

Beitrag zur Bildung von p-Cymol beim Sulfitkochprozeß der Koniferenhölzer.

Von

Th. Kleinert, Lenzing, Oberösterreich.

Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, und Technische Hochschule Wien.

(Eingelangt am 5. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Bereits *Klason*¹ hat nachgewiesen, daß der sich aus den Abgaskondensaten der Sulfitkochung von Koniferenhölzern abscheidende öllartige Körper nicht, wie bis dahin angenommen wurde, aus Terpenen, sondern der Hauptmenge nach aus p-Cymol besteht. *Kertész*², *Routala* und *Pohjola*³ sowie andere Forscher fanden, daß das Rohöl zu etwa vier Fünftel aus p-Cymol besteht und außerdem Dipenten sowie Sesquiterpene enthält. Als Ausgangsmaterial für das bei der Sulfitkochung gebildete p-Cymol können nur die Terpene der betreffenden Koniferenhölzer in Frage kommen. Da beim alkalischen Aufschluß⁴ von Koniferenhölzern kein p-Cymol gebildet wird, nehmen verschiedene Forscher als Ursache der Bildung beim Sulfitkochprozeß eine dehydrierende Wirkung der schwefeligen Säure an. Beim Übergang von Bisulfit- in Thiosulfationen soll eine Oxydation von Pinen erfolgen, wobei dieses über Terpeneol bzw. Terpinen in p-Cymol übergeführt werden soll. *Routala* und *Pohjola*³ zeigten jedoch, daß Sulfitkochsäure allein, ohne Anwesenheit von Holzsubstanz, nicht imstande ist, Pinen in p-Cymol überzuführen. Die Cymolbildung muß demnach eine andere Ursache haben.

In einer vorhergehenden Arbeit⁵ war gefunden worden, daß Lignin-substanzen hydroaromatischen Körpern, wie cyclischen Alkoholen, bei der thermischen Einwirkung unter Dehydrierung Wasserstoff entziehen,

¹ *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2343 (1900).

² *Z. Kertész*, Chemiker-Ztg. **40**, 945 (1916).

³ *O. Routala* und *A. Pohjola*, Pappers-Trävarutidskr. (Finnland) **16**, 289 (1934); Ref. Chem. Zbl. **1934 II**, 1393.

⁴ *H. Wienhaus*, Papierfabrikant **1937**, 399.

⁵ *Th. Kleinert*, Mh. Chem. **83**, 218 (1952).

diese in Aromaten überführen und dabei selbst hydriert werden. Im Zusammenhang mit diesen Befunden wurde die thermische Einwirkung von Terpentingölbestandteilen, vornehmlich α -Pinen auf Ligninsubstanzen untersucht. Das Lignin wurde in Form von Lösungen, und zwar einerseits als Fichtensulfitablauge, - andererseits in Form von alkoholischen Lösungen von Organosolv-Lignin⁶ verwendet. Die Versuche wurden im Autoklaven mit und ohne Säurezusätzen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß α -Pinen unter partieller Hydrierung der Ligninspaltstücke in p-Cymol übergeführt wird, das als solches abgetrennt und identifiziert bzw. nach der Sulfonierung als Bariumsalz der Sulfosäure nachgewiesen werden konnte.

Bei Anwesenheit von stärkeren anorganischen oder organischen Säuren erfolgt die p-Cymolbildung bereits bei Temperaturen zwischen 120 und 150° C, bei Anwesenheit von Säuren jedoch erst bei wesentlich über 200° C liegenden Temperaturen. Die Wasserstoffübertragung von Terpenen auf Ligninsubstanzen bei thermischer Einwirkung ist H-Ionen-abhängig, wie dies bereits für Hydroaromaten⁵ festgestellt worden ist. Es steht dies auch mit dem Befund⁷ in Einklang, daß die Wasserstoff-ionenkonzentration die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung des Benzols und seiner Homologen stark beeinflußt. Die starke pH-Abhängigkeit der dehydrierenden Wirkung der Ligninsubstanzen ist dementsprechend auch die wesentliche Ursache, daß beim stark sauren Sulfitaufschluß von Koniferenhölzern eine Dehydrierung der Terpene unter p-Cymolbildung erfolgt, dagegen beim alkalischen Aufschluß die Terpene als solche erhalten bleiben und nicht in p-Cymol umgewandelt werden.

Zusammenfassung.

Die p-Cymolbildung beim Sulfitkochprozeß von Koniferenhölzern ist die Folge einer durch die Wasserstoffionen der Kochsäure begünstigten Dehydrierung der in den Hölzern enthaltenen Terpene, wobei die Ligninsubstanzen in der Aufschlußflüssigkeit die Rolle der Wasserstoffakzeptoren spielen.

⁶ Th. Kleinert und K. v. Tayenthal, Z. angew. Chem. 44, 788 (1931); D. R. P. 532741.

⁷ B. Foresti, Chem. Zbl. 1940 II, 744.