

Über den Phenolaufschluß von Fichtenholz und die Kondensation von Phenol mit Lignin*.

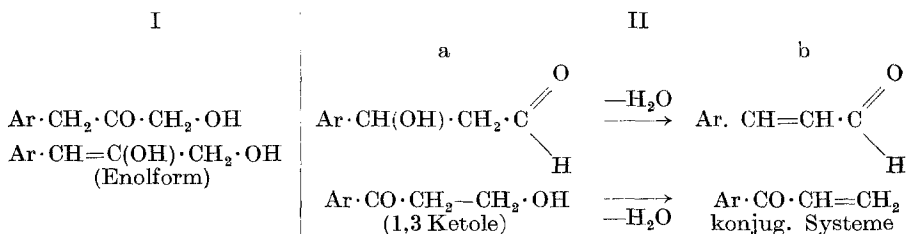
Von

A. Wacek und H. Däubner-Rettenbacher.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 18. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Je nach der Holzaufschlußmethode werden aus dem Lignin Derivate erhalten, von denen man annehmen muß, daß sie sich von einer ursprünglich in der Seitenkette des Phenylpropangerüsten vorhandenen 1,2-Ketolgruppierung (I „Acyloin“) oder aber von einem konjugierten System von Doppelbindungen (II b) ableiten, welches allerdings in der Weise maskiert sein könnte, daß auch hier ein 1,3-Ketol (II a „Aldol“) vorliegt, aus dem erst durch Wasserabspaltung das ungesättigte System entsteht.



1,2-Ketole wurden in verätherteter Form bei der Äthanolyse der verschiedensten Hölzer von *H. Hibbert* und seinen Mitarbeitern in reiner Form isoliert und identifiziert und insbesondere auch ihre leichte Iso-merisierbarkeit über vermutliche Endiol-Zwischenstufen untersucht¹.

* Die Arbeit wurde durch die Beistellung der erforderlichen Mittel seitens der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle der genannten Gesellschaft bestens gedankt sei.

¹ *A. M. Eastham, H. E. Fisher, M. Kulka und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc.* **66**, 26 (1944).

Versuche über den Sulfitierungsvorgang an Modellsubstanzen², besonders aber über die alkalische Hydrolyse von synthetischen Sulfosäuren und Ligninsulfosäuren³, sprechen andererseits dafür, daß sich ein Teil der Ligninsulfosäuren von konjugierten Systemen (bzw. vielleicht 1,3-Ketolen) ableitet⁴. Zu diesen Systemen gehört der schon von *P. Klason* als Ligninbaustein vermutete Coniferylaldehyd, der auch in letzter Zeit von *E. Adler* und *L. Ellmer* über das Hadromal aus dem Holz isoliert werden konnte⁵.

Es erhebt sich nun die Frage, ob beide Gruppierungen, 1,2- und 1,3-Ketole, von vornherein nebeneinander im nativen Lignin vorhanden sind, oder ob die verschiedenen Derivate aus ein und derselben, vielleicht im Holzverband geschützten Gruppierung des „Protolignins“ während der Aufschlußreaktionen durch verschiedene Stabilisierung einer freiwerdenden labilen Anordnung entstehen.

Wir versuchten daher, eine solche vielleicht vorhandene labile Anordnung durch möglichst milde Reaktionen im Moment der Freilegung abzufangen. Einer der schonendsten Holzaufschlüsse ist der mit Phenol, der schon bei sehr niedrigen Temperaturen und in kurzer Zeit vor sich geht. Da das Phenol mit dem Lignin kondensiert wird, konnte man erwarten, bei einem Abbau des Phenollignins das Phenol in Form von Derivaten, die einen Rückschluß auf die Kondensationsweise zulassen, wiederzufinden, da dabei viel leichter zu fassende aromatische Bruchstücke auftreten mußten.

Nach älteren Patenten bzw. Untersuchungen von *F. A. Bühler*, *R. Hartmuth*, *M. Renker*, *K. Jonas*, *L. Kolb* und Mitarbeitern, *E. Legeler*⁶, die teils von technischen, teils von analytischen Gesichtspunkten den Phenolaufschluß bearbeiteten, hat zuerst *A. Hillmer*⁷ systematische Reihenversuche hauptsächlich qualitativer Art im Hinblick auf die Verwendbarkeit mehrwertiger und substituierter Phenole, verschiedener Katalysatoren usw. durchgeführt. Er stellt auch Überlegungen über die Art des Eintrittes des Phenols in den Ligninbaustein an, wobei er die Bildung neuer aromatischer Ringe vermutet, die durch Kondensation des Phenolkerns mit einer aliphatischen Seitenkette des Lignins unter Wasseraustritt zustandekämen. Da dabei aber auch die phenolische Hydroxylgruppe beteiligt sein sollte, die, wie die experimentellen Befunde

² *K. Kratzl*, *H. Däubner* und *U. Siegens*, Mh. Chem. **77**, 146 (1947).

³ *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 376, 406 (1948). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 392 (1948).

⁴ *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, J. Polymer Sci. **3**, 539 (1948). — *E. Adler* und *S. Häggroth*, Acta chem. Scand. **3**, 86 (1949).

⁵ Acta chem. Scand. **2**, 839 (1948).

⁶ Literatur siehe bei *I. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 61 (1935).

⁷ Cellulosechemie **6**, 169 (1925).

zeigen, erhalten bleibt, so wird diese Anschauung später besonders von *E. Wedekind*, *O. Engel*, *K. Storch* und *L. Tauber*⁸ abgelehnt und eher eine Reaktion des paraständigen Wasserstoffatoms des Phenols mit einer Carbonylgruppe des Lignins für möglich erachtet.

F. Brauns und *H. Hibbert*⁹ und *J. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*⁶, die dann ausführliche Untersuchungen über Phenollignin durchführten, vermuten, daß auf ein Molekül Phenol, das in gleicher Weise wie bei der Alkohololyse der Alkoholrest in Form des Äthers gebunden wird, 3 Moleküle Phenol kommen, bei denen die Kondensation aber unter Erhaltung (vielleicht auch unter Sprengung eines Sauerstoffringes unter Neubildung) der phenolischen Hydroxylgruppe erfolgt.

Abbauversuche von Phenollignin, besonders auf oxydativem Wege, waren zwar unternommen worden⁸, doch waren sie ohne Erfolg geblieben, da ebenso wie beim Lignin selbst meist ein vollkommener Zerfall des Moleküls zu uncharakteristischen Bruchstücken eintrat.

Wir versuchten nun die Oxydation mit Nitrobenzol in alkalischer Lösung, die sich bei Lignin und Holz als brauchbar erwiesen hatte, auch beim Phenollignin. Dabei konnten wir, wenn auch nur in geringer Menge, in den Abbauprodukten den Phenolbaustein wiederfinden und dabei Anhaltspunkte für die Art der Kondensation gewinnen.

Wir konnten vorerst bestätigen, daß das Phenol tatsächlich nicht einheitlich gebunden ist. Wird das nach dem Aufschluß gewonnene Phenollignin so lange mit Wasserdampf destilliert, bis im Destillat keine Spur Phenol mehr nachweisbar ist und kocht man dann das Produkt mit alkohol. Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler, so erhält man nach Abdestillieren des Alkohols und Ansäuern bei Wasserdampfdestillation neuerlich Phenol. Die Menge des durch diese Verseifung freigesetzten Phenols ist allerdings klein, sie beträgt bei dem ätherunlöslichen Anteil des Phenollignins ungefähr 1,5%, bei dem ätherlöslichen Anteil ungefähr 3,5% des Phenollignins.

Bei der Oxydation beider Phenolligninanteile mit Alkali-Nitrobenzol erhält man eine Säurefraktion, von der ein Teil aus der wäßrigen Lösung mit Benzol, der Rest mit Äther extrahierbar ist.

Der benzollösliche Anteil, von dem aus 20 g Phenollignin allerdings nur ungefähr 0,8 g erhalten wurden, ist teilweise kristallisiert und durch Abpressen auf Ton und Sublimieren wurde daraus eine Substanz erhalten, die als Salicylsäure identifiziert wurde. *Damit wäre also zumindest für einen Teil des Phenols eine —C—C-Kondensation in o-Stellung zum Phenolhydroxyl erwiesen.*

Um sicher zu sein, daß die aufgefundene Salicylsäure dem eingetretenen

⁸ Cellulosechemie **12**, 163 (1931).

⁹ Canad. J. Res., Sect. B **13**, 55 (1935).

Phenol und nicht dem Ligninmolekül entstammt, wurde die gleiche Oxydation dann mit einem Kresollignin bzw. einem p-Chlorphenollignin vorgenommen, die durch Aufschluß von Holz mit p-Kresol bzw. p-Chlorphenol erhalten worden waren. In diesem Falle wurden die zu erwartenden substituierten Salicylsäuren erhalten.

Der mit Äther extrahierte Anteil der Säurefraktion enthielt neben den am Geruch kenntlichen niederen aliphatischen Säuren beträchtliche Mengen Oxalsäure.

Die Kondensation von 1,2-Ketolen mit Phenolen ist besonders am Beispiel des Benzoin häufig untersucht worden. *F. R. Japp* und *A. N. Meldrum*¹⁰ haben zuerst sowohl Phenol selbst wie auch mehrwertige Phenole zu dieser Kondensation herangezogen. Nach ihren Angaben entsteht mit Phenol unter Anwendung von 73%iger Schwefelsäure in guter Ausbeute p-Desylphenol, eine Orthokondensation soll hier überhaupt nicht stattfinden. Bei den mehrwertigen Phenolen tritt hingegen diese und dann Ringschluß zu Cumaronen ein. Diese letzte Reaktion hat dann *O. Dischendorfer*¹¹ mit seinen Mitarbeitern mit vielen substituierten und mehrwertigen Phenolen, auch Naphtholen, untersucht. Mit Phenol selbst liegen aber keine Angaben aus späterer Zeit vor.

Bei der Wiederholung der Kondensation nach *Japp* und *Meldrum* erhielten wir sowohl bei genauer Einhaltung ihrer Angaben wie auch bei Variation in bezug auf Zeit, Temperatur, Rühren usw. zu einem großen Teil immer sulfurierte Produkte. Aus den nicht sulfurierten Anteilen konnte nach den Angaben von *Japp* und *Meldrum* aus Benzol + Petroläther kein Kristallinat erhalten werden. Aus Eisessig konnten in kleiner Menge kristallisierte Anteile gewonnen werden, die zum größten Teil aber ganz andere Schmelzpunkte als das erwartete p-Desylphenol hatten. Bei Destillation im Vakuum ging bei 250 bis 270° (10 mm) eine Fraktion über, die erstarrte. Dieselbe Substanz wird auch nach Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im Bombenrohr aus dem aufgearbeiteten und im Vakuum destillierten Rückstand erhalten. Sie schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 122 bis 124° und erwies sich als das von *B. J. Arventi*¹² auf anderem Wege erhaltene 2,3-Diphenylcumaron.

Im Gegensatz zu den Angaben von *Japp* und *Meldrum* tritt also auch bei Phenol o-Kondensation mit Benzoin auf, und zwar anscheinend überwiegend. In ausgezeichneter Ausbeute erhält man das 2,3-Diphenylcumaron aus den beiden Komponenten, wenn man als Kondensationsmittel Borsäureanhydrid verwendet, das *O. Dischendorfer*¹³ in letzter

¹⁰ J. chem. Soc. London 75, 1035 (1899).

¹¹ Literaturangaben bei *O. Dischendorfer*, *H. Hinrichs* und *J. Schewtschenko*, Mh. Chem. 75, 31 (1944).

¹² Bull. Soc. chim. France (5) 3, 598 (1936).

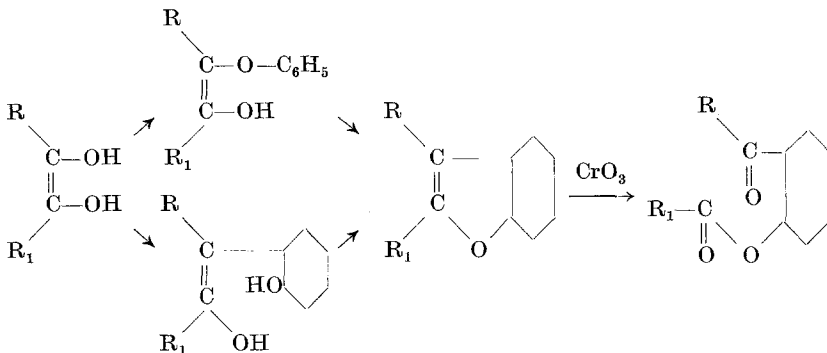
¹³ *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*, Mh. Chem. 80, 58 (1949).

Zeit für ähnliche Zwecke heranzieht. Es werden dabei die Sulfurierungen vermieden.

Eine Kondensation mit Phenol mit geringen Mengen konz. Salzsäure, und bei 80° wie bei Lignin, ist bei Benzoin undurchführbar, man erhält unveränderte Ausgangsstoffe.

Hingegen läßt sich Holz bei Zusatz von Borsäureanhydrid glatt mit Phenol aufschließen.

Da bei Phenol eine o-Kondensation mit 1,2-Ketolen somit bewiesen war, könnte auch die o-Kondensation mit Lignin auf einer Reaktion des Phenols mit einer solchen in den *Hibbertschen* Bausteinen ja auch aufgefundenen Gruppierung beruhen, wenn auch die Kondensationsbedingungen im Falle des Holzaufschlusses viel mildere sind. Wir vermuteten, daß die verschiedene Bindungsart des Phenols im Phenollignin vielleicht auf einer stufenweisen Kondensation beruht, wobei in der ersten Stufe teils ätherartige, teils —C—C-Verknüpfung eintritt und daß die an einem Enolhydroxyl befindliche Ätherbrücke alkalisch verseifbar wäre.



Bei weiterer Kondensation würde aus beiden Formen dann ein Cumaronderivat entstehen und bei Zutreffen dieser Annahme bei längerer Kondensation das verseifbare Phenol verschwinden. Bei einem Holzaufschluß, bei dem wir die Erhitzungsdauer von 30 Min. auf 3 Stdn. steigerten, erhielten wir aber ebenfalls ein Phenollignin, das nach alkalischer Verseifung neuerlich Phenol abgab. Auch der oxydative Abbau nach *Freudenberg* ergab ungefähr die gleichen Mengen an Vanillin, Salicylsäure und niederen Säuren.

Wird die Lösung von Phenollignin in Phenol nach Abtrennung von Holz unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure noch 5 Stdn. bei 80° weiterbehandelt, dann erhält man allerdings ein Phenollignin, aus dem durch alkalische Verseifung kein Phenol mehr abgespalten werden kann.

Interessanterweise kondensiert 2,4-Dimethylphenol nicht mit Benzoin, obwohl eine der *o*-Stellen zum Phenolhydroxyl unbesetzt ist und ebenso läßt sich mit diesem Phenol Holz nicht aufschließen.

Die alkalische Hydrolyse von Holz ergibt nur sehr wenig Vanillin¹⁴, so daß die „reversible Aldolgruppierung“ des Coniferylaldehyds in freier Form offenbar nur zu einem geringen Teile im Holz vorliegt. Erst durch die Sulfittierung wird diese Gruppierung in größerem Ausmaß gebildet und daher die Vorbedingung für eine größere Vanillinausbeute gegeben. Wir unterwarfen nun auch sowohl den wasserlöslichen, wie den wasserunlöslichen Teil des Äthanollignins und ebenso *p*-Chlorphenollignin einer alkalischen Kochung unter Luftausschluß, um zu sehen, ob bei diesen Aufschlüssen die Vanillin liefernde Gruppierung präformiert wird. Es wurde in beiden Fällen sehr wenig bzw. gar kein Vanillin erhalten, obwohl bei Oxydation mit Alkali-Nitrobenzol die normalen Ausbeuten erzielt werden konnten, Veränderungen oder Kondensationen des Kerns also nicht eingetreten waren. Die von *Hibbert* in den durch Äthanolyse gewonnenen, sich übrigens auch vom Azylointypus ableitenden Bausteinen nachgewiesene Äthoxylgruppe macht dies verständlich. Sie kann nicht wie die Sulfogruppe hydrolytisch abgespalten werden und so über das Aldol zum Coniferyltypus führen. Auch beim Phenollignin ist offenbar diese Gruppierung blockiert.

Dafür spricht auch, daß sich der wasserunlösliche Teil des Äthanollignins unter den Bedingungen des Phenolaufschlusses anscheinend nicht mit *p*-Chlorphenol kondensieren läßt, denn wir erhielten bei einem solchen Versuch die gleiche Menge, von der wir ausgegangen waren, zurück.

*O. Dischendorfer*¹¹ hat für den Konstitutionsbeweis der verschiedenen bei seinen Kondensationen erhaltenen Cumaronderivate die Oxydation mit Chromsäure herangezogen. Dabei wird die Doppelbindung gesprengt und einerseits ein Keton, andererseits eine veresterte Phenolgruppe erhalten. Diese Reaktion wäre für ein Phenollignin, in dem die enolische Doppelbindung der Seitenkette durch die Bildung eines Cumaronringes fixiert worden wäre, besonders interessant, weil dadurch die —C—C— Bindung der Seitenkette gelöst und in eine verseifbare Esterbindung umgewandelt werden könnte. Nach Verseifung wäre daher eine Aufteilung in verhältnismäßig niedrigmolekulare Bruchstücke möglich. Wir unterwarfen daher Phenollignin der Chromsäureoxydation und kochten das Reaktionsprodukt mit alkohol. Lauge. Aus der wäßrig-alkalischen Lösung des Reaktionsproduktes wurde teils durch Kohlensäure, teils durch Salzsäure ein Fällungsprodukt erhalten. Die getrockneten Substanzen ließen sich aber auch im Vakuum bis 300° weder sublimieren

¹⁴ *E. Adler* und *S. Häggroth*, Acta chem. Scand. **3**, 86 (1949).

noch destillieren, waren also offenbar noch zu hochmolekular. Diese Versuche, auch mit anderen oxydativen Sprengungsmethoden, werden fortgeführt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phenollignin.

470 g Phenol werden auf 80° erwärmt, 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt und unter gutem Rühren 60 g durch längere Zeit bei 90° getrocknetes, entharztes Fichtenholzmehl zugefügt, wobei sich der Brei rasch dunkelgrün und schließlich braunviolett färbt. Nach 30 Min. wird durch eine vorgewärmte Nutsche rasch abgesaugt, der Rückstand mit auf 80° erwärmtem Phenol und dann mit Aceton und Alkohol nachgewaschen.

Die Lösungsmittel werden vom Filtrat abdestilliert (der Hauptteil des Phenols im Vak. bei einer Außentemp. von 110°), der Rückstand mit 70 ccm Aceton aufgenommen (Lösung A) und durch Eingießen in 400 ccm absolutem Äther gefällt. Nach Dekantieren wird abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen, wobei der zuerst harzige Rückstand in ein helles Pulver übergeht (zirka 22 g „ätherunlösliches“ Phenollignin). Vom Filtrat wird der Äther und schließlich mit Wasserdampf das restliche Phenol abdestilliert, wobei ein schwarzbraunes Harz verbleibt, das hier als „ätherlösliches“ Phenollignin bezeichnet wird. [Bei stärkerer Verdünnung der ursprünglichen Acetonlösung (A) mit Äther fällt mehr in diesem unlösliches Phenollignin aus, doch sind dazu sehr große Mengen Äther notwendig, so daß wir uns mit der angegebenen Trennung begnügen.]

In analoger Weise wurde das p-Kresollignin (60 g Holz, 5 ccm HCl, 540 g p-Kresol, 80°, 30 Min.) und p-Chlorphenollignin (30 g Holz, 2,5 ccm HCl, 315 g p-Chlorphenol, 80°, 30 Min.) hergestellt. Das p-Chlorphenollignin hatte einen Methoxylgehalt von 6,6% und einen Chlorgehalt von 10,62%. Ausbeute 13 bis 14 g.

Oxydation mit Nitrobenzol-Alkali.

Die Oxydation wurde in der von K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler¹⁵ angegebenen, die Aufarbeitung in der schon früher von uns beschriebenen Weise durchgeführt¹⁶ (z. B. 10 g Phenollignin, 400 ccm 8%ige NaOH, 12 ccm Nitrobenzol, 3 Stdn., 165°).

Der Hauptanteil der Salicylsäuren (Salicylsäure, p-Kresotinsäure und 5-Chlorsalicylsäure) war in der benzollöslichen Säurefraktion. Die Säuren wurden durch Vakuumsublimation gereinigt und mit Mischschmelzpunkt identifiziert.

Kondensation von Phenol und Benzoin mit Borsäureanhydrid (2,3-Diphenylcumaron).

Phenol (3,5 g) und Benzoin (7 g) werden zusammengeschmolzen, mit Borsäureanhydrid (1,3 g) verrührt und 1 Std. auf 150 bis 160° gehalten. Die erkaltete Schmelze wird mit verd. Natronlauge behandelt, in der ein kleiner Teil in Lösung geht, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 118°) oder besser im Vakuum destilliert (10 mm,

¹⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

¹⁶ A. v. Wacek und K. Kratzl, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 891 (1943); **77**, 516 (1944).

240 bis 250°) und dann umkristallisiert (Schmp. 122 bis 124°). Dieselbe Substanz wurde aus Ansätzen, die nach *Japp* und *Meldrum* mit Schwefelsäure kondensiert wurden, überwiegend gewonnen.

$C_{20}H_{14}O$. Ber. C 88,85, H 5,22. Gef. C 88,40, 88,70, H 5,38, 5,22.

Aus der alkalischen Waschflüssigkeit fiel durch Einleiten von CO_2 kein p-Desylphenol aus.

Aufschluß von Holz mit Phenol und Borsäureanhydrid.

Entharztes Fichtenholzmehl (20 g), bei 40° im Vak. getrocknet, wurde mit geschmolzenem Phenol (160 g) durchgeknetet und bei 120° Borsäureanhydrid (2 g) zugefügt, worauf unter Rühren 5 Stdn. auf 150 bis 160° erhitzt wird. Nach Filtration wird der Rückstand mit Alkohol und Aceton nachgewaschen und nach Abdestillieren der Lösungsmittel der Rückstand mit der Hauptmenge vereint. Das Phenol wird dann wie bei Phenollignin angegeben, der letzte Rest durch Wasserdampfdestillation entfernt. Ausbeute ungefähr 7,5 g mit einem Methoxygehalt von 10,85%.

Die alkalische Hydrolyse der Ligninpräparate.

Diese Hydrolyse wurde in der von *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*¹⁷ beschriebenen Weise durchgeführt. Die Präparate wurden zuerst 4 Stdn. mit 4%iger und dann noch einige Stdn. mit 24%iger Natronlauge unter Durchleiten eines sorgfältig von Sauerstoff befreiten Stickstoffstroms in einem auf 140° gehaltenen Ölbad erhitzt und durch einen Kühler kontinuierlich die Spaltprodukte in eine mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschickte Vorlage überdestilliert. Durch einen Tropftrichter im Kolben wird die Flüssigkeitsmenge in diesem konstant gehalten. Acetaldehyd, der bei Modellsubstanzen vom Adoltypus und bei Ligninsulfosäuren als Spaltprodukt gut faßbar war, wurde weder bei p-Chlorphenollignin noch bei Äthanollignin gefunden. Bei analoger Aufarbeitung der alkalischen Lösungen auf Vanillin wie bei den Oxydationsansätzen wurde bei p-Chlorphenollignin ganz wenig, bei Äthanollignin gar kein Vanillin gefunden.

¹⁷ Mh. Chem. 80, 622 (1949).