

172. Walther Schrauth und Kurt Quasebarth:
Über die Kondensation cyclischer Hexene mit Phenol.
(Ein Beitrag zur chemischen Struktur des Lignins.)

(Eingegangen am 4. April 1924.)

Unlängst hat der eine von uns an Hand formulierter Vorstellungen die genetischen Zusammenhänge entwickelt, die zwischen den Hexosen, als den ersten Assimilationsprodukten der Pflanze, und der Kohle, als ihrem letzten hochmolekularen Umwandlungsprodukt, bestehen¹⁾. Als Zwischenstufe in diesem großen Umwandlungsprozeß sieht er die Bildung eines Kondensationsproduktes vor, das, in Form der Hauptbestandteile des Lignins teilweise schon in der Pflanze selbst vorgebildet, sowohl den Charakter eines Furan-Derivates wie denjenigen einer ungesättigt-hydroaromatischen Verbindung besitzt, und dessen Einzelbausteine das Kohlenstoffgerüst eines 9.10-Benzophenanthrens aufweisen.

Seine Anschauungen sind bisher zwar nirgends auf Widerspruch gestoßen, haben aber von anderer Seite auch noch keinerlei Bestätigung gefunden, vielleicht weil sie, teilweise übersehen²⁾, teilweise mißverstanden und ihrem vollen Umfange nach nicht erkannt wurden³⁾. Jedenfalls nimmt die Mehrheit der auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher auch noch heute an, daß den wesentlichsten Teilen der Lignin-Bestandteile aromatische Struktur zukomme⁴⁾, während ein anderer Teil auf eine rein aliphatische Natur des Lignins schließen zu müssen glaubt⁵⁾.

Nachdem nun der eine von uns bereits gezeigt hat, daß das von Willstätter und Kalb⁶⁾ bei der Reduktion des Lignins mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure erhaltene Gemisch polycyclischer hydrierter Ringgebilde in seiner Hauptfraktion eine sehr weitgehende Ähnlichkeit mit dem von ihm gemeinsam mit Görig dargestellten Perhydro-9.10-benzophenanthren besitzt⁷⁾, so daß das Bestehen einer chemischen Verwandtschaft zwischen diesem Kohlenwasserstoff und dem Lignin selbst kaum noch zu bestreiten ist, ergibt es sich als weitere Notwendigkeit, zunächst einmal für den ungesättigt-alicyclischen Charakter des Lignins weitere Beweise zu erbringen, da ja die bei dem Reduktionsverfahren von Willstätter und Kalb obwaltenden Vorgänge, wie neuerdings auch Fischer und Tropsch⁸⁾ mit Recht hervorheben, an sich keine Rückschlüsse auf die eigentliche Struktur des Lignins selbst zulassen.

Nun ist vor etwa 20 Jahren durch Bühler⁹⁾ ein Verfahren bekannt geworden, nach welchem man das im Holze vorgebildete Lignin unter Hinterlassung einer nahezu lignin-freien Cellulose durch Erhitzen des Holzes mit Phenol zur Lösung bringen kann, und Kalb und Schoeller¹⁰⁾ haben unlängst gezeigt, daß sich die Sicherheit des Ver-

¹⁾ Z. Ang. 36, 149 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

²⁾ Pictet und Gaulis, Helv. 6, 627 [1923]; Karrer und Broving-Wiger, Helv. 6, 817 [1923].

³⁾ Fischer und Tropsch, B. 56, 2418 [1923].

⁴⁾ Fischer und Mitarbeiter, vergl. Gesammelte Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle.

⁵⁾ Willstätter und Kalb, B. 55, 2637 [1922]. ⁶⁾ l. c.

⁷⁾ B. 56, 1904 [1923]; Z. Ang. 36, 571 [1923]. ⁸⁾ B. 56, 2418 [1923].

⁹⁾ D. R. P. 94 467. Ch. I. 1903, 138. ¹⁰⁾ Cellulose-Chemie 4, 37 [1923].

fahrens und seine Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend steigern lassen, wenn man die Einwirkung des Phenols auf das Holz in Gegenwart einer ganz geringen, anscheinend katalytisch wirksamen Menge von Mineralsäure stattfinden läßt. »Erhitzt man beispielsweise Willstättersches Salzsäure-Lignin im Reagensglas mit Phenol und einigen Tropfen konz. Salz- oder Schwefelsäure, so löst es sich fast augenblicklich zu einer klaren braunen Flüssigkeit auf.«

Obwohl nun dieser Phenol-Aufschluß technische Bedeutung kaum besitzen dürfte, so bleibt er doch theoretisch interessant, weil sich in ihm ein ganz spezifisches Verhalten des »Lignin-Moleküls« offenbart, das, wie aus dem Folgenden hervorgeht, gewisse Schlußfolgerungen über die chemische Konstitution desselben ermöglicht.

Wie bereits Jonas¹¹⁾ ausgeführt hat, ist der Auflösungsprozeß des Lignins bei der Büblerschen Reaktion als ein Vorgang zu betrachten, bei dem, vielleicht unter teilweiser Spaltung des Gesamtkomplexes, die Oxyphenylgruppe mit dem Lignin-Molekül in Reaktion tritt. Unter dem Einfluß des Phenols entstehen deshalb höher molekulare Kondensationsprodukte, die in Alkali löslich, gemeinlich als »Phenol-Lignine« bezeichnet werden.

Nach Koenigs¹²⁾ lassen sich nun ungesättigte Kohlenwasserstoffe, und zwar vornehmlich Amylen und Styrol, unter dem Einfluß von Schwefelsäure-Eisessig mit Phenol derart kondensieren, daß durch Absättigung der vorhandenen Doppelbindung ein in der *p*-Stellung zur Phenolgruppe substituiertes Phenol-Derivat entsteht. Es fragt sich deshalb, ob nicht auch ungesättigte alicyclische Verbindungen vom Typus des Tetrahydro-benzols, wie sie nach den Vorstellungen des einen von uns als Einzelkomplexe in dem Lignin-Molekül anzunehmen sind, zu einer analogen Reaktion befähigt seien, und darüber hinaus unter Bedingungen, wie sie beim Phenol-Aufschluß des Holzes gegeben sind, die Bildung von Kondensationsprodukten der genannten Art ermöglichen. Mehrfache Versuche, das Cyclohexen selbst ohne Katalysatoren mit Phenol zu kondensieren, schlugen allerdings fehl; aber es gelang doch endlich, wenn auch noch in unbefriedigender Ausbeute (ca. 17%) nach der Kondensationsmethode von Koenigs ein *p*-Cyclohexyl-phenol zu erhalten, das mit dem von Schrauth und Görig¹³⁾ bereits beschriebenen (Schmp. 130°) identisch war, während unter den Bedingungen des Phenol-Aufschlusses nach Kalb und Schoeller in der Hauptsache der Cyclohexyl-phenoläther (Sdp.₁₀ 126—127°) entstand.

Obwohl es somit zunächst den Anschein hatte, als ob die für diese Untersuchungen maßgeblichen Voraussetzungen irrig gewesen seien, so änderte sich jedoch überraschender Weise das Gesamtbild, als für die Kondensation mit Phenol die Homologen und Substitutionsprodukte des Cyclohexens in Anwendung kamen. Die drei Methyl-cyclohexene ergaben nämlich bei der Eisessig-Schwefelsäure-Kondensation bereits in einer Ausbeute von 50—55% das beachtlicher Weise in allen drei Fällen völlig gleiche Methylcyclohexyl-phenol vom Schmp. 112,5° und ließen dasselbe Kondensationsprodukt auch schon unter dem katalytischen Einfluß einer geringen Menge Salzsäure, allerdings neben noch reichlichen Äthern, in einer Ausbeute von etwa 20% entstehen. Das 1,3-Dimethyl-

¹¹⁾ Z. Ang. 34, 289 [1921].

¹²⁾ B. 23, 3144 [1890], 24, 179, 3889 [1891].

¹³⁾ B. 56, 1904 [1923].

Δ^5 -cyclohexen aber ergab nach dieser letztgenannten katalytischen Methode bereits in einer Ausbeute von über 60% das erwartete phenol-artige Kondensationsprodukt, das von krystallinischer Struktur (Schmp. 68—73°), restlos in verd. Natronlauge löslich und nunmehr völlig frei von ätherartigen Bestandteilen war, während ein Kondensationsversuch mit Schwefelsäure-Eisessig lediglich zu stark verharzten Produkten führte, aus denen sich durch Destillation ein einheitliches Kondensationsprodukt nicht mehr gewinnen ließ. Auch andere mehrfach substituierte Derivate des Cyclohexens, wie das Oktahydro-naphthalin und eine Reihe von Terpenen, wie beispielsweise das Pinen und das Limonen, ergaben unter den von Kalb und Schoeller für den Phenol-Aufschluß des Holzes empfohlenen Bedingungen in fortgesetzt steigenden Ausbeuten (bis zu 86% d. Th.) analoge in Alkali lösliche Phenol-Kondensate, die in den beiden letztgenannten Fällen ihres harz-artigen Charakters wegen allerdings nicht mehr ganz analysenrein isoliert werden konnten.

Die oben erwähnte Fähigkeit des Lignins, bei Gegenwart geringer Mengen Mineralsäure mit Phenol in Lösung zu gehen, findet sich also in ähnlicher Weise auch bei den Derivaten des Cyclohexens wieder und ist im besonderen eine spezifische Eigenschaft des durch Seitenketten oder andere Ringgebilde weitgehend belasteten Tetrahydrobenzol-Ringes. Die in den früheren, oben zitierten Abhandlungen für das Lignin bzw. die Kohle vorgeschlagenen ungesättigt-hydroaromatischen Formelbilder finden deshalb auch in diesen Ausführungen eine neue Stütze, während die Anschauungen über eine aromatische oder rein aliphatische Struktur des Lignins in wachsendem Maße an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Phenol mit Cyclohexen.

25 g Phenol wurden in 20 g Cyclohexen gelöst und unter Kühlung und gleichzeitigem Rühren allmählich mit 10 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Eisessig versetzt. Die dunkel gefärbte Masse wurde nunmehr 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mehrmals mit Wasser, und zuletzt mit verd. Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Nach Abtrennung des Vorlaufes (Cyclohexylacetat) wurden bei 10 mm Druck zwischen 170° und 180° 7 g eines dickflüssigen Öles aufgefangen, das krystallinisch erstarrte und, aus Hexahydro-toluol umkrystallisiert, als *p*-Cyclohexyl-phenol (Schmp. 130°) erkannt wurde. Ausbeute 17% d. Th.

Bei der Kondensation des Cyclohexens mit Phenol bei Gegenwart von konz. Salzsäure wurde das gleiche Kondensationsprodukt trotz 5-stdg. Erwärmens lediglich in einer Ausbeute von 5% d. Th. erhalten. Neben dem *p*-Cyclohexyl-phenol entstand hier jedoch in einer Ausbeute von 7.5% d. Th. der Phenyl-cyclohexyl-äther als leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.₁₀ 125—127°.

0.1486 g Sbst.: 0.4447 g CO₂, 0.1234 g H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.76, H 9.15. Gef. C 81.64, H 9.29.

Kondensation von Phenol mit Methyl-cyclohexenen.

15 g Phenol wurden in 15 g Δ^1 -Methyl-cyclohexen (dargestellt aus 2-Methyl-cyclohexanol-1) gelöst und mit 8 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Eisessig 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelrote Masse wurde darauf in der vorbeschriebenen

Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation unter 17 mm Druck wurde zwischen 170° und 200° eine Hauptfraktion aufgefangen, welche krystallinisch erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Hexahydro-toluol den Schmp. 112.5° zeigte. Die Ausbeute betrug 15 g (= 55 % d. Th.).

0.1300 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.05, H 9.54. Gef. C 81.76, H 9.89.

Das Kondensationsprodukt, *p*-Methylcyclohexyl-phenol, ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, und bildet, aus Hexahydro-toluol oder Petroläther umkrystallisiert, haarfeine, verfilzte Nadelchen, die in verd. Natronlauge in der Wärme leicht löslich sind. Das Na-Salz bildet glänzende Blättchen. Eisenchlorid gibt keine Farbreaktion.

Zwecks Kondensation der Komponenten unter den Bedingungen des Holz-Aufschlusses wurden 20 g Δ¹-Methyl-cyclohexen mit 30 g Phenol und 7.5 g konz. Salzsäure 15 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Alsdann wurde das nicht in Reaktion getretene Phenol abdestilliert und das erhaltene Kondensationsprodukt wie beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 13 g (32 % d. Th.), enthielt jedoch noch reichliche Mengen (30 %) des entsprechenden Phenyl-methylcyclohexyl-äthers, der als ein angenehm riechendes Öl bei 8.5 mm Druck zwischen 129 und 130° siedet und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. $d_4^{20} = 0.9857$.

0.1526 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.1303 g H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.05, H 9.54. Gef. C 81.90, H 9.55.

Auffallenderweise wird das oben beschriebene Methylcyclohexyl-phenol vom Schmp. 112.5° in ähnlich großer Ausbeute auch erhalten, wenn man für die Kondensation mit Phenol an Stelle des Δ¹-Methyl-cyclohexens die aus 3-Methyl-cyclohexanol-1, 4-Methyl-cyclohexanol-1 oder 1-Methyl-cyclohexanol-1 darstellbaren Methyl-cyclohexene verwendet, eine Tatsache, die für die Beurteilung auch der räumlichen Anordnung des Cyclohexen- bzw. Cyclohexan-Ringes¹⁴⁾ nicht ohne Bedeutung sein dürfte und die späterhin noch Gegenstand einer besonderen Abhandlung sein wird.

Kondensation von Phenol mit 1.3-Dimethyl-Δ⁶-cyclohexen.

Das 1.3-Dimethyl-Δ⁶-cyclohexen wurde in üblicher Weise durch Behandlung des aus dem 1.3-Xylenol-5 (Schmp. 64°) auf katalytischem Wege erhaltenen 1.3-Dimethyl-cyclohexanols-5 (Sdp. 184—186°) mit Chlorzink dargestellt. 10 g des zwischen 124° und 126° siedenden Kohlenwasserstoffs wurden mit 50 g Phenol und 3 g konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Aufarbeitung des Kondensationsproduktes gingen bei 10 mm Druck zwischen 155° und 185° 10 g eines Öles über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte und, aus Petroläther umkrystallisiert, unscharf zwischen 68° und 73° schmolz (Stereoisomerie!). Die Ausbeute betrug 62 % d. Th.

0.1637 g Sbst.: 0.4922 g CO₂, 0.1460 g H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.24, H 9.87. Gef. C 82.03, H 9.98.

Das Dimethylcyclohexyl-phenol ist in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich, aus wenig Petroläther wird es in Form feiner Nadeln erhalten. Bei der Liebermannschen Reaktion ergibt es zunächst eine Braunfärbung, die allmählich in ein schönes Grün umschlägt. Mit Eisenchlorid tritt keine Farbreaktion auf. In verd. Natronlauge löst es sich in der Wärme, scheidet sich aber beim Erkalten wieder als Na-Salz in Form von glänzenden Blättchen aus. Die Alkalisalze besitzen bereits seifenähnliche Eigenschaften.

¹⁴⁾ vergl. hierzu Schrauth und Görig: Über die Stereoisomerie des Bicyclohexans, B. 56, 1900 [1923].

Kondensation von Phenol mit Oktahydro-naphthalin.

9 g des in bekannter Weise aus dem Dekahydro- β -naphthol durch Behandlung mit Chlorzink erhaltenen Oktahydro-naphthalins wurden mit 40 g Phenol und 4 g konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden bei 8 mm Druck zwischen 230° und 240° 10.5 g (70 % d. Th.) eines krystallinisch erstarrenden Öles erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther als das Dekahydro-naphthyl-phenol erkannt wurde.

0.1525 g Subst.: 0.4662 g CO₂, 0.1290 g H₂O.

C₁₆H₂₂O, Ber. C 83.42, H 9.63. Gef. C 83.41, H 9.46.

Das Kondensationsprodukt bildet haarfeine Nadeln, die bei 127—128° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In verd. Natronlauge löst es sich ebenfalls in der Wärme, scheidet sich aber beim Erkalten in Form des Na-Salzes (glänzende Blättchen) aus der Lösung wieder aus. Die Alkalisalze besitzen ebenfalls seifen-ähnliche Eigenschaften.

Kondensation von Phenol mit Pinen und Limonen.

Auch mit zahlreichen Terpenen läßt sich das Phenol in analoger Weise kondensieren. Beispielsweise wurden 15 g Pinen mit 75 g Phenol und 7 g konz. Salzsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Aufarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes konnten bei 10 mm Druck jedoch nur harz-artig erstarrende Destillate erhalten werden, deren Menge 22 g (86 % d. Th.) betrug, die aber, obgleich sie in zahlreichen organischen Lösungsmitteln und ebenso in Natronlauge löslich sind, nicht völlig analysenrein darzustellen waren. Auch die Kondensation des Phenols mit Limonen führte zu analogen Ergebnissen.

173. Walther Schrauth und Wilhelm Wege: Notiz über den Cyclohexyläther.

(Eingegangen am 16. April 1924.)

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Cyclohexyläther, der zuerst von Ipatiew und Philipow¹⁾, später von Willstätter und Hatt²⁾ beschrieben wurde, weisen nicht unbeträchtliche Unstimmigkeiten auf. Es erschien uns deshalb ratsam, das fragliche Produkt nochmals neu darzustellen, indem wir den uns zufällig in größeren Mengen verfügbaren Phenyl-cyclohexyl-äther, C₆H₅.O.C₆H₁₁³⁾, unter milden Bedingungen einer katalytischen Hydrierung unterwarfen. In Gegenwart eines hoch aktiven Nickel-Katalysators gelang es leicht, bei 165—170° und unter einem Druck von 10—15 Atm. die theoretisch notwendige Menge Wasserstoff zur Addition zu bringen und den Cyclohexyläther, (C₆H₁₁)₂O, als leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit (d_4^{20} 0.9241) zu isolieren, die bei gewöhnlichem Druck zwischen 239° und 240° flüchtig war. Der Äther erwies sich demnach als identisch mit der von Willstätter und Hatt beschriebenen Verbindung.

Die abweichenden Angaben Ipatiew's, die demzufolge in der Literatur zu streichen sind, lassen darauf schließen, daß die seinerseits für die Hydrierung des Phenyl-cyclohexyl-äthers angewandten Bedingungen (100 Atm. Druck, 230°) eine Aufspaltung oder Umlagerung des Molekularkomplexes zur Folge hatten, da das von ihm beschriebene Produkt mit dem *o*-Cyclohexyl-cyclohexanol, C₆H₁₀(C₆H₁₁).OH, identisch sein dürfte, das auch von uns bei der Druck-Hydrierung des Phenols⁴⁾ als Nebenprodukt beobachtet wurde.

¹⁾ B. 41, 1001 [1908].

²⁾ B. 45, 1466 [1912].

³⁾ vergl. B. 57, 856 [1924].

⁴⁾ B. 56, 260 [1923].