

Über die Wirkung einer Borhydridbehandlung auf die Sulfonierbarkeit von Ligninpräparaten

JOSEF GIERER und SIGURD SÖDERBERG

Schwedisches Holzforschungsinstitut, Holzchemische Abteilung, Stockholm, Schweden

Herrn Professor *Holger Erdtman* zum 60. Geburtstag gewidmet

Treatment of isolated lignins (Brauns' "native lignin" and Björkman-lignin) as well as of finely ground wood powder with borohydride results in a marked decrease of the amount of lignin, soluble under the conditions of acid sulfite cooking (pH 1.4, 135°C, 8 h, Table 1), whereas this treatment essentially has no effect on the sulfonation in neutral solution (pH 6, 135°C, 17 h, Table 2).

An attempt is made to interpret these results in the light of current views on the reactive groups of lignin. The possible role of carbonyl groups in the sulfonation process and in its inhibition by pretreatment with borohydride is discussed.

Die Überführung von Ligninen in wasserlösliche Lignosulfonsäuren wird heute allgemein so gedeutet, dass Sulfogruppen an bestimmte, den aromatischen Kernen benachbarte Kohlenstoffatome der Seitenketten (Benzylkohlenstoffatome) gebunden werden¹. Durch zahlreiche Versuche mit Modellsubstanzen vom Typus der *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxy-benzylalkohole und -benzyläther²⁻⁷ liess sich diese Auffassung wirkungsvoll stützen und der Einfluss der Acidität auf die Sulfonierung von Ligninen⁸⁻¹⁰ mit dem Vorkommen derartiger Strukturelemente erklären^{2,3,11}.

Die Ergebnisse einer vor kurzem durchgeführten Untersuchung über die Abspaltung von Sulfogruppen aus Lignosulfonsäuren machten jedoch wahrscheinlich, dass nur ein Teil (höchstens 2/3) dieser Gruppen in α - (= Benzyl-) Stellung gebunden ist¹². Die besondere Reaktionsfreudigkeit der Benzylstellung kann demnach nicht das volle Ausmass der Sulfonierungsreaktion des Lignins erklären und es muss nach weiteren funktionellen Gruppen in den Ligninmolekülen gesucht werden, um diesen komplexen Prozess strukturell befriedigend beschreiben zu können.

Von den bisher in Ligninen nachgewiesenen reaktionsfähigen Gruppen wurden auch Carbonylgruppen als mögliche Ursache der Sulfonierungsreaktion in Betracht gezogen¹³. Vor allem wurden leicht enolisierbare¹⁴, sowie als

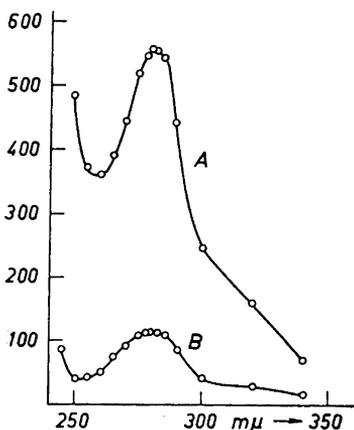


Abb. 1. Ultraviolett-Spektren der Lignosulfonsäuren, hergestellt durch saure Sulfonierung von

- A) Brauns' "native lignin"
 B) mit Borhydrid behandeltem Brauns' "native lignin".

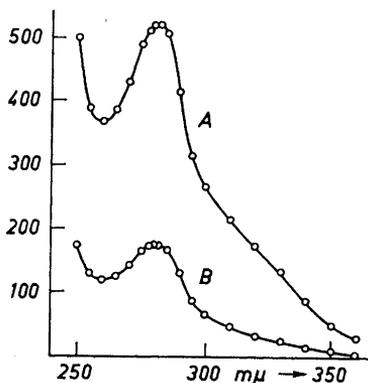


Abb. 2. Ultraviolett-Spektren der Lignosulfonsäuren, hergestellt durch saure Sulfonierung von

- A) Björkman-Lignin
 B) mit Borhydrid behandeltem Björkman-Lignin

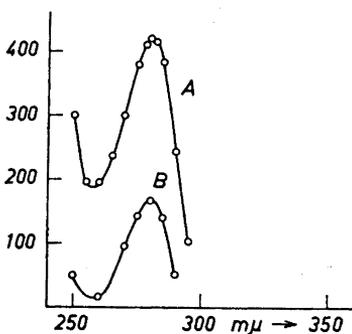


Abb. 3. Ultraviolett-Spektren der Lignosulfonsäuren, hergestellt durch saure Sulfonierung von

- A) Holzmehl, mit Äthanol-Benzol (1:1) extrahiert
 B) Holzmehl, mit Äthanol-Benzol extrahiert und mit Borhydrid behandelt

Acetale "maskierte" ^{10a} Carbonyle für diese Reaktion verantwortlich gemacht. Kürzlich wurde erneut die Möglichkeit erwogen, dass Carbonylgruppen sulfonierbare Strukturelemente darstellen ¹⁵. In der vorliegenden Arbeit sollte daher die Rolle der Carbonylgruppen bei der Sulfonierung des Lignins näher studiert werden. Dies wurde auf folgende Weise versucht:

Durch Behandlung mit Borhydrid wurden diese Gruppen in verschiedenen Ligninpräparaten entfernt und die resultierenden Lignine hierauf einer sauren oder einer neutralen und darauffolgenden sauren Sulfitkochung unterworfen. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden unbehandelten Ligninpräparate den gleichen Sulfonierungsbedingungen ausgesetzt. Die Wirkung der Borhydridbehandlungen auf die Sulfonierbarkeit liess sich durch Bestimmung des jeweils in Lösung gegangenen Anteiles und des entsprechenden Sulfonierungsrückstandes, sowie durch Analyse dieser beiden Fraktionen, ermitteln.

Es zeigte sich, dass die Borhydridbehandlung einen stark hemmenden Effekt auf die saure Sulfonierung der untersuchten Ligninpräparate ausübt. Die Abbildungen 1, 2 und 3 veranschaulichen diese Hemmung der sauren Sulfonierung für Brauns' "native lignin", für Björkman-Lignin und für das Protolignin in feingemahlenem, extrahiertem (Benzol-Äthanol 1:1) Fichtenholzmehl. Als grobes Mass für die Menge des jeweils in Lösung gegangenen Lignins dient die Höhe des Extinktionsmaximums bei $280\text{ m}\mu$ der gebildeten Lignosulfonsäurelösung. Aus den Abbildungen geht hervor, dass durch Borhydridbehandlung die Grösse des von saurer Sulfitlösung (pH 1,4) bei 135°C innerhalb von 8 Stunden gelösten Ligninanteiles bei Brauns' "native lignin" auf rund $1/5$, bei Björkman-Lignin auf rund $1/3$ und bei dem Protolignin des Holzes auf ungefähr die Hälfte herabgesetzt wird.

Um diese ausgeprägte Wirkung der Borhydridbehandlung auf die Sulfonierbarkeit durch saure Sulfitlösungen näher zu untersuchen, wurde in einem weiteren Versuch das oben beschriebene Verfahren mit einer grösseren Menge Björkman-Lignin unter Anwendung eines grösseren Borhydridüberschusses wiederholt. Zum Vergleich mit dem Borhydrid-behandeltem Präparat wurde die Sulfonierung sowohl mit nicht vorbehandeltem, als auch mit Natronlauge-vorbehandeltem Björkman-Lignin ausgeführt. Die gebildeten Lignosulfonsäuren wurden als Bariumsalze isoliert und, ebenso wie die Sulfonierungsrückstände, auf ihren Methoxyl- und Schwefelgehalt untersucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der bereits in den Abbildungen 1, 2 und 3 veranschaulichte, stark hemmende Effekt der Borhydridbehandlung auf die Sulfonierbarkeit von Ligninen in saurem Milieu geht aus der Tabelle 1 noch deutlicher hervor. Diese zeigt

Tabelle 1. Saure Sulfonierung von Björkman-Lignin, mit Natronlauge behandeltem Björkman-Lignin und mit Borhydrid behandeltem Björkman-Lignin aus Fichtenholz.

Ausgangsmaterial	OCH_3 %	Sulfonierungsrückstand			Sulfonsäure isoliert als Ba-Salz		
		Menge * in % der Ausg. Menge	OCH_3 %	S %	Menge * in % der Ausg. Menge	OCH_3 %	S %
Björkman-Lignin	15,30	6,1	14,84	2,52	92,8	11,92	5,78
Mit Natronlauge behandeltes Björkman-Lignin	15,31	0,0	—	—	95,3	12,75	4,87
Mit Borhydrid be- handeltes Björkman-Lignin	15,28	91,0	14,92	2,24	7,5	11,95	4,98

* umgerechnet auf nicht-sulfoniertes Material

Tabelle 2. Neutrale Sulfonierung von Björkman-Lignin und von mit Borhydrid behandeltem Björkman-Lignin aus Fichtenholz.

Ausgangsmaterial	Sulfonsäure isoliert als Ba-Salz				Bemerkung
	Menge * in % der Ausg. Menge	OCH ₃ %	S (%)		
			durch El. Ana- lyse	durch Tit. v. SO ₃ H	
Björkman-Lignin	90,5	9,07	6,17	6,15	Kein Sulfo- nierungs- rückstand
Mit Borhydrid behandeltes Björkman-Lignin	87,7	9,93	5,60	5,55	

* umgerechnet auf nicht-sulfoniertes Material

ausserdem, dass auch im Falle des mit Borhydrid vorbehandelten Björkman-Lignins eine gewisse Sulfonierung des Kochungsrückstandes ($S = 2.24$) eintritt und dass sich mit Natronlauge vorbehandeltes Björkman-Lignin als glatt sulfonierbar erweist.

Vollkommen verschieden verhält sich jedoch mit Borhydrid behandeltes Björkman-Lignin bei einer Kochung mit *neutraler* Sulfitlösung. Es wird in fast gleichem Ausmass wie unbehandeltes Björkman-Lignin sulfoniert und geht wie dieses vollständig in Lösung (Tabelle 2). Wie das Lignosulfonsäurepräparat, das durch Neutralsulfonierung aus unbehandeltem Björkman-Lignin zugänglich ist, bleibt auch das aus Borhydrid-behandeltem Björkman-Lignin bei nachfolgender Sulfitkochung in saurem Milieu in Lösung und nimmt weiteren Schwefel, hauptsächlich in Form von Sulfogruppen, auf (Tabelle 3). Die hemmende Wirkung einer Borhydridbehandlung auf die Sulfonierbarkeit von Björkman-Lignin durch saure Sulfitlösungen kann demnach durch eine der sauren Sulfonierung vorausgehende Sulfitkochung in neutralem Milieu beseitigt werden. Bereits eine Einwirkung einer neutralen Sulfitlösung bei

Tabelle 3. Saure Sulfonierung von neutral sulfoniertem Björkman-Lignin und von mit Borhydrid vorbehandeltem, neutral sulfoniertem Björkman-Lignin aus Fichtenholz.

Ausgangsmaterial	OCH ₃ %	S %	Sulfonsäure isoliert als Ba-Salz				Bemerkung
			Menge * in % der Ausg. Menge	OCH ₃ %	S %		
					durch El. Ana- lyse	durch Tit. v. SO ₃ H	
Neutral sulfoniertes Björkman-Lignin (freie Säure)	10,65	7,23	75,3	7,67	9,94	9,22	Kein Sulfo- nierungs- rück- stand
Neutral sulfoniertes, Borhydrid-vorbeh. Björkman-Lignin (freie Säure)	12,58	6,57	70,9	8,16	9,92	9,05	

* umgerechnet auf nicht-sulfoniertes Material

Zimmertemperatur auf mit Borhydrid vorbehandeltes Björkman-Lignin bewirkt, dass dieses bei nachfolgender saurer Sulfonierung zur Hälfte in Lösung geht (siehe Tabelle 4). Der gelöste Anteil ist — sehr überraschend — noch viel höher sulfoniert als das Produkt der sauren Sulfonierung von Borhydrid-behandeltem und mit neutraler Sulfitlösung bei 135° gekochtem Björkman-Lignin (vgl. Tabelle 4 mit Tabelle 3).

DISKUSSION

Die glatte Sulfonierbarkeit des mit Natronlauge vorbehandelten Björkman-Lignins (siehe Tabelle 1) zeigt, dass der hemmende Effekt der Borhydrid-behandlung auf die Sulfonierbarkeit in saurem Milieu nicht auf die Alkalinität der Borhydridlösung zurückgeführt werden kann (vgl. Ref.¹⁶), sondern vielmehr den reduzierenden Eigenschaften dieses Agens zuzuschreiben ist. Setzt man voraus, dass die Einwirkung von Borhydrid auf die erwähnten Ligninpräparate keine anderen Veränderungen als eine Reduktion von Carbonyl- zu entsprechenden Carbinolgruppen hervorruft, so können physikalische Faktoren, wie verminderte Löslichkeit und Quellbarkeit, als mögliche Ursachen für die herabgesetzte Sulfonierbarkeit in saurem Milieu ausgeschlossen werden. Eine Überführung von Carbonyl- in Carbinolgruppen sollte im Gegenteil die Löslichkeit bzw. Quellbarkeit in wässrigen Lösungen erhöhen.

Für die rein chemische Deutung der experimentellen Befunde ergeben sich dann folgende Möglichkeiten:

- 1) Carbonylgruppen sind für die saure, nicht aber für die neutrale, Sulfonierung von entscheidender Bedeutung und/oder
- 2) Die bei der Reduktion aus den Carbonylgruppen gebildeten Carbinolgruppen hemmen die saure, nicht aber die neutrale Sulfonierung.

Bei Annahme der letztgenannten Alternative lassen sich die Hemmung der Sulfonierungsreaktion des mit Borhydrid vorbehandelten Björkman-Lignins in saurem Milieu (siehe Tabelle 1) und der glatte Verlauf der Sulfonierungsreaktion in neutralem Milieu (siehe Tabelle 2) auf folgende Weise erklären:

Die bei der Borhydridbehandlung eines Ligninpräparates entstehenden reaktionsfähigen Carbinolgruppen gehen bei Einwirkung *saurer* Sulfitlösungen rascher Kondensationsreaktionen ein, als das betreffende Präparat sulfoniert wird. Der Gehalt des Sulfonierungsrückstandes an Sulfogruppen ($S = 2,24\%$, siehe Tabelle 1) wäre dann auf eine nachträgliche Sulfonierung des Kondensationsproduktes zurückzuführen. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass bereits ein viel niedrigerer Gehalt an Sulfogruppen ($S = 0,4\%$) ausreichen müsste, um das (nicht kondensierte) Präparat einer weiteren Sulfonierung in saurem Milieu zugänglich zu machen (vgl. saure Sulfonierung von bei Zimmertemperatur neutral sulfoniertem, mit Borhydrid vorbehandeltem Björkman-Lignin, Tabelle 4).

In *neutralem* Milieu hingegen ist die Geschwindigkeit der Sulfonierung grösser als die der störenden Kondensationsreaktionen. Sowohl Björkman-Lignin, als auch das mit Borhydrid vorbehandelte Präparat (vgl. Ref.¹⁷), liefern bei neutraler Sulfonierung in guter Ausbeute Sulfonsäuren mit etwas höheren Schwefelgehalten als bei saurer Sulfonierung (vgl. Tabelle 2 mit Tabelle 1). Bei nachfolgender saurer Sulfonierung dieser Sulfonsäuren nehmen sie eine beträchtliche Menge weiterer Sulfogruppen auf (vgl. Tabelle 3 mit

Tabelle 4. Saure Sulfonierung von mit neutraler Sulfitlösung bei Zimmertemperatur sulfoniertem Björkman-Lignin und von mit Borhydrid vorbehandeltem, mit neutraler Sulfitlösung bei Zimmertemperatur sulfoniertem Björkman-Lignin.

Ausgangsmaterial	Sulfonierungs-rückstand				Sulfonsäure, isoliert als Ba.-Salz						
	OCH ₃ %	S %	Menge* in % der Ausg. Menge	OCH ₃ %	S %	Menge* in % der Ausg. Menge	S %				
				freie Säure Ba.-Salz	freie Säure Ba.-Salz		durch Elementaranalyse	durch Titration v. SO ₃ H			
Bei Zimmertemperatur neutral sulfoniertes Björkman-Lignin	14,52	1,34	0,0	—	—	81,0	7,21	10,07	11,75	14,27	12,64
Mit Borhydrid vorbehandeltes, bei Zimmertemperatur neutral sulfoniertes Björkman-Lignin	15,10	0,40	42,7	14,31	3,72	46,1	5,66	8,66	15,00	20,45	15,13

* umgerechnet auf nicht-sulfoniertes Material

Tabelle 2), sodass die Produkte dieser "Zweistufensulfonierung" schliesslich einen fast doppelt so hohen Schwefelgehalt wie die nach blosser saurer sulfonierung aufweisen (vgl. Tabelle 3 mit Tabelle 1). Auch diese Befunde können

am besten so erklärt werden, dass bei Neutralsulfonierung die Sulfonierungsreaktion rascher verläuft als die Kondensationsreaktionen, sodass die resultierenden Sulfonsäuren einer weiteren Sulfonierung durch saure Sulfitlösungen zugänglich bleiben.

Es erhebt sich sodann die Frage nach den reaktionsfähigen Carbinolgruppen, welche in Ligninen durch Borhydridbehandlung aus entsprechenden Carbonylgruppen gebildet werden und welche unter den Bedingungen einer sauren Sulfonierung zu Kondensationsreaktionen Anlass geben. Ihre genauere Charakterisierung setzt natürlich die Lokalisierung der verschiedenen im Lignin vorhandenen Carbonylgruppen voraus.

Die Menge der Carbonylgruppen in schonend isolierten Ligninpräparaten (Brauns' "native lignin" und Björkman-Lignin) wurde mit Hilfe der Hydroxylamin-Methode zu 0,12¹⁸, bzw. zu 0,19^{19,20} per Methoxyl bestimmt. Eine andere Methode, die auf der Reduktion der Carbonylgruppen durch Borhydrid mit nachfolgender volumetrischer Bestimmung des aus dem überschüssigen Borhydrid durch Säure freigesetzten Wasserstoffs beruht²¹, ergab ungefähr doppelt so hohe Werte²⁰. Diese Diskrepanz wurde dadurch erklärt dass bei der Bestimmung mit Hilfe der Borhydrid-Methode eine durch Schwermetallspuren verursachte, katalytische Oxydation des in der Apparatur befindlichen Wasserstoffs eintreten kann, wodurch zu hohe Carbonylwerte vorgetäuscht werden²².

Durch Anwendung spektrophotometrischer Methoden konnten vor kurzem 0,1 Carbonylgruppen per Methoxyl (CO/OCH₃) in zu den aromatischen Kernen konjugierter Stellung lokalisiert werden²³. Hiervon entfallen 0,01 CO/OCH₃ auf α -Carbonyle in Einheiten mit freier phenolischer Hydroxylgruppe und 0,05—0,06 CO/OCH₃ auf α -Carbonyle in Einheiten mit verätherter phenolischer Hydroxylgruppe in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe. Von dem Rest (0,03—0,04 CO/OCH₃) gehören 0,01 CO/OCH₃ Coniferylaldehydgruppen mit freiem phenolischem Hydroxyl und 0,02—0,03 CO/OCH₃ Coniferylaldehydgruppen mit veräthertem phenolischem Hydroxyl an.

Es kann angenommen werden, dass ein Teil dieser "konjugierten Carbonyle", v.a. solche in Einheiten mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, bei der Reduktion mit Borhydrid Carbinolgruppen (Benzyl- bzw. Zimtalkoholgruppen) liefern, die kondensationsfähig sind. Solche kondensationsfähige Gruppen kommen bekanntlich auch in unbehandelten, unter milden Bedingungen isolierten Ligninpräparaten in geringer Menge vor²⁴⁻²⁶. Möglicherweise sind sie für die Tatsache verantwortlich, dass bei saurer Sulfonierung von Björkman-Lignin ein geringer Rückstand verbleibt (siehe Tabelle 1) und dass ausserdem ein etwas niedrigerer Sulfonierungsgrad als bei neutraler Sulfonierung erreicht wird (vgl. Tabelle 1 mit Tabelle 2). Durch Borhydrid-Reduktion würde demnach die Anzahl der kondensierbaren Gruppen soweit erhöht, dass die Sulfonierbarkeit in saurem Milieu fast vollkommen aufgehoben wird. Ob jedoch die oben erwähnten "konjugierten Carbonyle" zur Erklärung des ausgeprägten Effektes der Borhydridbehandlung auf die saure Sulfonierung ausreichen oder ob noch andere, bisher unbekannte Strukturelemente hierfür verantwortlich sind, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Die andere Möglichkeit zur Erklärung der experimentellen Befunde liegt in der Annahme, dass die in nativen Ligninen vorhandenen Carbonylgruppen

von entscheidender Bedeutung für die Sulfonierung in saurem, nicht aber in neutralem, Milieu sind. Diese Alternative lässt sich strukturmässig nur schwer deuten. Vielleicht ist jedoch die Rolle der Carbonylgruppen so zu verstehen, dass sie durch direkte Teilnahme an der Sulfonierungsreaktion und/oder durch Aktivierung anderer funktioneller Gruppen eine gewisse, sehr rasch verlaufende Anfangssulfonierung ermöglichen¹⁵, wodurch das betreffende Präparat genügend gelöst oder gequollen wird, um weiterer Sulfonierung zugänglich zu sein. Durch Entfernung der Carbonylgruppen wird diese wichtige Initialphase der Sulfonierung so stark gehemmt, dass saure Sulfitlösungen, nicht aber neutrale, das Lignin rasch kondensieren und erst nachträglich sulfonieren.

Diese Hemmung der einleitenden Sulfonierungsphase zeigt sich vielleicht am deutlichsten im unterschiedlichen Verhalten des unbehandelten und des mit Borhydrid vorbehandelten Björkman-Lignins gegenüber einer neutralen Sulfitlösung bei Zimmertemperatur. Das mit Borhydrid vorbehandelte Präparat wird nämlich im Vergleich zum unbehandelten unter diesen Bedingungen nur zu weniger als einem Drittel sulfoniert ($S = 0,40\%$ im Vergleich zu $S = 1,34\%$, siehe Tabelle 4) und das resultierende Produkt ist im Gegensatz zu dem aus unbehandeltem Björkman-Lignin in Wasser fast unlöslich (siehe exp. Teil).

Eine Entscheidung zwischen den beiden auf S. 633 erwähnten Deutungsmöglichkeiten lässt sich wohl nur durch Untersuchung der Sulfonierung von Ligninpräparaten treffen, in denen die Carbonylgruppen ohne Bildung kondensierbarer Gruppen entfernt wurden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Borhydridbehandlung der Ligninpräparate. Je 720 mg aus Fichtenholzmehl gewonnenes Brauns' "native lignin"¹⁴ ($\text{OCH}_3 = 14,7\%$) und Björkman-Lignin²⁷ ($\text{OCH}_3 = 15,30\%$) wurden mit einer Lösung von 720 mg Natriumborhydrid in 100 ml 80 %igem Äthanol versetzt ($\text{pH} = 11,9$) und 24 Stunden unter Umrührung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf wurde der Borhydridüberschuss durch Zusatz von Essigsäure zerstört. Die Reaktionsansätze ergaben nach Einengen auf kleines Volumen und Dialyse gegen fließendes Leitungswasser sehr helle Niederschläge, die abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und durch Umlösen aus 90 %iger Essigsäure — Wasser gereinigt wurden. Nach Trocknen im Vakuum über Ätznatron wurden 520 mg Borhydrid-behandeltes Brauns' "native lignin" ($\text{OCH}_3 = 14,7\%$), bzw. 553 mg Borhydrid-behandeltes Björkman-Lignin ($\text{OCH}_3 = 15,28\%$) erhalten. Beide Präparate gaben erst nach längerem Stehen eine schwache Rotviolett-Färbung mit Phloroglucin — Salzsäure.

Die Borhydridbehandlung von Björkman-Lignin wurde hierauf mit einer grösseren Menge (10 g) unter Anwendung eines starken Borhydridüberschusses (30 g) wiederholt.

Borhydridbehandlung des Fichtenholzmehls. 5 g mit Äthanol — Benzol (1:1) extrahiertes Fichtenholzmehl ($\text{OCH}_3 = 4,7\%$) wurden mit 1,5 g Natriumborhydrid in 100 ml 80 %igem Äthanol versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das fast weisse Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,7 g, der Methoxygehalt 4,7 %.

Alkalibehandlung des Björkman-Lignins. 500 mg Björkman-Lignin ($\text{OCH}_3 = 15,30\%$) wurden in 50 ml 0,01 N äthanolischer Natronlauge (80 %iges Äthanol) gelöst ($\text{pH} = 12,5$) und 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf wurde mit Essigsäure neutralisiert und das Lignin, wie bei den mit Borhydrid behandelten Präparaten beschrieben, wiederisoliert. Es wurden 357 mg Alkali-behandeltes Björkman-Lignin vom Methoxygehalt 15,31 % zurückerhalten.

Saure Sulfonierung der unbehandelten und der mit Borhydrid behandelten Ligninpräparate. Je 200 mg Ligninpräparat wurden in kleinen Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit 10 ml saurer Sulfitlösung (5 % Ges. SO_2 , $\text{pH} = 1,4$) versetzt und unter Rotation in einem Ölbad 8 Stunden auf 135°C gehalten. Nach Abkühlen wurde, wenn erforderlich,

von Ungelöstem abfiltriert, einige Male mit Wasser gewaschen und die Rückstände im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Während die unbehandelten Ligninpräparate unter diesen Sulfonierungsbedingungen nahezu restlos in lösliche Lignosulfonsäuren übergeführt wurden (vgl. Ref.¹³⁻¹⁵), ergab mit Borhydrid behandeltes Brauns' "native lignin" einen unlöslichen Rückstand von 161 mg und entsprechend behandeltes Björkman-Lignin einen solchen von 131 mg.

Die Lösungen der gebildeten Lignosulfonsäuren wurden mit den zugehörigen Waschflüssigkeiten vereinigt, durch einen Stickstoffstrom von SO_2 befreit und hierauf auf kleines Volumen eingengt. Nach erneutem Durchleiten von Stickstoff wurde jeweils auf 50 ml aufgefüllt und von diesen Lösungen mit Wasser Verdünnungen 1:100 hergestellt. Die Ultraviolett-Spektren dieser Verdünnungen gemessen gegen Wasser sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Die Höhe des bei 280 $m\mu$ liegenden Extinktionsmaximums entspricht ungefähr der Differenz Ausgangslignin (200 mg) minus Sulfonierungsrückstand.

Die vergleichende saure Sulfonierung von unbehandeltem und von mit Borhydrid behandeltem Björkman-Lignin wurde mit grösseren Substanzmengen (je 3 g) unter Einhaltung der unten beschriebenen Arbeitsweise wiederholt. Ausserdem wurde das mit Natronlauge behandelte Björkman-Lignin (siehe oben) den gleichen Sulfonierungsbedingungen unterworfen. Vor der Sulfonierung wurden die 3 Ligninpräparate zwecks Feinverteilung aus 90 %iger Essigsäure-Wasser umgefällt¹⁵, mit Wasser sorgfältig gewaschen und ohne Trocknung in der Sulfonierungslösung (1,4 % NaOH, 4,54 % SO_2 , pH 1,4) suspendiert. Die Reaktionstemperatur betrug 135°C, die Reaktionszeit 5 Stunden (Aufheizperiode 1,5 Stunden).

Die Sulfonierungsrückstände wurden abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und auf OCH₃ und S analysiert (siehe Tabelle 1).

Die Sulfonierungslösungen wurden durch Kationenaustausch (IR-120) von den Natriumjonen befreit, mit Stickstoff gesättigt und hierauf im Wasserstrahlvakuum auf kleines Volumen eingengt. Das Verdünnen und Einengen wurde sofort wiederholt, bis das Destillat neutral reagierte. Die konzentrierten Lösungen der freien Lignosulfonsäuren wurden hierauf mit einem Überschuss an Bariumkarbonat neutralisiert, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Nach Lösen in wenig Wasser, erneuter Filtration und Einengen zur Trockne wurden die Rückstände gewogen und auf OCH₃ und S analysiert (siehe Tabelle 1).

Saure Sulfonierung des unbehandelten und des mit Borhydrid behandelten Fichtenholzmehls. Je 1 g der beiden Holzmehlpräparate wurde in einem Autoklaven mit 15 ml saurer Sulfitlösung (siehe oben) versetzt und, wie bei den isolierten Ligninpräparaten beschrieben, behandelt. Nicht mit Borhydrid behandeltes Holzmehl gab hierbei einen Sulfonierungsrückstand von 633 mg, mit Borhydrid behandeltes einen solchen von 777 mg. Die Ultraviolett-Spektren der beiden zugehörigen Lignosulfonsäurelösungen (Verdünnungen wie bei den Lignosulfonsäuren aus isolierten Ligninpräparaten angegeben) zeigt Abb. 3.

Neutrale Sulfonierung des unbehandelten und des mit Borhydrid behandelten Björkman-Lignins. Je 3 g der beiden Ligninpräparate wurden aus 90 %iger Essigsäure-Wasser umgefällt¹⁵, mit Wasser und darnach mit neutraler Sulfitlösung (0,31 Mole $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ + 0,31 Mole $Na_2S_2O_5$, pH 6,0) gewaschen, die fein verteilten Fällungen in je 260 ml neutraler Sulfitlösung suspendiert und in Autoklaven übergeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 135°C, die Reaktionszeit 17 Stunden (Aufheizperiode 1,5 Stunden).

In beiden Fällen ging das gesamte Lignin in Lösung. Die Lösungen wurden durch Einleiten mit Stickstoff gesättigt und durch Ionenaustausch (Dowex 50W-X8) von Natriumjonen befreit. Durch neuerliches Sättigen mit Stickstoff liess sich weiteres SO_2 entfernen, worauf die Lösungen mit überschüssigem Bariumkarbonat neutralisiert und die Bariumsalze, wie bei der sauren Sulfonierung von Björkman-Lignin (siehe oben) beschrieben, isoliert wurden. Die Analysenwerte der beiden Bariumsalze sind in Tabelle 2 zusammengestellt. (Die Schwefelwerte wurden sowohl durch Elementaranalyse, als auch durch potentiometrische Titration der freien Sulfogruppen nach Ionenaustausch ermittelt).

Ungefähr 1/3 der beiden Bariumsalze wurde durch Kationenaustausch (Dowex 50W-X8) in die freien Säuren übergeführt. Diese konnten durch Gefriertrocknung in Form gelbbrauner Pulver erhalten werden. Ihre weitere Sulfonierung in saurem Milieu wird im Folgenden beschrieben.

Saure Sulfonierung von neutral sulfoniertem Björkman-Lignin und von mit Borhydrid vorbehandeltem, neutral sulfoniertem Björkman-Lignin. Je 900 mg der beiden freien Sulfonsäuren (siehe oben) wurden in saurer Sulfitlösung gelöst und den gleichen Sulfonierungsbedingungen, wie bei der sauren Sulfonierung von Björkman-Lignin (siehe S. 000) angegeben, ausgesetzt. Hierbei verblieben beide Präparate in Lösung. Die Isolierung der beiden resultierenden Lignosulfonsäuren als Bariumsalze erfolgte wie bei der sauren Sulfonierung des Björkman-Lignins (siehe oben) beschrieben. Ihre Ausbeuten und Analysenwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Neutrale Sulfonierung bei Zimmertemperatur von unbehandeltem und von mit Borhydrid vorbehandeltem Björkman-Lignin. Je 2,0 g der beiden Ligninpräparate wurden in 170 ml neutraler Sulfitlösung (siehe oben) fein verteilt und die Suspensionen unter Umrührung bei Zimmertemperatur 17 Stunden aufbewahrt. Hernach konnten die beiden Präparate weder durch Filtrieren noch durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Die kolloiden Suspensionen wurden daher gegen dest. Wasser dialysiert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Ein Versuch, die beiden Präparate durch Umfällen aus 90 %iger Essigsäure-Wasser zu reinigen, misslang. Das Produkt aus nicht-vorbehandeltem Björkman-Lignin blieb hierbei vollkommen in Lösung und das aus Borhydrid-vorbehandeltem Björkman-Lignin ergab lediglich eine milchige Suspension. Auch durch nachfolgende Dialyse (Entfernung der Essigsäure) konnten keine filtrier- oder zentrifugierbare Fällungen erhalten werden. Die beiden Ansätze wurden im Vakuum zur Trockne eingengt und über P_2O_5 aufbewahrt. Das nicht vorbehandelte Björkman-Lignin ergab 1,48 g, das mit Borhydrid vorbehandelte 1,67 g Sulfonierungsprodukt. Die Analysenwerte dieser Produkte sind in Tabelle 4 enthalten. Das Sulfonierungsprodukt aus Björkman-Lignin ging beim Versetzen mit etwas Wasser zu einem beträchtlichen Teil kolloid in Lösung, das Produkt aus mit Borhydrid vorbehandeltem Björkman-Lignin, hingegen, blieb fast vollkommen ungelöst.

Saure Sulfonierung des bei Zimmertemperatur neutral sulfonierten Björkman-Lignins und des mit Borhydrid vorbehandelten, bei Zimmertemperatur neutral sulfonierten Björkman-Lignins. Je 1,0 g der beiden bei Zimmertemperatur neutral sulfonierten Ligninpräparate wurde in 90 ml saurer Sulfitlösung suspendiert und den Bedingungen einer sauren Sulfonierung (siehe oben) unterworfen. Das neutral sulfonierte Björkman-Lignin ging hierbei vollkommen, das mit Borhydrid vorbehandelte, neutral sulfonierte Björkman-Lignin zu etwas mehr als der Hälfte in Lösung. Die beiden Lignosulfonsäuren wurden, wie üblich, als Bariumsalze isoliert und ein Teil durch Ionenaustausch in Freiheit gesetzt. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der Ausbeuten an beiden Bariumsalzen und an ungelöstem Rückstand, sowie der zugehörigen Schwefel- und Methoxylwerte der Bariumsalze und der freien Lignosulfonsäuren.

LITERATUR

1. Übersicht über die Sulfonierung der verschiedenen Strukturelemente, siehe Brauns, F. E. und Brauns, D. A. *The Chemistry of Lignin*, Academic Press, New York and London 1960, S. 373.
2. Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 78.
3. Adler, E. und Lindgren, B. O. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 563.
4. Adler, E., Lindgren, B. O. und Saedén, U. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 245.
5. Adler, E. und Yllner, S. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 238.
6. Adler, E. und Yllner, S. *Svensk Papperstidn.* **57** (1954) 78.
7. Adler, E. und Yllner, S. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 570.
8. Hägglund, E. und Johnson, T. *Pappers- och Trävarutidn. Finland* **16** (1934) 282.
9. Erdtman, H. *Svensk Papperstidn.* **43** (1940) 255.
10. Erdtman, H. *Cellulosechemie* **18** (1940) 83.
- 10a. Erdtman, H. in L. E. Wise und E. C. Jahn, *Wood Chemistry*, Reinhold Publ. Corp. 1952, Bd. 2, S. 999.
11. Adler, E. und Gierer, J. in E. Treiber, *Chemie der Pflanzenzellwand*, Springer Verlag, Heidelberg 1957, S. 464.
12. Gierer, J., Alfredsson, B. und Söderberg, S. *Svensk Papperstidn.* **63** (1960) 201.
13. Brauns, F. E. *Paper Trade J.* **111** (1940) No. 14, 37.
14. Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2120.
15. Björkman, A. und Persson, B. *Svensk Papperstidn.* **60** (1957) 285.

16. Hägglund, E. *Cellulosechem.* **9** (1928) 38., Freudenberg, K., Zocher, H. und Dürr, W. *Ber.* **62** (1929) 1814.
17. Hägglund, E. und Richtzenhain, H. *TAPPI* **35** (1952) 281.
18. Adler, E. und Gierer, J. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 84.
19. siehe Ref.¹¹, S. 446.
20. Gierer, J. und Söderberg, S. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 127.
21. Lindberg, B. und Missiorny, A. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 13; Lindberg, B. und Theander, O. *Svensk Papperstidn.* **57** (1954) 83.
22. Marton, J., Adler, E. und Persson, K. I. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 384.
23. Adler, E. und Marton, J. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 75.
24. Gierer, J. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1319; *Chem. Ber.* **80** (1956) 257.
25. Björkman, A. und Persson, B. *Svensk Papperstidn.* **60** (1957) 158.
26. Lindgren, B. O. und Mikawa, H. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 826.
27. Björkman, A. *Nature* **174** (1954) 1057; *Svensk Papperstidn.* **59** (1956) 477.

Eingegangen am 29. September 1961.