt ergab sich daher durch Extrapolation auf die Zeit Null. In Brauns' "native lignin" ⁶ wurden auf diese Weise 0,12 CO/OCH₃, in Björkman-Lignin ⁷ 0,19 CO/OCH₃ und in einer Lignosulfonsäure ⁸ 0,10 CO/OCH₃ gefunden.

Vor kurzem teilten *Lindberg und Mitarbeiter* ^{9,10} eine neue Methode zur Bestimmung von Carbonylgruppen in Kohlenhydraten mit, die auf einer quantitativen Auswertung der Reduktion mit überschüssigem Borhydrid beruht. Der Verbrauch an Wasserstoff wird hierbei nach Ablauf einer bestimmten Reaktionszeit durch Zersetzung des Borhydridüberschusses (mit H₂SO₄) gegen eine entsprechende Blindprobe als Differenz ermittelt.



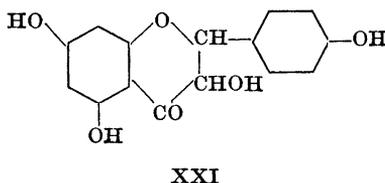
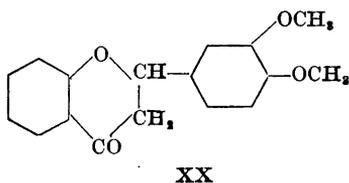
- II $R_1 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, $R_2 = \text{H}$
 III $R_1 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, $R_2 = \text{CH}_3$
 IV $R_1 = \text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $R_2 = \text{OC}-\text{CH}_3$
 V $R_1 = \text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$

- VI $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$
 VII $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$
 VIII $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$
 IX $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{H}$
 X $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$
 XI $R_1 = \text{CHOH}-\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$
 XII $R_1 = \text{CO}-\text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$



- XIII $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$
 XIV $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$
 XV $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$
 XVI $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$
 XVII $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CHO}$

- XVIII $R = \text{H}$
 XIX $R = \text{CH}_2\text{OH}$



Bei Anwendung dieser Methode auf schonend isolierte Ligninpräparate (aus Fichtenholz) wurden nun Carbonylgehalte gefunden, die, wie Tabelle 1 zeigt, durchwegs viel höher als die entsprechenden mit Hilfe der Hydroxylamin-Methode bestimmten Werte (siehe oben) liegen. Ein ähnlicher Unterschied im Ergebnis der beiden Bestimmungsmethoden konnte auch bei einem enzymatisch nach dem Zulaufverfahren¹¹ aus Coniferylalkohol synthetisierten

"Dehydrierungspolymerisat" (DHP)* beobachtet werden. Mit Hilfe der Hydroxylamin-Methode wurden nur 0,07 CO/OCH₃, mit Hilfe der Borhydrid-Methode hingegen 0,33 C /OCH₃ gefunden (Tab. 1). Um sicherzustellen, dass der hohe Wasserstoffverbrauch tatsächlich auf eine Reduktion und nicht etwa auf eine Adsorption an dem bei Säurezusatz wieder teilweise ausfallenden Lignin (siehe experimenteller Teil) zurückzuführen ist, wurde die Bestimmungsmethode auch an einem mit Natriumborhydrid vorreduzierten und wiederisolierten Ligninpräparat ausgeführt. Der hierbei beobachtete Wasserstoffverbrauch war sehr gering (siehe Tab. 1) und dürfte durch eine partielle Reoxydation des vorreduzierten Lignins während und nach seiner Isolierung bedingt sein.

Für die auffallende Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden Carbonylbestimmungsmethoden müssen daher chemische Faktoren verantwortlich sein. Es muss angenommen werden, dass entweder die Umsetzung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat nicht alle Carbonyle des Lignins erfasst oder dass die Borhydrid-Methode auch auf andere Gruppen (als Carbonylgruppen) anspricht. Um zwischen diesen Alternativen zu entscheiden, wurden die beiden Methoden an geeigneten Modells-substanzen näher untersucht.

HYDROXYLAMIN-METHODE

Die Umsetzung der Modells-substanzen und der Ligninpräparate mit Hydroxylamin-Chlorhydrat wurde mit Hilfe einer verbesserten Apparatur untersucht. Der Laugenzusatz wurde automatisch geregelt und der Luftsauerstoff von einem Stickstoffstrom durch das thermokontant gehaltene Reaktionsgefäß verdrängt. Dadurch konnte die Zersetzung des überschüssigen Hydroxylamin-Chlorhydrates sehr vermindert werden (Blindversuch).

Selbst bei Anwendung dieser apparativen Ausrüstung zeigten jedoch die Zeit-Umsatzkurven im Falle der Ligninpräparate nach einer rasch verlaufenden Initialphase einen langsamen sich über Tage erstreckenden Anstieg, der wesentlich steiler als der des entsprechenden Blindversuches (Versuch nur mit Hydroxylamin-Chlorhydrat) war (siehe Abb. 1). Dies deutet darauf hin, dass der langsam freigelegte Chlorwasserstoff seine Entstehung nicht nur einer spontanen Zersetzung des Reagenzes, sondern teilweise auch einer Umsetzung des letztgenannten mit sehr träge reagierenden Carbonylgruppen verdankt.

Ein Studium der Oximierungsreaktion mit ligninverwandten Verbindungen u. a. vom Typus der 3-Methoxy-4-hydroxy- und der 3,4-Dimethoxy-phenylpropanone bzw.-propanale (I) ergab, dass β - und γ -ständige Carbonylgruppen (II—V) — wie auch aromatische Aldehyde, z. B. VI und VII — überaus rasch (siehe Abb. 2), α -ständige Carbonylgruppen (aromatische Ketone, VIII—XIX) hingegen langsam reagieren (Abb. 4). Die Reaktionsgeschwindigkeit der α -ständigen Carbonylgruppen ist stark abhängig von der Substitution am β -ständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette und nimmt von Verbindungen mit einer der Ketogruppe benachbarten Methylengruppe (VIII, IX, X, XIII, XVIII, XX) über solche mit einer Hydroxymethylengruppe (z. B. XI) zu

* Für die freundliche Überlassung dieses Präparates danken wir Herrn Dr. G. Billek, Wien.

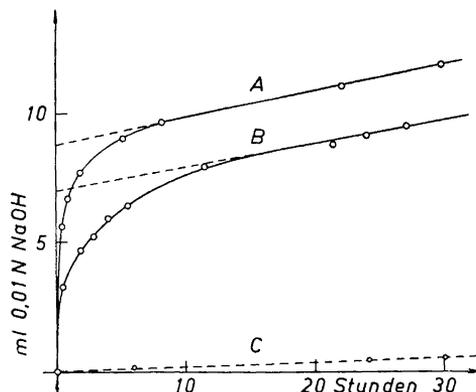


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Oximierung von A) Björkman-Lignin (100 mg), B) Brauns' "native lignin" (100 mg), C) Blindversuch.

solchen mit einer Aroxymethylen-Gruppierung (XIV—XVI) oder mit einer Arylmethylen-Gruppierung (z. B. XIX) hin ab (siehe Abb. 4). Besonders langsam reagieren α -Carbonylgruppen in Einheiten, die ausser einer β -ständigen Aroxyl- oder Arylgruppe auch eine γ -ständige Hydroxylgruppe enthalten (z. B. XVI bzw. XIX). Derartige Substitutionstypen an den β - und γ -ständigen Kohlenstoffatomen der Seitenketten werden bekanntlich aufgrund biosynthetischer Modellversuche¹¹⁻¹⁴, sowie aufgrund von Untersuchungen über den Abbau von Ligninpräparaten durch Atharolyse¹⁵⁻¹⁸ und "Acidolyse"¹⁹ als dominierend angesehen.

Hingegen ist offenbar die Oximierungsgeschwindigkeit unabhängig davon, ob die zur Seitenkette p -ständige phenolische Hydroxylgruppe frei oder veräthert (bzw. verestert) ist (vgl. II mit III, IV mit V und VI mit VII, Abb. 2, sowie IX mit X und XIV mit XV, Abb. 4).

Die grossen Unterschiede in der Oximierungsgeschwindigkeit verschiedener Carbonyle zeigen sich auch deutlich bei Substanzen, welche 2 Carbonylgruppen verschiedener Reaktionsfähigkeit im gleichen Molekül enthalten, wie z. B. bei den Verbindungen XII und XVII. Aufgrund der oben erwähnten Modellversuche konnte erwartet werden, dass die β -ständige Ketogruppe in XII (vgl. mit IV und mit V), sowie die Aldehydgruppe in XVII (vgl. mit VII) sehr rasch, die α -ständigen Ketogruppen in beiden Substanzen (vgl. mit XI bzw. mit XVI) hingegen nur langsam oximierbar sind. Der Verlauf der Zeit — Umsatzkurven stimmt hiermit überein. In beiden Fällen werden während der raschen Reaktionsphase nur ca 50 % des Totalcarbonyls erfasst (Abb. 3). Dass im Diketon XII tatsächlich die β -ständige Ketogruppe rasch und die α -ständige langsam oximiert wird, konnte auf folgende Weise gezeigt werden: Nach Ablauf der raschen Reaktionsphase wurde das partiell oximierte Produkt (Monoxim) isoliert (Schmp. 162—163°) und mit Natriumborhydrid reduziert. Das Reduktionsprodukt gab bei Kupplung mit Chinononochlorimid in schwach alkalischer Lösung eine intensive Farbreaktion, woraus auf das Vorkommen einer freien (nicht oximierten) α -ständigen Ketogruppe im ursprünglichen Monoxim geschlossen werden darf^{20,21}.

Die Carbonylgruppe der Substanz XX, welche einem Flavanonring angehört, ist mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit wie gewöhnliche α -Carbonyle mit benachbarter Methylen-Gruppe (z. B. IX und X) oximierbar, die der Substanz XXI hingegen reagiert — vermutlich bedingt durch die Anwesenheit der beiden benachbarten Hydroxylgruppen — extrem langsam (Abb. 4).

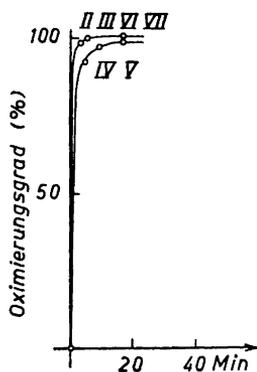


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Oximierung von β - und von γ -Carbonylverbindungen des 3-Methoxy-4-hydroxy- und des 3,4-Dimethoxyphenylpropantypus (I), sowie von Vanillin (VI) und von Veratrumaldehyd (VII).

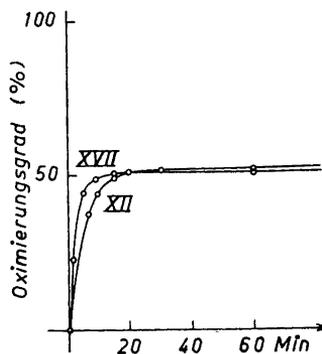


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Oximierung zweier Dicarbonylverbindungen (XII und XVII) mit Carbonylgruppen verschiedener Reaktionsfähigkeit.

Wird die Oximierung anstatt bei Zimmertemperatur unter Rückflusskochen (5 St.) ausgeführt, so setzen sich auch die nur sehr träge reagierenden α -Carbonyle (z. B. in den Substanzen XII, XIV—XVII und XIX) zum grössten Teil um (Tab. 2).

Brauns "native lignin" und Björkman-Lignin ergaben unter diesen Reaktionsbedingungen höhere Carbonylwerte (0,3 bzw. 0,25 CO/OCH₃) als bei Zimmertemperatur (0,12 bzw. 0,19 CO/OCH₃). Die mit Hilfe der Borhydrid-Methode gefundenen hohen Carbonylwerte (0,48 bzw. 0,44 CO/OCH₃, siehe Tab. 1) konnten demnach durch Erhöhung der Oximierungstemperatur nicht erreicht werden.

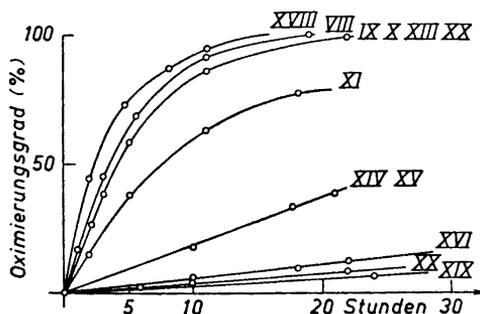


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Oximierung von α -Ketoverbindungen des 3-Methoxy-4-hydroxy- und des 3,4-Dimethoxyphenylpropantypus (I).

Tabelle 2. Vergleich der Oximierungsgrade (in Prozenten des theor. Wertes) nach 5-stündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur und bei Rückflusskochung für die α -Ketone XII—XIX.

Substanz	Carbonyl (in % des theor. Wertes) gefunden nach 5-stündiger Reaktionszeit	
	bei Zimmertemperatur	unter Rückflusskochung
XII	52,1	93,5
XIII	58,0	94,7
XIV	10,1	97,5
XV	10,0	101,1
XVI	2,8	88,3
XVII	51,3	101,0
XVIII	74,4	99,8
XIX	1,2	87,1

BORHYDRID-METHODE

Während die untersuchten Carbonylverbindungen grosse Unterschiede in den Oximierungsgeschwindigkeiten zeigen (Abb. 2—4), sind sie durch Einwirkung von Kaliumborhydrid unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen vollständig reduzierbar. Eine Ausnahme bilden einige α -Carbonylverbindungen mit *p*-ständiger phenolischer Hydroxylgruppe, wie z. B. VI, VIII, IX und XIV. Sie benötigen zur vollständigen Reduktion längere Reaktionszeiten. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der mit Hilfe der Borhydrid-Methode ermittelten Carbonylwerte für die wichtigsten Modells-substanzen.

Zur Überprüfung der Spezifität der Borhydridreduktion wurden auch carbonylfreie Modells-substanzen mit zum aromatischen Kern konjugierter Doppelbindung, mit Benzylalkylätherbindung, mit Esterbindung, mit Laktinbindung oder schliesslich mit freier Carboxylgruppe getestet (Tab. 4). Wie ersichtlich, werden unter den gewählten Bedingungen nur Ester- und Laktengruppen teilweise reduziert. Die Reduzierbarkeit dieser Gruppen wird durch Behandlung mit 0,1 N Natronlauge (Spaltung in Carboxyl- und Alkoholgruppe) aufgehoben. Da jedoch nach Alkalibehandlung und Wiederisolierung von Björkman-Lignin die Menge des bei der Borhydridreduktion verbrauchten Wasserstoffs ungefähr gleich gross wie beim unbehandelten Präparat ist, dürften derartige Struktur-elemente, wenn überhaupt, so nur in sehr geringer Menge im Lignin vorkommen.

Auch das Infrarot-Spektrum des Lignins, sowie die Ergebnisse des Studiums der Alkylierungsreaktion durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure⁶ gaben keine Anhaltspunkte für das Vorkommen nennenswerter Mengen freier oder veresterter Carboxylgruppen im Fichtenholzlignin.

Tabelle 3. Mit Hilfe der Borhydrid-Methode ermittelte Carbonylgehalte verschiedener Modells-substanzen.

Substanz	% Carbonyl	
	berechnet	gefunden
II	15,7	15,5
III	14,6	14,4
IV	12,6	15,3 *
V	14,4	14,6
VI	18,4	16,7 **
VII	16,8	16,8
VIII	16,8	6,3 **
IX	15,5	5,4 **
X	14,4	14,3
XI	14,3	14,7
XII	28,8	28,9
XIII	9,3	9,1
XIV	9,3	7,5 **
XV	8,9	8,8
XVI	8,4	8,5
XVII	15,6	15,8
XVIII	14,3	14,5
XIX	12,4	12,7
XX	9,9	10,2
XXI	9,7	9,4

* teilweise Reduktion der Estergruppe.

** Zur quantitativen Bestimmung ist eine bedeutende Verlängerung der Reaktionszeit erforderlich.

Bisher sind keine anderen, durch Borhydrid reduzierbaren Gruppen (als Carbonylgruppen) im Lignin aufgefunden worden. Es darf daher gefolgert werden, dass der hohe Wasserstoffverbrauch ausschliesslich durch Carbonylgruppen verursacht wird.

Tabelle 4. Wasserstoffverbrauch carbonylfreier Substanzen.

Substanz	Wasserstoffverbrauch (ml) von 1 Mmol	
	berechnet (für Reduktion aller ev. reduzierbaren Gr.	gefunden
Ferulasäure	67,3	0,0
Isoeugenol-methyläther	22,4	0,0
Vanillylalkohol-methyläther	22,4	0,0
Pinoresinol	44,9	0,0
Isoeugenol-acetat	67,3	4,5
Conidendrin	44,9	24,3
Vanillinoxim	22,4	0,8
3,4-Dimethoxy-zimtal- dehydoxim	44,9	1,4

Durch die Auffindung wesentlich grösserer Mengen Carbonylgruppen in "nativen" Ligninen, als bisher angenommen wurden, erhält das Problem der Aufteilung dieser Gruppen auf die drei Kohlenstoffatome der Propanseitenketten erhöhte strukturelle Bedeutung. Wie bereits gezeigt wurde, erlaubt die Oximierungsreaktion eine grobe Differenzierung in zwei Kategorien verschiedener Reaktionsfähigkeit.

Die rasch verlaufende Phase der Oximierung könnte nach Aussage der Modellversuche (siehe oben) auf das Vorkommen von Aldehyd- und von "sterisch nicht gehinderten" β -Ketogruppen zurückzuführen sein. Die Hydroxylamin-Methode dürfte in ihrer bisherigen Ausführungsform (Zimmertemperatur, Extrapolation des Laugenverbrauchs auf die Zeit 0) — im Gegensatz zur Borhydrid-Methode — nur solche oder ähnliche rasch reagierende Carbonylgruppen im Lignin erfassen. Diese Deutung der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden wird auch durch den Befund gestützt, dass ein nach Ablauf der raschen Reaktionsphase isoliertes "oximiertes" Björkman-Lignin bei nachfolgender Borhydrid-Reduktion ungefähr soviel Wasserstoff verbraucht, wie der Differenz zwischen den Carbonylwerten der beiden Bestimmungsmethoden entspricht (Tab. 1). (Modelloxime erwiesen sich unter den Bedingungen der Bestimmungsmethode gegenüber Borhydrid stabil, siehe Tab. 4).

Die Zuordnung der langsam mit Hydroxylamin-Chlorhydrat reagierenden Carbonylgruppen zu bestimmten Strukturelementen des Lignins gestaltet sich schwieriger. Als einziger Strukturtyp, der in Bezug auf Oximierungsgeschwindigkeit mit der beim Lignin beobachteten langsamen Reaktionsphase vergleichbar ist, wurden bisher "sterisch gehinderte" α -Carbonylgruppen, wie z. B. in den Verbindungen XIV—XVI, sowie in XIX und XX (siehe Abb. 4), festgestellt.

Im "Dehydrierungspolymerisat" könnten derartige α -Ketogruppen eventuell durch sekundäre Oxydation benzylalkoholischer Hydroxylgruppen in entsprechenden Struktureinheiten entstanden sein (siehe z. B. den in einem Zwischenstadium der DHP-Herstellung isolierbaren Guajacyl- β -coniferyläther¹¹, sowie die im Zusammenhang mit oxydativen Abbauprodukten an einem DHP-Präparat diskutierten β -Arylstrukturen¹²). Die beiden anderen in einer Zwischenphase der DHP-Herstellung isolierbaren, dimeren Hauptprodukte, Pinoresinol und Dehydro-diconiferylalkohol¹¹⁻¹⁴, repräsentieren weitere mögliche Verknüpfungsstrukturen, die bei analoger Oxydation am α -ständigen Kohlenstoffatom Monoalkyl- bzw. Monoarylacetalgruppierungen (siehe unten) liefern würden.

Man wäre daher zunächst geneigt, die langsame Oximierungsphase des Lignins und damit den Unterschied in den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden auf derartige "sterisch gehinderte" α -Ketogruppen zurückzuführen. Gegen das Vorkommen bedeutender Mengen α -Carbonylgruppen sprechen jedoch spektrophotometrische Befunde. So konnte durch Messungen im Ultraviolett mit Hilfe der sogenannten $\Delta\epsilon$ -Methode²² gezeigt werden, dass nur ein geringer Teil der phenolischen Einheiten des Lignins (in Brauns'"native lignin" aus *Picea mariana* 0,01—0,02/OCH₃²³) eine dem aromatischen Kern benachbarte Carbonylgruppen enthalten dürfte (siehe auch Ref.^{24,21}). Auch in den nicht-phenolischen Einheiten des Lignins konnten auf spektrophotometrischem Weg keine grösseren Mengen α -Carbonylgruppen gefunden werden. Aus den Absorptionsänderungen im Ultraviolett, welche durch Reduktion

mit Borhydrid hervorgerufen werden, errechneten Adler und Mitarbeiter^{25,26} die Frequenz derartiger Gruppen in Björkman-Lignin zu 0,05—0,06/OCH₃. Die Gesamtmenge α -ständiger Carbonylgruppen (in phenolischen und nicht-phenolischen Einheiten) beträgt nach dieser Bestimmungsmethode bei Björkman-Lignin nur 0,06—0,07/OCH₃²⁶.

Eine Möglichkeit, diese spektrophotometrischen Resultate mit dem Vorkommen grösserer Mengen α -Carbonylgruppen im Lignin in Einklang zu bringen, besteht in der Annahme, dass diese Gruppen zu einem beträchtlichen Teil "maskiert", d. h. sowohl im Ultraviolett als auch im Infrarot nicht erkennbar vorliegen könnten (siehe oben, vgl.²⁷). So wären z. B. Carbonylgruppen in Halbacetalform in Betracht zu ziehen, die wohl von der Borhydrid-Methode, nicht aber von der Hydroxylamin-Methode erfasst würden. Für das Vorkommen solcher Gruppen konnte jedoch in vorläufigen Versuchen bisher keine experimentelle Stütze erbracht werden. Durch Einwirkung von methanolischer Salzsäure auf Brauns' "native lignin" und auf Björkman-Lignin bei Zimmertemperatur wurde nämlich die Menge der durch die Borhydrid-Methode bestimmbaren Carbonylgruppen nicht wesentlich vermindert (Tab. 1). Eine derartige Behandlung sollte eventuell vorhandene Halbacetalgruppen in Vollacetalgruppen überführen, welche auch gegenüber Borhydrid stabil sind. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung müsste allerdings noch durch entsprechende Modellversuche gezeigt werden.

Die langsam oximierbaren Carbonylgruppen scheinen demnach in anderer Weise "maskiert" vorzuliegen. Zu ihrer Lokalisierung und Charakterisierung wird es zusätzlicher Modellstudien unter Heranziehung weiterer Carbonylreaktionen bedürfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendeten Modellsubstanzen und Ligninpräparate wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt bzw. isoliert*.

Hydroxylamin-Methode. Rund 0,2 Millimole Modellsubstanz bzw. rund 200 mg Ligninpräparat wurden genau eingewogen und in 10 ml 95 %igem Äthanol (bei Ligninpräparaten, wenn erforderlich, unter Zusatz von etwas Wasser) gelöst. Die Lösung wurde auf pH 4,0 eingestellt (Glaselektrode) und zur Zeit Null einer in einem thermokonstant (25°C) gehaltenen Titrationsgefäss befindlichen Lösung von 138 mg (2 Millimole) Hydroxylamin-Chlorhydrat in 40 ml 95 %igem Äthanol vom pH 4,0 zugesetzt. Die bei konstanter Temperatur (25°C) unter ständigem Durchleiten eines mit Alkohol gesättigten Stickstoffstroms und unter magnetischer Umrührung vor sich gehende Oximierungsreaktion wurde durch automatische Titration (Autotitratoren der Fa. Radiometer, Kopenhagen) des freigesetzten Chlorwasserstoffs mit 0,01 N Natronlauge laufend gemessen.

In der Abb. 1, welche den zeitlichen Verlauf der Oximierungen von Björkman-Lignin und von Brauns' "native lignin" wiedergibt, ist der Verbrauch an Natronlauge in Millilitern, in den Abb. 2—4, die sich auf die Oximierungen der Modellsubstanzen beziehen, in Prozenten des theoretischen Wertes gegen die Zeit aufgetragen.

Bei den Umsetzungen der Modellsubstanzen und Ligninpräparate mit Hydroxylamin-Chlorhydrat durch 5-stündiges Kochen unter Rückfluss wurden die gleichen Mengenverhältnisse wie oben angegeben angewandt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf 25°C in das Titrationsgefäss übergeführt und bis zum pH-Wert einer entsprechenden

* Die Substanzen XIV und XV wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. E. Adler, Göteborg, die Substanzen XVII—XIX von Herrn Doz. B. Lindgren, Stockholm, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Darstellungen dieser Verbindungen sind z. T. noch nicht veröffentlicht.

Blindprobe (erhalten durch 5-stündiges Kochen einer Lösung von 138 mg Hydroxylamin-Chlorhydrat im gleichen Alkohol-Wassergemisch unter Rückfluss) titriert.

Borhydrid-Methode. Rund 0,2 Millimole Modellsubstanz bzw. rund 100 mg Ligninpräparat wurden genau eingewogen, in den mittleren Teil des dreiteiligen Reaktionsgefäßes¹⁰ übergeführt und in 20 ml alkoholischer Borsäurelösung (9,27 g/l) gelöst bzw. suspendiert. Die Bestimmungen wurden im übrigen nach der von Lindberg und Theander¹⁰ beschriebenen Arbeitsweise ausgeführt. Die Ligninpräparate gingen bei Zusatz von 20 ml Kaliumborhydridlösung (1,35 g/l 0,1 N Natronlauge) restlos in Lösung und wurden erst bei Abbruch der Bestimmung, d. h. bei Zusatz von 5 ml 2 N Schwefelsäure, wieder teilweise ausgefällt. Die Reaktionszeit betrug 5 Stunden, die Reaktionstemperatur 25°C (thermostatierter Raum).

Das als Differenz gegen eine entsprechende Blindprobe gemessene Volumen des verbrauchten Wasserstoffs wurde auf Normalbedingungen (760 Torr, 0°) reduziert und daraus der Carbonylgehalt der Probe errechnet (1 ml Wasserstoff entspricht 1,249 mg = 0,0446 Milliäquivalente Carbonyl). Das Verhältnis des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs zum Wert der Blindprobe schwankte zwischen ungefähr 1 : 10 und 1 : 6. Die mit Hilfe der Borhydrid-Methode ermittelten Carbonylwerte sind in den Tabellen 1 und 3 zusammengestellt.

LITTERATUR

1. Klason, P. *Ber.* **55** (1922) 448.
2. Brauns, F. E. *The Chemistry of Lignin*, New York 1952, Seite 255.
3. Gierer, J. und Söderberg, S. *Unveröffentlicht*.
4. Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2120; *Paper Trade J.* **111** (1940) 33; Brauns, F. E. und Brown, D. S. *Ind. Eng. Chem.* **30** (1938) 779.
5. Mitchell, Jr. J. In *Organic Analysis*, Interscience Publishers Inc., New York 1953, Vol. I, Seite 243.
6. Adler, E. und Gierer, J. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 84.
7. Adler, E. und Walldén, I. *Privatmitteilung*.
8. Adler, E. und Ellmer, L. *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 839.
9. Lindberg, B. und Missiorny, A. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 13.
10. Lindberg, B. und Theander, O. *Svensk Papperstidn.* **57** (1954) 83.
11. Freudenberg, K. *Angew. Chem.* **68** (1956) 508.
12. Freudenberg, K. *Angew. Chem.* **68** (1956) 84.
13. Freudenberg, K. *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **11** (1954) 43.
14. Freudenberg, K. *Croatia Chem. Acta* **29** (1957) 189.
15. Adler, E. und Yllner, S. *Svensk Papperstidn.* **57** (1954).
16. Adler, E., Lindgren, B. und Saedén, U. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 245.
17. Adler, E. und Lindgren, B. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 563.
18. Kratzl, K. und Billek, G. *TAPPI* **40** (1957) 269.
19. Adler, E., Pepper, J. M. und Eriksoo, E. *Ind. Eng. Chem.* **49** (1957) 1391.
20. Ziegler, E. und Gartler, K. *Monatsh.* **79** (1948) 637; **80** (1949) 759.
21. Gierer, J. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1319.
22. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstidn.* **56** (1953) 287.
23. Aulin-Erdtman, G. und Hegbom, L. *Svensk Papperstidn.* **61** (1958) 187.
24. Goldschmid, O. *Anal. Chem.* **26** (1954) 1421.
25. Adler, E. *Privatmitteilung*.
26. Adler, E. und Marton, J. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 75.
27. Erdtman, H. *Research* **3** (1950) 63.

Eingegangen am 11. August 1958.