

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 167—293 — 6. März

31. Karl Freudenberg, Willy Lautsch und Kurt Engler: Die Bildung von Vanillin aus Fichtenlignin*).

[Aus d. Institut für Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide u. d. Chem. Institut d. Universität, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Januar 1940.)

Die Umwandlung des Lignins oder der Ligninsulfonsäure in Vanillin macht bekanntlich Schwierigkeiten. Mit isoliertem oder im Holz befindlichem Lignin werden nur Spuren davon erhalten. Die besten Ausbeuten liefert die Sulfitablauge, und zwar sind es im allgemeinen 4% des darin enthaltenen Ligninanteils, die als Vanillin auftreten, wenn die Ablauge in alkal. Lösung auf 160° erhitzt wird¹⁾. Dabei hat sich gezeigt, daß die Ausbeute mit der Zahl der in das Lignin eingeführten Sulfonsäuregruppen steigt. So konnten aus besonders schwefelreichen Anteilen der Ligninsulfonsäure bis zu 8% Vanillin isoliert werden²⁾.

Durch Oxydationsmittel ist bisher nichts Wesentliches erreicht worden. Ältere Versuche von K. Kürschner³⁾ konnten nicht bestätigt werden²⁾. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß es durch Oxydation mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali gelingt, Ausbeuten zu erzielen, welche die früheren um ein Vielfaches übertreffen.

Dabei ist es gleichgültig, ob man von der Sulfitablauge, dem isolierten Lignin oder dem Holz selbst ausgeht. Man erhitzt im Rührautoklaven einige Stunden auf 160° in Gegenwart von Alkali und Nitrobenzol. Dabei geht freies oder an Holz gebundenes Lignin rasch in Lösung. Die Ausbeuten an reinem Vanillin betragen aus Cuproxam- oder Salzsäure-Lignin sowie aus Sulfitablauge (auf den darin befindlichen Ligninanteil berechnet) etwa 20%. Die besten Ausbeuten erhält man aus dem Fichtenholz selbst. Auf den Ligninanteil berechnet, werden bis zu 25% erhalten⁴⁾. Dazu kommen bei der erneuten Oxydation der Rückstände noch 2% Vanillin sowie 1% Phenole vom Guajacoltypus und 10% Phenolcarbonsäuren, insbesondere Vanillinsäure, denen rund 8% Vanillin zugrunde liegen. Somit sind 36% des Lignins in Gestalt von Vanillin oder entsprechenden Produkten gefaßt; dazu kommen

*) XXXIV. Mittell. über Lignin. XXV. Mittell. K. Freudenberg, H. Richtzenhain, E. Flickinger u. K. Engler. B. 72, 1805 [1939]; XXVI. Mittell. H. Richtzenhain u. Chr. v. Hofe, B. 72, 1890 [1939]; XXVII. Mittell. H. Richtzenhain, B. 72, 2152 [1939]; XXVIII. Mittell. K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Ztschr. physiol. Chem. 259, 19 [1939]; XXIX. Mittell. Th. Ploetz, Ztschr. physiol. Chem. 261, 183 [1939]; XXX. Mittell. Th. Ploetz, B. 72, 1885 [1939]; XXXI—XXXIII. Mittell. Th. Ploetz, B. 73, 61, 74, 57 [1940].

¹⁾ G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 345, 348 [1936].

²⁾ Vergl. E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. Berlin 1939, S. 165, 166.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 118, 238 [1928].

⁴⁾ Das Ergebnis wurde vorläufig mitgeteilt durch K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. 27, 227 [1939] sowie durch K. Freudenberg, Angew. Chem. 52, 362 [1939]. Zusatz zur Korrektur am 23. 2. 40: Nach Absendung des Manuskripts erhielten wir Kenntnis von einer Patentanmeldung Sch 111993 der Firma Schimmel & Co., A.-G., Erfinder Leo Schulz, bekanntgemacht am 8. 2. 40, in der die Oxydation der Sulfitablauge mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali gleichfalls beschrieben wird.

noch etwa 6% Säuren des gleichen Typus, deren methylierte Ester zu hoch sieden, um eine saubere Isolierung zu erlauben. An Vanillin und als Vanillin zu berechnenden Spaltstücken sind demnach über 40% des Lignins isoliert.

Die untere Grenze für das mittlere Gewicht der Lignineinheit ist 178. Das Molekulargewicht des Vanillins ist 152. Die Ausbeute beträgt daher 50% des möglichen Betrages. Diese Berechnung ist noch ein wenig zu niedrig, denn von dem im Lignin enthaltenen Methoxyl sind in den genannten Produkten 55% vorhanden.

Versuche haben ergeben, daß bei der Oxydation etwa ein Fünftel des Vanillins zerstört wird. Man kann daher die angeführten Zahlen noch mit dem Faktor 1.25 multiplizieren.

Nitrobenzol ist in Gegenwart von Alkali bereits von A. Bischler zur Oxydation des Isoeugenols zu Vanillin verwendet worden⁵⁾. Es ist anzunehmen, daß im Lignin die beiden dem Guajacylrest benachbarten Kohlenstoffatome der Seitenkette vor dem Aufbruch die Oxydationsstufe der entsprechenden Gruppe des Isoeugenols durchlaufen. Auch andere Nitroverbindungen, z. B. *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, eignen sich als Oxydationsmittel.

Beschreibung der Versuche.

15 g trocknes Fichten-Lignin (Cuproxam- oder Salzsäurelignin) oder 56 g trocknes, entharztes Fichtenholzmehl (das gleichfalls 15 g Lignin enthält) werden in 600 ccm 2-*n*-Lauge aufgeschlämmt, mit 35 ccm Nitrobenzol versetzt und nach einer Anheiz-Zeit von 45 Min. 3 Stdn. bei 160° intensiv gerührt.

Nach Öffnen des Autoklaven werden Nitrobenzol, Anilin und andere Produkte mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Erkalten wird vom Azoxybenzol usw. sowie Holzresten abzentrifugiert; der Bodensatz wird mit Lauge gut ausgewaschen. Jetzt wird genau gegen Lackmus neutralisiert, mit einigen Gramm Natriumbicarbonat versetzt und ungeachtet des Niederschlags mit Benzol bei 200—300 mm Druck 24 Stdn. extrahiert. Das Benzol wird im Vak. abdestilliert; der braune Rückstand krystallisiert alsbald. Er wird gewogen. Die Rohausbeute beträgt etwa 4 g.

200 mg des Rohproduktes werden zur Vanillinbestimmung mit *m*-Nitrobenzhydrazid⁶⁾ abgetrennt. Die 200 mg werden 4—5-mal mit insgesamt 50 ccm Wasser auf dem Wasserbad ausgezogen und die Lösungen heiß filtriert. Die noch warme hellgelbe wäßr. Lösung wird ungeachtet einer Trübung mit der warmen Lösung von 300 mg Nitrobenzhydrazid in 3 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten und Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert und bei 80° im Vak. getrocknet. Das Hydrazon schmilzt bei 207—208°, das sind 3—4° unter dem richtigen Schmelzpunkt. Es darf als Reinprodukt für die Ausbeute in Rechnung gestellt werden. Wenn es nicht mit heller Farbe ausfällt, kann es zur Kontrolle aus Methanol mit einem Verlust von 2—3% umkrystallisiert werden. Danach hat es den richtigen Schmelzpunkt.

Die Hauptmenge des Rohproduktes oder ein aliquoter Teil wird mit Cyclohexan im Soxhlet-Apparat umkrystallisiert. Dabei bleiben dunkle Anteile zurück, die von der Hülse aufgesaugt werden. Die Krystalle werden bei 15 mm Druck aus einem Bad von 110—120° in einem Kölbchen mit Innenkühler sublimiert. Nach etwa 1 Stde. ist alles sublimiert. Zuletzt gehen gelbe, ölige Anteile mit über, die durch 1-malige Krystallisation aus

⁵⁾ Vergl. F. Ullmann, *Enz. d. techn. Chem.*, 2. Aufl. VIII, 817 [1931].

⁶⁾ Hanuš, *Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* 10, 586 [1905]; J. Pritzker u. R. Jungkuz, *ebenda* 25, 428 [1928].

Ligroin abgetrennt werden. Das Vanillin hat den richtigen Schmelzpunkt von 82°. Es liefert ein canariengelbes Kondensationsprodukt mit *m*-Aminobenzolsulfonsäure (Metanilsäure)⁷⁾.

Statt der Krystallisation aus Cyclohexan und Ligroin kann das Vanillin auch durch mehrmalige Sublimation gereinigt werden. Zwischen der Ausbeute, die mit *m*-Nitrobenzhydrazid bestimmt wird und der Menge des in Substanz oder als Metanilsäurederivat isolierten Vanillins besteht das Verhältnis von 100 zu 90 bis 94.

Zum Versuch mit Sulfitablauge wurde eine technische, nicht vergorene und nicht durch die Waschwasser verd. Lauge genommen. Die Lauge hatte das spezif. Gew. 1.06 (20°) und enthielt 13.4 g Trockenrückstand in 100 ccm, der 6.8% Methoxyl besaß. Wenn man annimmt, daß 10% des Methoxyls dem Lignin nicht angehören und für den Ligninanteil 14.5% Methoxyl in Rechnung stellt, so werden 5.6 g Lignin in 100 ccm der Lauge errechnet. Fällt man sie mit Kalk, saturiert und dampft nach Entfernung des Calciumcarbonats ein, so wird ligninsulfonsaures Calcium in einer Menge erhalten, die 5.2 g Lignin in 100 ccm der Lauge entspricht. Wir halten 5.5 g für den wahrscheinlichsten Wert.

400 ccm der Lauge werden mit 45 g festem Natriumhydroxyd und 60 ccm Nitrobenzol versetzt und wie oben geschildert verarbeitet.

Ausgangsmaterial	Ausbeute (in Prozenten, bezogen auf Lignin) bestimmt als	
	<i>m</i> -Nitrobenzhydrazon	reines Vanillin
Lignin	21.1	19.3
Holz	22.4; 26.0	20.8; 24.3
Sulfitablauge (5.5% Lignin) ...	18.5; 20.6	17.7; 19.7

Isolierung von Nebenprodukten bei der Oxydation des Holzes.

15 g Salzsäurelignin werden wie beschrieben oxydiert. An Stelle der Wasserdampfdestillation wird die noch stark alkal. Lösung 5—6 Tage im Apparat ausgeäthert. Der Extrakt wird mit 2-*n*.Lauge ausgeschüttelt, im Äther bleiben Anilin, Nitrobenzol usw. zurück. Beim Ansäuern des alkal. Auszuges und erneutem Ausäthern krystallisieren 0.25 g *p*-Oxyazobenzol aus. Es steht dahin, ob der Phenolrest ursprünglich dem Lignin angehörte.

Das bei einem anderen Versuch aus 40 g trockenem Fichtenholz = 10.8 g Lignin anfallende rohe Vanillin wurde in etwa 150 ccm Äther gelöst und 5-mal mit je 20—30 ccm gesättigter Bisulfitlösung ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 5-proz. Natronlauge mehrfach ausgeschüttelt, die Natronlauge angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Hochvakuum destilliert wurde. Ausb. 0.1 g eines Phenolgemisches, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus Guajacol bestand (1% des Lignins).

Die bicarbonat-alkal. Suspension, aus der das Vanillin extrahiert war, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Benzol im Vak. extrahiert. Der Rückstand, der nach Verdampfen des Benzols im Vak. verblieb, wurde mit kaltem Aceton ausgezogen, das Aceton ebenfalls verdampft und die Substanz im Hochvak. sublimiert. Das Sublimat wurde aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert. Man erhielt schöne Krystalle von Vanillinsäure.

⁷⁾ Vergl. J. R. Geigy & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 105798 [1898]; A. Winther, Patente I, 471 [1908]; Friedländer, Fortschritte 5, 110 [1901].

Der in Aceton unlösliche Teil wurde aus wenig Pyridin umkrystallisiert und im Hochvak. bei 260° Badtemperatur sublimiert. Man erhielt farblose Krystallnadeln vom Zersetzungspunkt 301° (unkorr.).

4.381, 3.624 mg Sbst.: 10.15, 8.39 mg CO₂, 1.86, 1.58 mg H₂O.

Gef. C 63.19, 63.14, H 4.75, 4.88.

Wurde die wäßr. Lösung nach der Benzolextraktion mit Äther extrahiert, so wurde neben Essigsäure und anderen Fettsäuren Oxalsäure in größerer Menge aufgefunden. Zur Bestimmung der letzteren wurde die saure Lösung mit Natriumacetat abgestumpft und die Oxalsäure mit Calciumacetat als Ca-Salz gefällt. Man fand 2.75 g wasserfreie Oxalsäure.

Bei einem weiteren Versuch mit 40 g Holz, der 2.5 g Reinvanillin ergeben hatte, wurde das bei der Extraktion mit Benzol hinterbliebene Säuregemisch mit äther. Diazomethanolösung übergossen und das Gemisch der methylierten Ester bei 0.01 mm destilliert.

Bei einer Badtemperatur von 140—160° gingen 0.34 g über, bei 190—230° 0.20 g.

Die erste Fraktion bestand zur Hauptsache aus Veratrumsäure-methylester; die zweite Fraktion krystallisierte zum Teil. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 126°. Mit Dehydrodiveratrumsäure-dimethylester entstand eine Schmelzpunktserniedrigung.

Der abgetrennte ölige Ester wurde verseift. Dabei entstand eine Säure, die sich aus Eisessig umkrystallisieren ließ. Schmp. 231°. Diese Säure dürfte der Methyläther der oben beschriebenen, bei 301° schmelzenden sein.

Wiederholung der Oxydation.

Die saure, mit Benzol extrahierte Suspension wurde neutralisiert, auf 350 ccm eingeeengt, mit 80 g Kaliumhydroxyd versetzt und mit 50 ccm Nitrobenzol 2 Stdn. bei 160° oxydiert. Die Aufarbeitung war die gleiche wie oben angegeben. Es wurde gefunden:

- bei der Extraktion aus bicarbonat-alkal. Lösung: 0.22 g Reinvanillin.
- bei der Extraktion aus saurem Medium mit Benzol, Methylierung und Veresterung der Phenolcarbonsäuren und Fraktionierung im Hochvak.: Badtemp. 135—160° 0.34 g, Badtemp. 190—230° 0.09 g.

Die beim Ansäuern der alkal. Flüssigkeit ausgefallene amorphe Substanz wurde jetzt für sich allein in 400 ccm 30-proz. NaOH gelöst, mit 50 ccm Nitrobenzol versetzt und im Rührautoklaven 2 Stdn. auf 160° erhitzt.

- bei der Extraktion aus bicarbonat-alkal. Lösung wurde Vanillin nur in Spuren erhalten.
- die Extraktion aus saurem Medium mit Benzol, Methylierung und Veresterung der Phenolcarbonsäuren sowie Dest. im Hochvak. (Badtemp. 180—220°) ergab 0.10 g.

Zusammenstellung der Ausbeute.

Angewendet 40 g Holz mit 27 % Lignin = 10.80 g Lignin

Abbau	Vanillin rein	meth. Ester dest.	korrigiert
1	2.50	0.54	0.42
2	0.22	0.43	0.33
3	—	0.10	0.08
Zusammen	2.72	1.07	0.83
In % d. Lignins	25.2	9.9	7.7

Die beim Ansäuern nach 3-maligem, oxydativem Abbau wiederum ausfallende amorphe Substanz (Alkalilignin) betrug nach dem Waschen und Trocknen 1.1 g.

Die letzte Spalte der Zusammenstellung der Ausbeute ist aus der vorhergehenden errechnet unter der Annahme, daß durch die Bildung der Säuren und ihre Methylierung dieselbe Gewichtszunahme eintritt wie bei dem Übergang des Vanillins in Veratrumsäure-methylester. Bei der Wiederholung dieser Versuche wurden die eingangs angeführten Ausbeuten erzielt.

Zur Ermittlung des Prozentsatzes des bei der Reaktion gebildeten, aber in deren Verlauf wieder der Zerstörung anheimfallenden Vanillins wurden folgende 2 Versuche unter den gleichen Bedingungen durchgeführt:

- 1) 40 g trocknes Holzmehl wurden bei 160° 3 Stdn. in 400 ccm 10-proz. Kalilauge mit 50 ccm Nitrobenzol abgebaut. Man fand 2.54 g Reinvanillin.
- 2) 40 g trocknes Holzmehl wurden bei 160° 3 Stdn. in 400 ccm 10-proz. Kalilauge unter Zusatz von 2.4 g reinem Vanillin mit 50 ccm Nitrobenzol abgebaut. Man fand 4.45 g Reinvanillin.

Von den zugegebenen 2.4 g wurden also nur 1.91 g wiedergefunden, d. h. bei der Reaktion wurden 20.4% zerstört.

Methylierte Säuren.

Die höhersiedenden Esterfraktionen von verschiedenen Versuchen wurden vereinigt und mit Alkali verseift. Nach dem Ansäuern und Ausäthern wurde ein sirupöses Gemisch erhalten, das mit wenig Acetonitril angerieben wurde. Dabei krystallisierte ein Teil aus. Das Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

Die von 200—230° destillierende Esterfraktion gab eine Säure vom Schmp. 231°, während die bis 300° siedende Fraktion eine Säure vom Schmp. 265° lieferte.

Vanillin-carbonsäure-(5).

Wenn man die Isolierung der Säuren etwas abändert, gelingt es, eine weitere Säure zu fassen. 15 g Cuproxamlignin wurden, wie oben angegeben, oxydiert. Nach der Extraktion des Vanillins wurde die bicarbonat-alkal. Lösung mit Salzsäure angesäuert, filtriert und mit Benzol im Vak. extrahiert. Nach Wegdampfen des Benzols wurde der Rückstand mit kaltem Aceton behandelt, wobei die Vanillinsäure in Lösung ging. Das Ungelöste wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bei 185° im Hochvak. sublimiert. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 250° (unkorr.) unter Gasentwicklung. Die Analyse stimmte auf eine Vanillincarbonensäure. Die Ausbeute beträgt weniger als 1%.

3.800, 4.099 mg Sbst.: 7.65 mg CO₂, 1.48, 1.58 mg H₂O. — 3.070, 4.005 mg Sbst.: 4.75, 6.10 ccm *n*₆₀-Na₂S₂O₃.

C₉H₈O₅ (196). Ber. C 55.20, H 4.08, OCH₃ 15.80.

Gef. „ 54.91, 54.89, „ 4.36, 4.31, „ 15.99, 15.16.

Synthetische Vanillin-carbonsäure-(5) hat den gleichen Zersetzungspunkt (Mischprobe). Über die Synthese wird später berichtet.

Die isomere 5-Formyl-vanillinsäure schmilzt bei 221—222°⁸⁾.

Frl. Dr. Gertrud Piazzolo sind wir für ihre Mitarbeit zu lebhaftem Dank verpflichtet.

⁸⁾ F. Tiemann u. B. Mendelsohn, B. 9, 1280 [1976]; B. 10, 396 [1977].