

Oxydationsversuche an einigen Methanol- und Äthanol-Ligninen des Fichtenholzes.

Von

A. Wacek und W. Limontschew.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

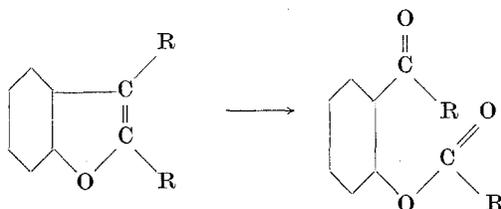
(Eingelangt am 3. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953.)

Bei partieller Oxydation von Alkanol-Ligninen wurden die Oxydationsprodukte sorgfältig von Säuren befreit und dann alkalisch verseift, wobei die Hauptmengen gebildeter Vanillinsäure erst nach der Verseifung gefunden wurden.

Dieser Befund spricht für das Vorliegen von Cumaronsystemen im Lignin, da von substituierten Cumaronen bekannt ist, daß sie bei Oxydation mit Chromsäure unter Sprengung des Furanringes den Ester eines Oxyketons geben.

Das von *K. Freudenberg*¹ entworfene Kondensationsschema sieht unter anderen Möglichkeiten vor allem auch bei dem Zusammentritt von Ligninbausteinen die Bildung von Cumaranen und Oxycumaranen, die bekanntlich sehr leicht in Cumarone übergehen, vor. Substituierte, besonders methoxylierte Cumarone, welche deutlich auf einen Zusammenhang mit dem Lignin hinweisen, wurden unter den thermischen Zersetzungsprodukten des Buchenholzes gefunden².

Cumarone lassen sich bei milder Oxydation an der Doppelbindung des Furankernes in der Weise aufspalten, daß der Ester eines Oxyketons entsteht:

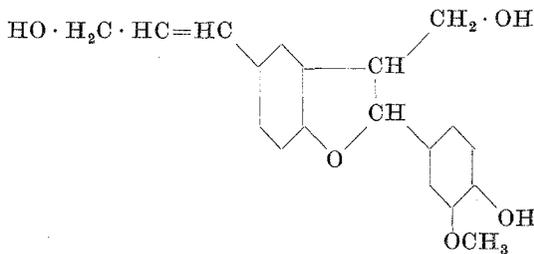


¹ *K. Freudenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1415 (1936); Tannin, Cellulose, Lignin, S. 136. Berlin, Julius Springer 1933.

² *A. v. Wacek* und *E. Nittner*, Cellulosechem. **18**, 29 (1940).

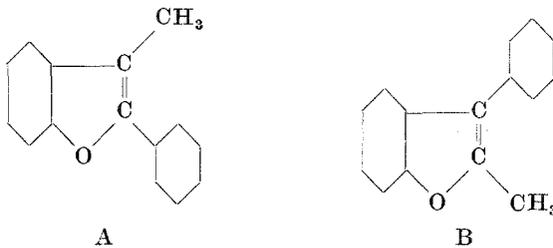
Diese Reaktion wurde in den letzten Jahren, besonders von *O. Dischendorfer* und Mitarbeitern³, zur Konstitutionsaufklärung verschiedener Cumarone mit Erfolg herangezogen. Bei gemischt aromatisch-aliphatisch substituierten Cumaronen, die als Modellsubstanzen für das Lignin synthetisiert wurden, konnten mit Oxydationsmethoden, wie sie für die oxydative Zerstörung des Lignins in Holz bekannt sind, ebenfalls solche Sprengungen des Furanringes durchgeführt werden⁴.

Vor kurzem hat *K. Freudenberg*⁵ gezeigt, daß auch bei künstlichem, durch Fermente aus Coniferylalkohol hergestelltem Lignin ein kristallisiertes dimeres Zwischenprodukt entsteht, der Dehydrodiconiferylalkohol, der den Cumaranring enthält.



Falls der von *H. Hibbert* als Baustein vermutete β -Oxy-coniferylalkohol, entweder von vornherein oder intermediär bei diesem Prozeß gebildet, mitbeteiligt ist, so würden Oxycumarane und daraus Cumaronsysteme entstehen können und bei durchlaufend fortgesetzter ähnlicher Verknüpfung „Cumaronketten“.

Bei der Kondensation eines Acyloins in der Art des α -Oxypropio-phenons mit Phenol bei 170° mittels Borsäureanhydrid⁴ entstehen die infolge des unsymmetrischen Baues des Acyloins zu erwartenden beiden Isomeren nebeneinander. Bei A geht die Sauerstoffbrücke des Furan- kernes zum Kohlenstoffatom 1 der aliphatischen Seitenkette des nächsten Bausteines, bei B zu Kohlenstoffatom 2.



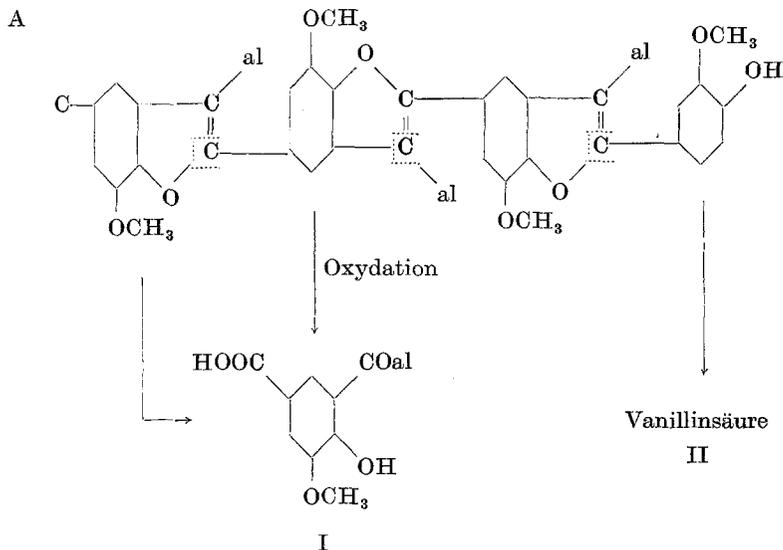
³ *O. Dischendorfer* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **80**, 58 (1949).

⁴ *A. Wacek* und *F. Zeisler*, Mh. Chem. **83**, 5 (1952).

⁵ *K. Freudenberg*, Holz als Roh- und Werkstoff **10**, 339 (1952).

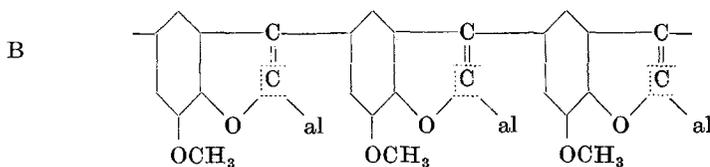
Ob bei einer fermentativen Kondensation ebenfalls beide Möglichkeiten auftreten, ist noch nicht bekannt, bei dem von *Freudenberg* isolierten Dimeren ist das Cumaranderivat nach A kondensiert. „Cumaronketten“ des Ligninbausteines müßten für den Fall einer Kondensation nach A oder B folgendermaßen aussehen:

Tafel I.



Vanillinsäure
II

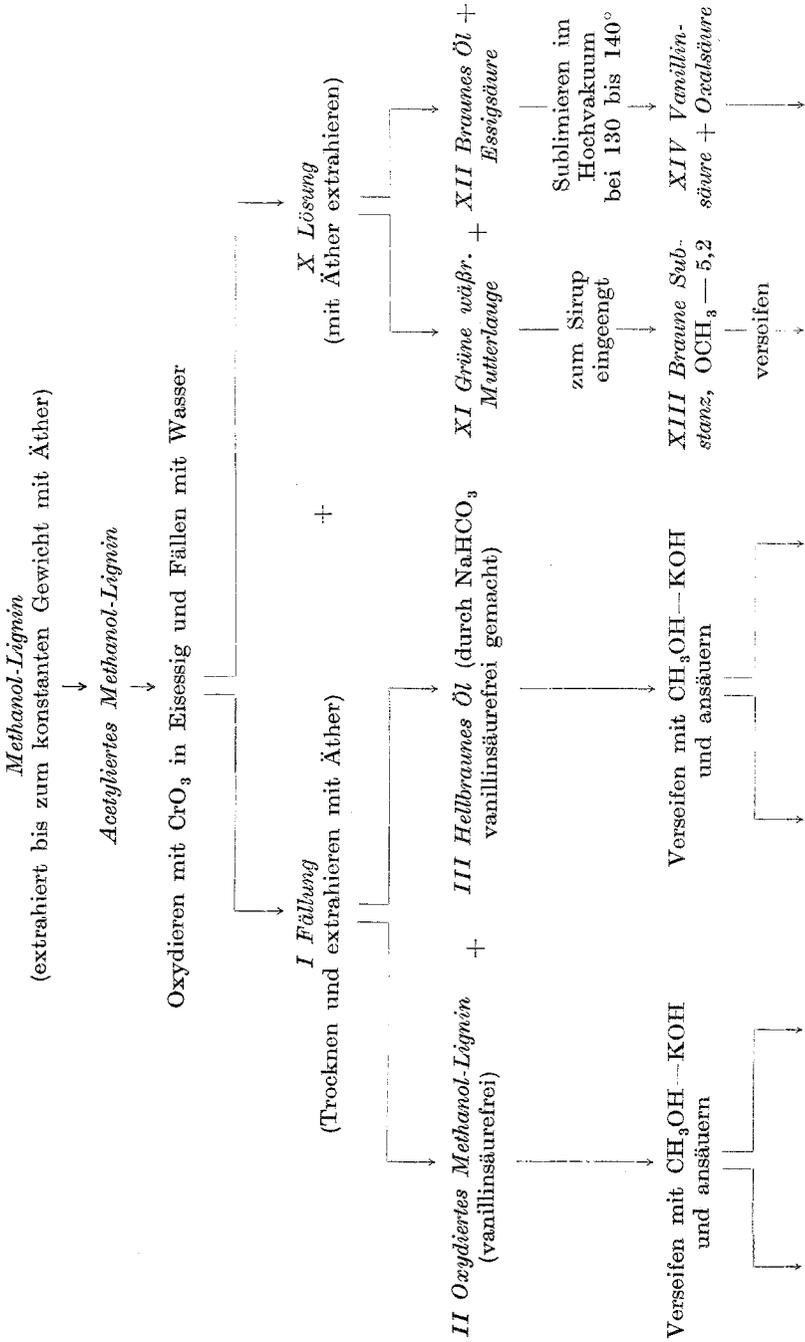
al = aliphatisch (CH₃ oder CH₂OH ?)

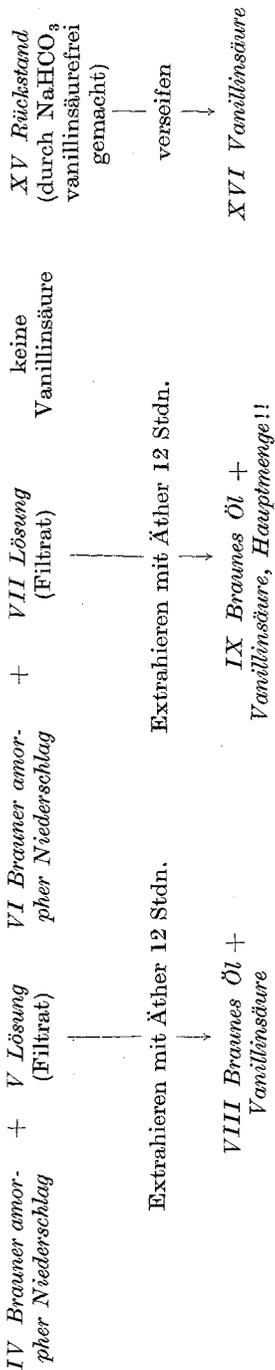


Schließlich könnte — Fall C — in der Kette, regelmäßig oder unregelmäßig abwechselnd, ein Zusammentritt nach A oder B erfolgen.

Bei einer selektiven, oxydativen Sprengung der Doppelbindung des Furankernes wäre im Fall A eine Umwandlung der C—C-Verknüpfung der Kerne in eine Esterbindung verhältnismäßig einfacher Ketosäuren zu erhoffen, eine nachfolgende Verseifung müßte eine weitgehende Depolymerisation ergeben. Im Falle B würde nur eine Abspaltung einfacher aliphatischer Säuren und ein Polyketon zu erwarten sein, im Falle C wenigstens eine teilweise Molekülverkleinerung.

Tafel 2.





Obwohl die Oxydation von Lignin und Ligninderivaten in allen möglichen Varianten schon sehr häufig untersucht wurde⁶, schien es uns interessant, die Kombination partieller milder Oxydation und nachfolgender Verseifung nach den bei Cumaronen gemachten Erfahrungen nochmals zu versuchen.

Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Ozon werden aromatische Kerne angegriffen, und es entstehen dabei auch Spaltstücke, deren Einordnung in ein größeres Molekül Schwierigkeiten bereitet. Dies hat besonders *H. Richtzenhain*⁷ auch im Vergleich mit Vanillin als Modellsubstanz genau untersucht. Milde Oxydation mit Chromsäure hat sich bei Cumaronderivaten zur selektiven Sprengung des Furanringes bewährt und war auch von *H. Hibbert* und seinen Mitarbeitern⁸ schon zur Oxydation von Holz und Lignin verwendet worden. Der Schwerpunkt ihrer Untersuchungen lag aber bei der Bestimmung der dabei entstandenen Essigsäure bzw. der —C·CH₃-Gruppierung, die nach ihren Befunden im ursprünglichen Holz kaum nennenswert vorkommt, im Äthanol-Lignin aber zu einigen Prozenten vorhanden ist.

Als Ausgangsprodukt für unsere Versuche nahmen wir den wasserunlöslichen Teil von nach *Hibbert* hergestelltem Äthanol- bzw. Methanol-Lignin, das zum Schutz der freien Hydroxylgruppen acetyliert oder methyliert und dann möglichst schonend (in Eisessig) mit CrO₃ oxydiert wurde. Die Menge Chromsäure wählten wir nach Vorversuchen so, daß nach Eingießen der Reaktionslösung in Wasser noch ein Teil des Lignins unlöslich

⁶ *F. E. Brauns*, The Chemistry of Lignin, S. 536—560. New York: Academic Press Inc. Publishers (1952).

⁷ *H. Richtzenhain*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 269 (1942).

⁸ *W. S. MacGregor*, *T. H. Evans* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 41 (1944).

ausfiel, also nicht eine vollkommene Zertrümmerung in kleine Bruchstücke zu erwarten war, was am besten bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen Äthanol-Lignin und CrO_3 der Fall war. Die Ausbeute an mit Wasser wiederausfällbarem Oxydationsprodukt beträgt von 1 g Lignin dann bei acetyliertem Ausgangsmaterial durchschnittlich 0,6 g, bei methyliertem Äthanol-Lignin 0,8 g. Sie ist unabhängig davon, ob bei Zimmertemperatur (24 Stdn.) oder am Wasserbade (10 bis 15 Min.) oxydiert wurde, doch ist es vorteilhaft, die Zugabe der Chromsäure unter Kühlung vorzunehmen, da die Reaktion sonst zu heftig einsetzt. Wird das Chromsäureanhydrid in Intervallen von 24 Stdn. in kleinen Portionen zugeführt, so sinkt die Ausbeute an mit Wasser wieder ausfällbarer Ligninsubstanz ab. Ebenso sind nach einer Wiederholung der Oxydation unter gleichen Bedingungen an ausgefälltem, schon einmal oxydiertem Lignin dann zwei Drittel des Materials nicht mehr mit Wasser fällbar. Jede Oxydation macht also das Material immer weniger beständig gegen weitere Oxydationen.

Die Aufarbeitung der Oxydationsansätze wurde nach dem obenstehenden Schema (Tafel 2) durchgeführt. Da wir feststellten, daß schon in den Oxydationsmutterlaugen etwas Vanillinsäure vorhanden ist, wurden prinzipiell alle Fraktionen zuerst peinlichst durch Extraktion entweder mit Äther oder Bicarbonatlösung frei von Vanillinsäure gemacht. Nach den entwickelten Gedankengängen müßte zumindest ein Teil der Vanillinsäure vorerst als Ester vorliegen und erst durch Verseifung frei werden; allerdings nur, wenn der Guajacylrest endständig in α -Stellung als Substituent an einem Cumaronkern sitzt. Tafel 1 (A II).

Ob die in der Mutterlauge (X) von vornherein vorhandene, übrigens kleine Menge Vanillinsäure (XIV) durch Umesterung oder Verseifung während der Oxydation entstanden ist oder überhaupt in anderer Bindung vorlag, ist nicht zu entscheiden. Die Hauptmengen Vanillinsäure, die bei der Aufarbeitung gefunden wurden, sind jedenfalls erst nach alkalischer Verseifung von vorher vanillinsäurefrei gemachten Fraktionen (VIII, IX und XVI) entstanden. Die aus 1 g Methanol-Lignin erhaltenen Mengen sind an und für sich klein (zirka 0,02 g), offensichtlich noch höher molekulare Anteile sind in größerer Menge vorhanden. Dies spricht für keine gleichmäßige Cumaronverkettung, sondern für Fall C oder für eine Weiterkondensation (kern \rightarrow aliphatische Seitenkette).

Anzeichen für das Vorliegen komplizierter Vernetzungen sind Benzolpolycarbonsäuren, die in allerdings undurchsichtiger Reaktion bei alkalischer Druckoxydation von Lignin schon vor langer Zeit von *F. Fischer*, *H. Schrader* und *A. Friedrich*⁹ gefunden wurden. Solche Benzolpolycarbonsäuren, nämlich Pyromellithsäure und Benzolpenta-

⁹ Abh. Kohle 6, 1 (1923). — *H. Schrader*, ebenda 6, 27 (1923).

carbonsäure, wurden aber vor kurzem auch von *D. E. Read* und *C. B. Purves*¹⁰ bei der Permanganatoxydation von sehr schonend mit Perjodat hergestelltem Lignin unter den Bruchstücken identifiziert. Eine sekundäre —C—C-Kondensation mit dem Kern ist bei diesen Bedingungen wohl sehr unwahrscheinlich.

Die Tatsache, daß bei unseren Versuchen ein Teil der Vanillin- bzw. Veratrumsäure erst nach Verseifung freigemacht wird, spricht aber jedenfalls dafür, daß in den Alkanol-Ligninen teilweise ein Cumaronsystem vorliegt.

Experimenteller Teil.

Methyliertes Äthanol-Lignin (Fichte): Nach *H. Hibbert*¹¹ hergestelltes Äthanol-Lignin wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert. Alkoxygehalt des Endproduktes (ber. als —OCH₃) 28,9%.

Acetylierung von Methanol-Lignin (Fichte): Das wie oben hergestellte Methanol-Lignin wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der unlösliche Anteil (12 g) wurde mit einer Mischung Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:1, 40 ccm) 2 Stdn. am Wasserbade erhitzt, nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemp. in Wasser gegossen und 2mal aus Eisessig umgefällt. Ausbeute 14,4 g.

Oxydationen.

Die Oxydationen wurden in chromsäurebeständigem Eisessig ausgeführt. Das methylierte Äthanol-Lignin, das schwer löslich ist, wurde in Suspension bei Siedehitze oxydiert. Durch den Kühler wurde portionsweise innerhalb von 2 Stdn. festes CrO₃ (für 1 g Ligninpräparat 1 g) zugeführt, das nach und nach durch den kondensierenden Eisessig gelöst und hineingespült wurde. Nach Einengung auf 10 ccm wurde der Ansatz samt etwas ungelöster Substanz in 300 ccm Wasser gegossen und der Niederschlag nach Absaugen und Waschen bei 80° im Vak. getrocknet. Ausbeute 0,8 g. Es wurde pro Charge nicht mehr als 1 g Lignin oxydiert.

Das acetylierte Methanol-Lignin ist in Eisessig leicht löslich, so daß auch in der Kälte gearbeitet werden kann. Das CrO₃ wurde dann so zugeführt, daß 1 g davon, in Wasser-Eisessig 1:1 gelöst, unter Kühlung in die Lösung von 1 g Lignin in 5 ccm Eisessig eingetropfelt wurde, wobei nichts ausfällt. Nach 30 bis 40 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. ist die Chromsäure verbraucht, doch arbeiteten wir nach 48 Stdn. auf. Nach Eingießen in Wasser betrug die Ausbeute an gefälltem, gewaschenem und getrocknetem Produkt von 1 g Lignin 0,6 g (I).

Um den gelösten Anteil zu isolieren, wurde die Lösung (X) 12 Stdn. mit Äther extrahiert, worauf der Äther und der Eisessig im Vak. abdestilliert wurden.

Aus 11 Ansätzen zu je 1 g erhielten wir ungefähr 1,23 g eines braunen zähflüssigen Öles (XII). Ein kleiner Teil von (XII) wurde im Vak. bei 130 bis 140° (0,1 Hg mm) sublimiert. Es bildete sich eine geringe Menge eines Sublimats, das zum Großteil aus Vanillinsäure bestand, der etwas Oxalsäure beigemischt war. Diese Vanillinsäure war also schon während der Oxydation abgespalten worden. Der Hauptteil von (XII) wurde deshalb mehrmals

¹⁰ *D. E. Read* und *C. B. Purves*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 120 (1952).

¹¹ *A. B. Cramer*, *M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 513 (1939).

mit NaHCO_3 -Lösung digeriert, bis eine kleine Probe von so behandeltem Material sich als frei von Vanillinsäure bzw. sublimierenden Substanzen erwies. Hierauf wurde mit verd. alkohol. KOH (2 g KOH, 15 ccm CH_3OH , 15 ccm H_2O) pro 2 g Material 1 Std. lang am Wasserbad erhitzt und nach Abdestillieren des Alkohols mit HCl schwach angesäuert. Die wäßr. Lösung wurde ohne Rücksicht auf kleine Mengen ausgefallener Festschubstanz ausgeäthert. Aus dem Ätherrückstand sublimierte Vanillinsäure (XVI).

Die aus dem Oxydationsansatz durch Wasserzusatz erhaltene Fällung (I) wurde bis zum konstanten Gewicht mit Äther extrahiert. Der Rückstand (II) war daher naturgemäß frei von Vanillinsäure. Der in Äther lösliche Anteil (III) — ein hellbraunes Öl — wurde in der gleichen Weise wie oben angegeben, mit NaHCO_3 von Vanillinsäure befreit. Die Verseifung und die weitere Verarbeitung geschah nach Schema Tafel 2. In beiden Fällen fand sich die Vanillinsäure erst nach der Verseifung und weitaus die Hauptmenge in dem ätherlöslichen Anteil der Fällung (IX).

Zur Durchführung der Arbeit wurden von der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung Mittel zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei.