

safranin in bezug auf Ausbildung eines „normalen“ Bildes, sondern gab nur eine Ausbleichung, die aber auch bei der lange belichteten Platte um etwa 20° E.-H. weiter reichte und vor allem viel intensiver war. Ebenso verhielt sich das Pinakryptogelb. Ähnlich, wenn auch in verschieden hohem Grade, wirken auch Kristallviolett, Fuchsin, Malachitgrün, Brillantgrün, Brillanthodulinrot. Auch unter strengem Blaufilter erfolgt eine gute Ausbleichung durch Phenosafranin (ohne KBr), wenn dem Prozesse genügende Zeit gewährt wird. Es ist dies vielleicht nicht unnötig zu erwähnen, da man aus der in den Abbildungen ersichtlichen starken Farbenempfindlichkeit derartiger Schichten schließen könnte, daß im weißen Lichte die langwelligen Strahlen mit ausschlaggebend gewesen seien.

Die photochemisch ausbleichende Wirkung der Desensibilisatoren ist also auch bei Abwesenheit von Bromionen stets zu konstatieren und damit auch die Annahme eines Oxydationsprozesses in allen diesen Fällen berechtigt.

Für die Beurteilung des Wesens der Desensibilisierung vom chemischen Standpunkte aus ist es wichtig, daß der alte Eisenoxalatentwickler ohne Zusätze eine fast ebenso starke Desensibilisierung ausübt wie die organischen Farbstoffe in den alkalischen Entwicklern. Es liegt nahe, auch hier die Oxydationsprodukte, die sich ja sehr rasch an der Luft bilden, für den Vorgang der Desensibilisierung verantwortlich zu machen, doch ist bisher noch kein einwandfreier Beweis erbracht worden für die Richtigkeit dieser Annahme.

In dieser Beziehung ist nun auch ein neues Verfahren von K. Binder<sup>6)</sup> beachtenswert, das geeignete komplexe Eisen-Phenol-Verbindungen zur Herstellung von „Tageslicht-Entwicklern“ verwendet. Es kommen nach diesem patentierten Verfahren vor allem die von Weinland und Binder<sup>7)</sup> isolierten Alkalisalze der

<sup>6)</sup> K. Binder, Photogr. Korrespondenz 1927, 11; vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Photogr. Rundschau 1927, Nr. 3.

<sup>7)</sup> Weinland u. Binder, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 148, 1113, 1117 [1912].

Tribrenzcatechin-ferrisäure in Betracht, so z. B. das normale Kaliumsalz von der Formel:  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das in haltbarer Form dargestellt werden kann. Diese Salze lösen sich in Wasser mit intensiv rubinroter Farbe, vermöge deren sie schon eine starke Schirmwirkung ausüben, die sich zu der offenbar auch vorhandenen rein chemisch desensibilisierenden Wirkung hinzuaddiert. Nach Untersuchungen des Verfassers a. a. O. erfüllt der Bindersche Tageslichtentwickler seine Aufgabe in zufriedenstellender Weise, doch hat er die unangenehme Eigenschaft, nach kurzem Gebrauch stark in seiner Entwicklungskraft einzubüßen. Auch ist es unwahrscheinlich, daß die heute sehr verwöhnten Photographierenden sich noch mit derartigen eisenhaltigen Lösungen befassen werden, zumal auch die Kontrolle des Negativs in der intensiv roten Flüssigkeit fast unmöglich ist. Immerhin ist die desensibilisierende Eigenschaft jener Eisenphenolverbindungen von hohem theoretischem Interesse.

Das Bestreben, die Erfindung der Desensibilisierung weiter auszubauen, zeigt sich auch in mehrfachen neueren Bemühungen, Einrichtungen zu konstruieren, vermittle deren man die exponierten Platten bei Tageslicht in die Desensibilisierungslösung bringen und somit ganz ohne Dunkelkammer auskommen will. Jedenfalls scheint die Bedeutung der Plattennarkose für die gesamte photographische Praxis doch allmählich erkannt zu werden. [A. 99.]

#### Literaturnachweis:

Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, 2. Aufl., Leipzig 1922.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, 2. Aufl., Dresden 1921.

Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverfahren (Eders Handb., Bd. II, 1), Halle 1927.

A. von Hübl, Photogr. Rundschau 1924, Nr. 8; 1925, Nr. 6, 7, 10, 14.

Lumière u. Seyewetz, Bull. Soc. Chim. France 1921, S. 565–583.

## Untersuchung der in schwedischem Nadelholzteer enthaltenen Phenole.

Von PETER KLASON und HJ. MELLQUIST, Stockholm.

(Eingeg. 9. März 1927.)

M. Nencki und N. Sieber<sup>1)</sup> haben schon früher die in russischem Nadelholzteer vorhandenen Phenole untersucht. Sie destillierten hierbei den Teer, um ihn vom Pech zu befreien, unter gewöhnlichem Druck und schüttelten dann das Destillat mit Sodalösung, um die Fettsäuren zu entfernen. Der ungelöst bleibende Teil des Teers wurde einer Behandlung mit Alkali unterworfen, um die Phenole in Lösung zu bringen, die dann mit Säure in Freiheit gesetzt wurden. Die bei der Destillation der Phenole erhaltenen Fraktionen wurden in Äther gelöst und mit alkoholischer Kalilösung versetzt; hierbei wurden in gewissen Fällen in Äther unlösliche Kalisalze erhalten. Aus den Kalisalzen wurden die Phenole dargestellt, und von den so gereinigten Phenolen Analysen ausgeführt. Von anderen Fraktionen konnten kristallisierende Pikrate dargestellt werden. In den Fällen, in denen weder Pikrate noch unlösliche Kalisalze zu erhalten waren, wurde die Fraktion direkt analysiert.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, durch Fraktionierung allein genügend reine Substanzen zu erhalten,

<sup>1)</sup> Arch. Sciences biol., Pétersbourg II, 359; Chem. Ztrbl. 1894, I, 223.

wurde in der folgenden Untersuchung besonders Gewicht darauf gelegt, wenn möglich kristallisierte Verbindungen herzustellen und deren Reinheit durch Ermittlung eines konstanten Schmelzpunktes festzustellen. Wir entfernten die Säuren durch Methylieren und darauffolgende Verseifung, eine Methode, die bequemer ist und ein bedeutend reineres Produkt ergibt als die früher benutzten Verfahren. Außerdem sind die methylierten Phenole bei wiederholter Destillation nicht so empfindlich und dunkeln nicht an der Luft nach. Das Abtrennen des Teers vom Pech wurde durch Vakuumdestillation vorgenommen.

Mit Ausnahme von Kresol, das im russischen Teer nicht vorhanden war, haben wir dieselben Phenole nachgewiesen wie Nencki und Sieber. Um genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben, wurde in einem Carboofen bei Iggesund in Norrland hergestellter Teer (10 kg) in kleineren Portionen bei 30 mm Druck destilliert. Die beiden ersten Fraktionen waren lichtgelb und dünnflüssig, die letzte Fraktion war braun und dickflüssig. Jede dieser Fraktionen wurde mit einer 10%igen Kalilauge geschüttelt. Zweckmäßig verwendet man soviel Alkali, daß man eine klare Lösung erhält;

darau wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wonach sich noch eine kleinere Menge von indifferenten Ölen ausscheidet. Die alkalische Lösung wurde mehrere Male mit Äther ausgezogen, dann wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei die Phenole und die in Wasser unlöslichen Fettsäuren ausfielen. Die saure Lösung wurde an der Luft konzentriert, wobei sich ein Teil der Phenole abschied. Es wurden 1,5 kg Phenole und unlösliche Fettsäuren, nach der Fraktionierung 0,8 kg erhalten. Die Fraktionen wurden dann mit Methylsulfat methyliert und die Fettsäuren durch Verseifung entfernt. Schließlich wurden die Phenole fraktioniert, bis die Siedepunkte möglichst konstant waren.

Die tiefst siedenden Fraktionen gingen bei 177–179° bei gewöhnlichem Druck über und lieferten ein wasserhelles, stark riechendes Öl, das bei der Analyse 79,00% C und 8,06% H ergab. Dieser Zusammensetzung entspricht am besten ein methyliertes Kresol, das 78,69% C und 8,19% H enthält. Das Öl wurde mit Permanganat oxydiert. Das gereinigte Produkt kristallisierte in weißen, glänzenden Prismen (Schmelzpunkt 163–164°). Durch Titrierung wurde ein Mol.-Gew. von 154 (ber. für  $C_8H_8O_3$  152) erhalten. Die Carbonsäure wurde bei 140° mit rauchender Salzsäure entmethyliert. Die entstandene Säure gab keine Färbung mit Ferrichlorid, sondern nur eine hellgelbe Trübung. Salicylsäure war also nicht anwesend, woraus folgt, daß die Fraktion kein o-Kresol enthalten konnte. Offenbar war die erhaltene Säure p-Oxybenzoesäure, die mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung gibt. Da die methylierte p-Oxybenzoesäure bei 184,2° schmilzt (Oppenheim, Pfaff) und methylierte Metaoxybenzoesäure bei 106–107° (Körner), so ist es sehr wahrscheinlich, daß unsere Säure ein Gemisch beider darstellte. In der Tat hat B. Holmberg<sup>2)</sup> vor kurzem durch Bromierung von Ofenteerfraktionen Tribrommetakresol erhalten.

Die Fraktion 177–179° ist also ein Gemisch von p- und m-Kresol und enthält kein o-Kresol.

Die nächste, etwas umfangreichere Fraktion ging bei 197–200° über. Sie ergab bei der Nitrierung mit 25%iger warmer Salpetersäure ein nicht kristallisierendes, bräunliches Öl. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich nach dem Erkalten gelbe Kristallnadeln ab, die nach dem Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 92–93° zeigten. Zum Vergleich wurde Guajacol methyliert und nitriert, wobei gelbe Kristalle von derselben Farbe und demselben Aussehen wie unser Präparat erhalten wurden, die einen Schmelzpunkt von 96° hatten (Dimethyläther des 4-Nitro-1,2-Dioxybenzols). Beim Erhitzen mit Permanganat trat keine Oxydation ein. Auf Grund dieser Tatsachen und nach der Analyse erwies sich diese Fraktion als ein Methyläther des Nitroguajacols:

Gef. C 52,77% H 5,41% N 7,56%  
Ber. C 52,46% H 4,92% N 7,60%

Zwischen 205–210° wurde ein schwach gelbliches Destillat erhalten, dessen Menge beträchtlich größer war als die der vorhergehenden Fraktion. Ein Teil wurde nitriert. Nach Abtrennung des braunen Öles, das später in feste Form überging, wurde aus dem Filtrat beim Verdünnen eine dichte Fällung von gelben Kristallnadeln erhalten (Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant 112–113°). Die Analyse ergab Zahlen, die auf den Methyläther des Nitrokresols schließen lassen:

Gef. C 54,54% H 5,71% N 7,09%  
Ber. C 54,82% H 5,58% N 7,11%

Aus dem Filtrat dieser Nitroverbindung wurde in beträchtlicher Menge das oben erwähnte methylierte Nitroguajacol (Schmelzpunkt 94–95°) erhalten.

Bei der Oxydation der Fraktion lies sich eine Carbonsäure herstellen, die nach Abspaltung der Methoxygruppen die Reaktion der Protocatechusäure ergab.

Diese Fraktion bestand also aus einem Gemisch von methyliertem Guajacol und methyliertem Kresol, wobei letztere Verbindung überwog.

Bei der Nitrierung einer bei etwa 227° siedenden Fraktion wurde als Hauptprodukt der oben erwähnte Methyläther des Nitrokresols erhalten (Schmelzpunkt 108–109°):

Gef. C 54,24% H 5,67% N 7,17%  
Ber. C 54,82% H 5,58% N 7,11%

Um festzustellen, ob diesem Kresol eine den abweichenden Siedepunkt erklärende andere Stellung der Methoxygruppen zukommt, wurde die Carbonsäure in der üblichen Weise dargestellt. Nach sorgfältiger Reinigung betrug der Schmelzpunkt konstant 166–167°. Nach dem Erkalten war aber die Farbe dieser Verbindung schwach braun; sie kristallisierte in größeren Kristallen als die früher dargestellten Carbonsäuren und war nicht rein weiß zu erhalten. Unter dem Mikroskop sah die Substanz nicht völlig homogen aus. Durch Titrierung wurde ein Mol.-Gew. von 188 ermittelt. Da aber die durch Spaltung mit Salzsäure erhaltene Oxyssäure die Reaktionen der Protocatechusäure gab, muß man annehmen, daß die Hauptmenge der Fraktion ein methyliertes Kresol war.

Aus der Fraktion 232–235° wurde auch das früher erwähnte methylierte Kresol erhalten. Die Nitroverbindung schmolz konstant bei 105–106°. Analyse: C 55,00%, H 5,98%, N 7,09%.

Bei der Oxydation dieser Fraktion wurde ebenfalls die Säure nicht rein weiß erhalten; sie schmolz konstant bei 177–178°. Die Oxyssäure gab die Reaktion der Protocatechusäure. Auch diese Fraktion besteht in der Hauptsache aus dem Methyläther des Kresols.

Von der Fraktion 240–245° wurde ein Teil mit 25%iger Salpetersäure nitriert. Aus dem Filtrat schieden sich bei der Verdünnung gelbe Nadeln aus, die schwieriger umzukristallisieren waren als die oben erwähnten. Bei der Abkühlung blieb ein Teil als feines Mehl in der Lösung suspendiert, das durch das Filter ging. Die Kristalle waren feine Nadeln, etwas stärker gelb als die Nitroverbindung des Methyläthers des Kresols. Nach dem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt konstant 101–102°.

$C_6H_2(OCH_3)_2C_2H_5NO_2$  Gef. C 55,28% H 6,00% N 6,78%  
Ber. C 56,87% H 6,63% N 6,16%

Beim Umdestillieren des Öles wurde eine Probe des Destillats bei 241° genommen.

$C_6H_3(OCH_3)_2C_2H_5$  Gef. C 72,03% H 7,27%  
Ber. C 72,28% H 8,43%

Die Oxydation des Öles mit Kaliumpermanganat ergab Dimethylätherprotocatechusäure.

$C_6H_{10}O_4$  Gef. C 58,65% H 5,48%  
Ber. C 59,34% H 5,49%

Abspaltung der Methoxygruppen führte zu Protocatechusäure, die mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung gab, die nach Zusatz von etwas Sodalösung in dunkelrot überging. Sie reduzierte ammoniakalische Silberlösung, dagegen nicht Fehling'sche Lösung, und gab mit Bleizucker eine weiße Fällung, die sich in Essigsäure löste. Der Schmelzpunkt der Dimethylätherprotocatechusäure war 174° (Schmelzpunkt nach Graebe und Körner 179,5°).

Die nächste Fraktion siedete bei 257–260° und gab keine kristallisierte Nitroverbindung. Das Öl wurde wie

<sup>2)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 8 [1926].

üblich mit Permanganat oxydiert, wobei eine Carbonsäure erhalten wurde, die konstant bei 178–179° schmolz. Nach der Spaltung mit Salzsäure wurden die Reaktionen der Protocatechusäure erhalten. Bei der Ausfällung der Carbonsäure mit Salzsäure trat ein deutlicher Essigsäuregeruch auf, der bei den vorhergegangenen Oxydationen nicht bemerkt wurde. Nach dem Überdestillieren der Essigsäure mit Wasserdampf wurde ein Silbersalz dargestellt, das in flachen silberglänzenden Nadeln erhalten wurde: Ag 64,56%, ber. 64,65%. Wahrscheinlich besteht die Nebenkette aus einer Propylgruppe, wofür auch die Ergebnisse einer Elementaranalyse sprechen:

$C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_7$	Gef. C 73,08%	H 8,41%
	Ber. C 73,33%	H 8,89%

Es mag hier bemerkt werden, daß Pictet und Gaulis<sup>3)</sup> bei der trockenen Vakuumdestillation von Nadelholzlignin, das nach dem Verfahren von Willstätter hergestellt wurde, in der Fraktion 210–250° Eugenol als Benzoyl-eugenol identifizieren konnten. Da nun Eugenol sich in seiner Zusammensetzung von Propylguajacol nur durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, lag der Gedanke nahe, anzunehmen, daß unsere Verbindung methyliertes Eugenol wäre. Dies kann aber nicht der Fall sein, denn Eugenol gibt nach unseren Versuchen bei der Oxydation mit Permanganat keine Essigsäure. Überdies hat methyliertes

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 6, 627 [1923].

Eugenol einen intensiven und lang anhaltenden Geruch nach Nelkenblumen, während unsere Verbindung nur einen undefinierbaren schwachen Geruch hatte. Dagegen erschien es möglich, an eine Identität unserer Verbindung mit Isoeugenol zu denken. Leider hatten wir nicht mehr genug Substanz, um diese Frage zu entscheiden; wir hoffen aber Gelegenheit zu haben, dies noch nachzuholen.

Bei der Untersuchung der übrigen höher siedenden Phenole konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden, mit Ausnahme der bei 176° schmelzenden Dimethylätherprotocatechusäure. Auch hier trat der Geruch nach Essigsäure auf, der zugleich etwas an den von Buttersäure erinnerte, was auf eine längere Nebenkette als die Propylgruppe hindeutet.

Das bei der Oxydation nicht angegriffene Öl gab bei der Reduktion mit Zinkstaub Dämpfe mit deutlichem Naphthalingeruch.

Die übrigbleibenden methylierten Nitrophenole wurden zwecks Darstellung von Azofarbstoffen in die Azoverbindungen übergeführt und diese mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe färbten Wolle gelb bis gelbbrot.

Der von uns untersuchte Nadelholzteer enthält also p- und m-Kresol, aber kein o-Kresol, außerdem Guajacol, Kreosol, Äthylguajacol und entweder Propylguajacol oder Isoeugenol, wobei die Menge des Kreosols überwiegt. Dies Ergebnis spricht für die Annahme, daß das Nadelholzlignin in näheren konstitutionellen Beziehungen mit dieser Verbindung steht. [A. 31.]

## Lignin- und Oxycellulosetheorie.

### Dritte Mitteilung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 6. August 1927.)

Daß bei der Vermoderung des Holzes Oxycellulose entsteht, ist nicht zweifelhaft. Die Oxycellulosebildung erfolgt aber nicht nur unter der Einwirkung des Luftsaurestoffes, sondern, wie sich neuerdings ergeben hat, auch durch die Tätigkeit der holzzerstörenden Pilze. Zu dieser Schlußfolgerung führte nachfolgende Beobachtung: Eine größere Menge des Pilzes *Merulius lacrymans*, der auf Holzschwellen gewuchert hatte, wurde in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Während der Lagerung schrumpfte infolge des Luftabschlusses der Pilz allmählich ein, gleichzeitig schied sich am Boden der Flasche eine dunkelbraune Flüssigkeit aus, deren Menge allmählich zunahm. Die Flüssigkeit reagierte sauer und gab deutlich die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion, sie enthielt wasserlösliche Carbonylsäuren, die zum größten Teil dunkel gefärbt und aus essigsaurer Lösung durch Bleizucker fällbar waren, teils wie Glucuronsäure erst durch Bleiessig niedergeschlagen wurden. Beide Säuren sind aus Cellulose durch den Lebensprozeß der Pilze entstanden, sie bilden mit unversehrter Cellulose unter Paarung Oxycellulose.

Daß die Cellulose bei der Kohlenbildung eine wesentliche Rolle gespielt hat, lehrt unter anderem die Untersuchung der Lignite. Schon früher war darauf hingewiesen, daß die Lignite noch beträchtliche Mengen von Cellulose enthalten. Inzwischen sind die Prüfungsverfahren vervollkommen. Es ist jetzt ermöglicht,

auch das Lignin quantitativ zu bestimmen<sup>1)</sup>. Gesamtanalysen von 3 Ligniten gibt die Tabelle. Hiernach wiesen die Lignite 1 und 2 (harte, feste, holzartige Massen) noch den gesamten Ligningehalt der ursprünglichen Nadelhölzer (28–30%) auf. Gleichzeitig vorhandene Huminsäuren, ihre Anhydride und Ketone (22 bzw. 41%) können somit nicht vom Lignin herühren, sie müssen aus der Cellulose entstanden sein. Die Summe von Huminstoffen, Cellulose und wasserlöslichen Carbonylsäuren beträgt bei Lignit 1 etwa 55%, bei Lignit 2 etwa 54%, ist also nur etwa 10% geringer als die Menge der Cellulose in frischem Holz. Der alkalilösliche Lignit 3 enthält 15,3% Cellulose, er löst sich in 1% iger kalter Sodalösung bis auf 1,9% auf, die Cellulose ist somit im wesentlichen als Oxycellulose vorhanden.

Es ist nicht angängig, für die Lignite einen besonderen, von dem der erdigen Braunkohle abweichenden Inkohlungsprozeß anzunehmen. Die Inkohlung verläuft bei den Ligniten nur langsamer, so daß sich die einzelnen Phasen leichter überblicken lassen. Zudem ist darauf hinzuweisen, daß, mit Ausnahme der deutschen Vorkommen, die meisten Braunkohlen lignitisch sind. Daher ist gerade das Studium der Lignite geeignet, die Frage nach den Vorgängen bei der Kohlebildung zu klären.

Noch auf einem anderen Wege konnte nachgewiesen werden, daß die Huminsäuren und Kohlen zum großen

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, A. 17.