

weichungen gegenüber den schon bekannten Ergebnissen feststellen. Die günstigste Ausbeute an aromatischer Substanz betrug 16% Protocatechusäure, neben 12,5% Oxalsäure und einer Höchstaubeute an Ligninsäuren von 28%, die die Zusammensetzung 70,3% C, 4,0% H hatten; Methoxyl fehlte vollständig.

Wird das Gl.-Lignin längere Zeit mit siedenden verdünnten Alkalien in einer Stickstoffatmosphäre behandelt, so tritt keine sichtbare Veränderung ein. Die stabile ätherartige Bindung der Methoxylgruppen muß demnach auch in dem Junglignin vorhanden sein.

Gegen biologische Einflüsse verhielten sich das Glykol- wie das Salzsäurelignin sehr resistent. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch S. Tenney und A. Waksman⁶¹⁾, die sich sehr eingehend mit der Natur und Geschwindigkeit der Zersetzung der einzelnen organischen Komplexe in verschiedenen Pflanzen unter aeroben Bedingungen beschäftigt hätten.

Überblick.

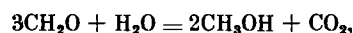
Überblickt man nun noch einmal die gesamten experimentellen Befunde, so läßt sich unter gleichzeitiger Verknüpfung mit den Ehrlich'schen Forschungsergebnissen kurz folgendes sagen:

Das Lignin der Gräser, insbesondere das Junglignin des Bambusrohres, baut sich auf aus Kohlehydraten und Kohlehydratsäuren, die sich zunächst zur Bildung der Pektinstoffe zusammenschließen, um

⁶¹⁾ Soil. Science 28, 55—84 [1929]; ref. Cell. 11, 131 [1930].

dann zufolge der durch das Altern bewirkten Veränderungen in das Lignin überzugehen. Aus dieser Art der Ligninbildung erklären sich auch am besten die auf verschiedenen Wegen aus dem Lignin erhaltenen Spaltstücke: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Vanillinsäure, Guajacol, Protocatechusäure, Pikrinsäure und Galaktose.

Über die Möglichkeit der Bildung von aromatischen Komplexen aus aliphatischen Ketten ist schon mehrfach in der Literatur berichtet worden. Wir erinnern an die neuere Arbeit von P. Klason⁶²⁾, der die Pentosen als Muttersubstanz des Lignins annimmt, die durch den in den Blättern synthetisch gebildeten Formaldehyd methyliert werden:



und der dann weiter die Ligninbildung als einen Atmungsprozeß des Holzes hinstellt.

Wenn auch bis zur endgültigen und einwandfreien Deutung der Entwicklungsgeschichte des Lignins noch viele Schwierigkeiten zu überwinden und manche zurzeit noch ungenügend beantwortete Fragen zu klären sind, so ist doch der zum Erfolge führende Weg gezeigt. Hierzu haben die früheren Arbeiten von P. Klason⁶³⁾ und B. Rassow und Zschenderlein⁶⁴⁾ schon die ersten Beiträge zur Ligninbildung aus den Kohlenhydraten geliefert. [A. 157.]

⁶²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1548 [1930].

⁶³⁾ Ark. Kemi, Mineral. Geol., Nr. 15, S. 21 [1917].

⁶⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 34, 204 [1921].

Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen.

IV. Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe¹⁾.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dipl.-Ing. W. FORST,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. August 1931.)

Frühere Untersuchungen²⁾ über die Vorgänge, welche der Spaltung und Kondensation gasförmiger Kohlenwasserstoffe zugrunde liegen, haben zu der Anschauung geführt, daß diese Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß der zugeführten Wärme in erster Reaktion in radikalartige Bruchstücke zerfallen. Diese Zwischenprodukte sind auf Grund ihrer freien Valenzen außerordentlich leicht der Kondensation zu wärmebeständigeren, aromatischen Körpern zugänglich.

In vorliegender Arbeit wird die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe, wie sie im Paraffinöl, im Petroleum und im Hartparaffin vorkommen, einer Untersuchung unterzogen.

Ähnliche Versuche mit Paraffin und Petroleum als Ausgangsprodukt sind von Egloff und seinen Mitarbeitern³⁾ beschrieben worden. Die geringe Ausbeute an aromatischen Anteilen, welche bei diesen älteren Versuchen erreicht worden ist, muß in erster Linie auf die Verwendung eines eisernen Rohres als Reaktionsraum zurückgeführt werden, dessen ungünstiger Einfluß auf Kondensationsvorgänge schon früher beschrieben worden ist.

Die eigene Versuchsanordnung ist aus Abb. 1 ersichtlich.

¹⁾ Berl u. Lind, 3. Mitteilung s. „Petroleum“ 26, 1027, 1057 [1930].

²⁾ Berl u. Forst, Ztschr. angew. Chem. 44, 193 [1931]. Berl u. Hoffmann, ebenda 44, 259 [1931].

³⁾ Egloff, Journ. physikal. Chem. 20, 40 [1916]; ebenda 20, 515, 597 [1916].

Das verwendete Material tropft aus einem Tropftrichter (A), welcher für die Versuche mit Hartparaffin mit einer elektrischen Heizeinrichtung versehen ist, in den Reaktionsraum. Dieser besteht aus einem mit Porzellankugeln angefüllten Porzellanrohr, welches in einem elektrischen Ofen erhitzt wird (B). Die Reaktions-

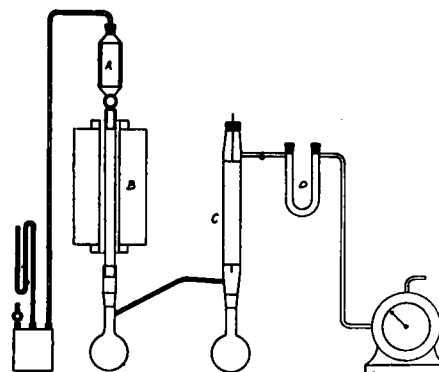


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Spaltung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen.

produkte gelangen durch eine auf Zimmertemperatur befindliche Vorlage in eine elektrische Entnebelungsapparatur (C). Leichtflüchtige, flüssige Anteile, welche wegen ihres hohen Dampfdruckes schwer kondensierbar sind, werden mittels großoberflächiger Kohle zurückgehalten (D). Die gasförmigen Produkte werden in einer Gasuhr gemessen und mittels Durchschnittsproben von Zeit zu Zeit untersucht.

Versuch 1.

Ausgangsprodukt: Paraffinöl (Sdp. 235–280° bei 12 mm Druck), Reaktionstemperatur 800°.

Von dem angewandten Material wurden im Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	54,5%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	5,9%
Permanente Gase einschl. Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	39,6%

Die Kohlenstoffabscheidung war gering. Die Wand des Reaktionsraumes und die Oberfläche des Füllmaterials überzogen sich mit einer dünnen festhaftenden Kohleschicht. Das Gas enthält 38,4% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, über deren Natur später berichtet werden soll. Die Destillation der flüssigen Anteile (60,4% des Ausgangsproduktes) ergab folgende Fraktionen:

bis 200° bei Normaldruck . .	43,3%	(Benzol, Toluol, Xylol)
100–115° bei 12 mm Druck . .	12,4%	(Naphthalin)
115–160° bei 12 mm Druck . .	6,3%	(grünes, stark ungesätt. Öl)
160–200° bei 12 mm Druck . .	6,7%	(Anthracen)
Fester Rückstand	29,6%	
Verlust bei der Destillation . .	1,7%	

Versuch 2.

Ausgangsprodukt: Hartparaffin (Schmp. 68°).

a) Reaktionstemperatur 800°.

Von dem angewandten Material wurden als Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	14,4%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	5,9%
Permanente Gase einschl. Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	79,7%
Die Gasanalyse ergab:	
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	51,2%
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	43,8%
Wasserstoff	4,5%

Bei der Destillation der flüssigen Anteile (20,3% des Ausgangsmaterials) gingen über:

bei Normaldruck bis 200° . .	54,5%	(Benzol, Toluol, Xylol)
bei 12 mm Druck 100–115° . .	14,1%	(Naphthalin)
bei 12 mm Druck 155–160° . .	5,0%	(grünes, stark ungesätt. Öl)
Rückstand	25,8%	
Verlust bei der Destillation . .	0,6%	

b) Reaktionstemperatur 900°.

Von dem angewandten Hartparaffin wurden als Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	35,8%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	8,2%
Permanente Gase einschl. Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	56,0%
Die Gasanalyse ergab:	
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	48,1%
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	36,7%
Wasserstoff	14,8%

Bei der Destillation der flüssigen Anteile (44% des Ausgangsmaterials) wurden erhalten:

bei Normaldruck bis 70° . .	0,37%	
bei Normaldruck 70–80° . .	34,46%	(Benzol)
bei Normaldruck 80–115° . .	2,7 %	(Toluol)
bei Normaldruck 115–140° . .	3,3 %	(Xylol)
bei 12 mm Druck 100–115° . .	17,6 %	(Naphthalin)
bei 12 mm Druck 115–160° . .	0,95%	(grünes, ungesätt. Öl)
bei 12 mm Druck 160–200° . .	7,3 %	(Anthracen)
bei 12 mm Druck 200–220° . .	6,1 %	(rotes, ungesätt. Öl)
Fester Rückstand	25,0 %	
Verlust bei der Destillation . .	2,2 %	

c) Reaktionstemperatur 1000°.

Von dem angewandten Hartparaffin wurden als Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	23,6%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	5,5%
Permanente Gase, einschließlich Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	70,9%

d) Reaktionstemperatur 1000°, Unterdruck = 12 mm.

Von dem angewandten Hartparaffin wurden als Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	10,5%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	6,0%
Permanente Gase, einschließlich Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	83,5%

Das Optimum für die Bildung von flüssigen aromatischen Anteilen liegt bei einer Reaktionstemperatur von 900°. Bei niedriger Temperatur entsteht, wie Versuch 2a zeigt, eine verhältnismäßig große Gasmenge. Die Kondensation zu cyclischen Verbindungen tritt hier noch in den Hintergrund. Bei einer Reaktionstemperatur von 1000° überwiegt die Spaltung in Kohlenstoff und Wasserstoff. Nach kurzer Reaktionsdauer mußte der Versuch abgebrochen werden, da das Rohr durch abgeschiedenen Kohlenstoff zugesetzt war.

Versuch 3.

Ausgangsprodukt: Leuchtpetroleum, Reaktionstemperatur 800°.

Von dem angewandten Petroleum wurden als Reaktionsprodukt gewonnen:

an Schweröl (bei Zimmertemperatur abgeschieden) . .	25,95%
an Leichtöl (mittels A-Kohle abgeschieden)	9,05%
Permanente Gase, einschließlich Verlust durch Kohlenstoffabscheidung	65,0 %
Die Gasanalyse ergab:	
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	38,5 %
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	48,0 %
Wasserstoff	11,8 %

Bei der Destillation der flüssigen Anteile (35% des Ausgangsmaterials) gingen über:

bei Normaldruck bis 70° . .	2,2%	
bei Normaldruck 70–80° . .	26,5%	(Benzol)
bei Normaldruck 80–115° . .	6,1%	(Toluol)
bei Normaldruck 115–140° . .	6,8%	(Xylol)
bei 12 mm Druck 100–115° . .	13,5%	(Naphthalin)
bei 12 mm Druck 115–160° . .	7,4%	(grünes, ungesätt. Öl)
bei 12 mm Druck 160–200° . .	4,0%	(Anthracen)
bei 12 mm Druck 200–220° . .	7,9%	(rotes, ungesätt. Öl)
Fester Rückstand	10,1%	
Verluste bei der Destillation . .	15,5%	

Es ist bemerkenswert, daß die bei der Spaltung von aliphatischen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen entstehenden Produkte den gleichen Charakter haben wie diejenigen Verbindungen, welche sowohl bei der Hochtemperaturverkokung der Kohle als auch bei der Spaltung und Kondensation von Acetylen und Äthylen gewonnen werden. In allen Fällen sind es Kondensationsprodukte vorwiegend aromatischer Natur. Ihre Hauptbestandteile sind Benzol, Naphthalin und Anthracen. In geringeren Anteilen werden cyclische Körper mit Seitenketten, wie Toluol und Xylole, gebildet. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die früher entwickelte Anschauung über Zerfall und Kondensation von Äthylen und Acetylen für die Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffgemische, wie Petroleum und Paraffin, in gleicher Weise wie für die Bildung des aromatischen Steinkohlenteers Geltung hat. Unter dem Einfluß der zugeführten Wärme findet primär eine Aufspaltung in

wasserstoffärmere, ungesättigte Bruchstücke statt. Diese radikalartigen Bruchstücke kondensieren zu cyclischen Körpern, je nach den Reaktionsbedingungen höheren oder niederen Molekulargewichtes. Die Existenz solcher Verbindungen, welche besonders Bonhoeffer und Haber⁴⁾ sowie Henry⁵⁾ sichergestellt haben, hat in letzter Zeit erneute Bestätigung durch die Untersuchungen von Eisenhut⁶⁾ erfahren, welcher den Zerfall der Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Kanalstrahlen eingehend erforscht hat.

Wheeler und seine Mitarbeiter⁷⁾ stellen für den Zerfall der normalen Paraffine ein Schema auf, in dem das Äthylen und das Butadien als Zwischenprodukte einer jeden Spaltung eine bevorzugte Stellung einnehmen. Zwischen 700 bis 750° besteht bei allen Paraffinkohlenwasserstoffen außer Methan die Tendenz, das in diesem Temperaturbereich noch beständige Äthylen zu bilden.

Die Art dieses primären Zerfalles und die Natur der in erster Reaktion entstehenden Spaltstücke sind in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängig. Von Haber⁸⁾ ist festgestellt worden, daß bei Temperaturen um 700° eine Spaltung in kleine gesättigte und große ungesättigte Bruchstücke bevorzugt wird. Demgegenüber tritt die Abspaltung von Wasserstoff zurück. In den Temperaturbereichen von 400 bis 500° tritt unter

gleichzeitiger Anwendung von Druck, wie es für eine große Zahl der technischen Crackverfahren in Frage kommt, eine Aufspaltung ungefähr in der Mitte der Kohlenwasserstoffketten in Erscheinung. Bei Anwendung von Temperaturen über 800° ist die Beständigkeitsgrenze derartiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren Kohlenstoffatomen überschritten. Das Auftreten von cyclischen Körpern mit ungerader Kohlenstoffzahl spricht dafür, daß unter diesen Bedingungen ein vollkommener Zerfall in kleinste Bruchstücke, wie CH, CH₂, CH₃, der Bildung flüssiger Kondensationsprodukte vorausgegangen ist.

Durch Anwendung höherer Temperaturen, als sie in den technischen Crackverfahren üblich sind — 800° bis 900° —, ist es möglich, auf die Entstehung von Crackprodukten hinzuwirken, welche wegen ihres überwiegend aromatischen Charakters die bisherigen Crackbenzine hinsichtlich ihrer Eignung zu klopfesten Motorbetriebsstoffen übertreffen.

Zusammenfassung.

Bei der Spaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl, Hartparaffin und Leuchtpetroleum, entstehen Kondensationsprodukte aromatischen Charakters. Die Hauptbestandteile sind Benzol, Naphthalin und Anthracen. Cyclische Körper mit Seitenketten treten demgegenüber in den Hintergrund.

Die Tatsache, daß diese Spaltungsreaktion die gleichen Reaktionsprodukte liefert wie die Kondensation von Acetylen und Äthylen und ähnliche Zusammensetzung hat wie der Steinkohlenteer, führt zu der Annahme, daß bei allen diesen Vorgängen aus primär entstehenden radikalartigen Bruchstücken die Kondensation zu aromatischen Körpern erfolgt. [A. 150.]

⁴⁾ Bonhoeffer u. Haber, Ztschr. physikal. Chem. (A) 137, 763 [1928].

⁵⁾ Henry, s. u. a. Journ. Physique Radium Zürich 10, 81 [1929].

⁶⁾ Eisenhut, Ztschr. Elektrochem. 36, 654 [1930].

⁷⁾ Wheeler, Journ. chem. Soc. London 1929, 378; 1930, 1819.

⁸⁾ Haber, Habilitationsschrift München 1896.

Über N-substituierte Pyridon-arsinsäuren.

Von A. BINZ, H. MAIER-BODE und A. ROST.

(XVI. Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Rätth),

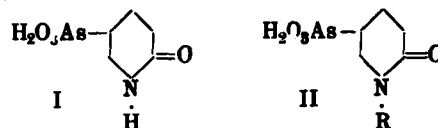
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. September 1931.)

Nachdem Ehrlich den Weg vom Atoxyl zum Salvarsan gefunden hatte, galten die Arsenverbindungen als chemotherapeutisch den Arsinsäuren überlegen. Indessen traten die letzteren wieder in den Vordergrund, als sich die Verwendbarkeit von Verbindungen wie 3-Acetamino-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Stovarsol, Spirocid) gegen Syphilis und des Amids des p-Phenylglycin-arsinates (Tryparsamid) gegen Schlafkrankheit herausgestellt hatte. Man nimmt heute an, daß die Neigung der Benzolarsinsäuren und ihrer Natriumsalze, mit dem Blutserum Kolloide zu bilden, geringer ist als die der Arsenverbindungen, und daß deshalb Verbindungen mit fünfwertigem Arsen zu solchen Stellen hindiffundieren und an ihnen ihre Parasitotropie entwickeln, zu denen Arsenverbindungen weit weniger gut gelangen, insbesondere ins Gehirn und ins Rückenmark²⁾. Was in dieser Beziehung mit Arsinsäuren praktisch bisher erreicht wurde, bedeutet aber erst einen Anfang, und darum ist die Darstellung möglichst vieler neuer Arsinsäuren und ihre biochemische Durchprüfung eine Notwendigkeit.

Wir haben deshalb die Reihe der in den früheren Mitteilungen beschriebenen Pyridon-arsinsäuren in folgender Weise erweitert:

1. Durch Überführung der durch Ungiftigkeit und Heilwirkung ausgezeichneten 2-Pyridon-5-arsinsäure (I)³⁾ in Substitutionsprodukte vom Typus II:



Die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylverbindungen sind schon beschrieben worden⁴⁾. Neu hinzugefügt wurden Verbindungen, welche die Isobutyl- (III), Isoamyl- (IV), Allyl- (V) Radikale, ferner die Gruppen CH₂COOH (VI), CH₂CONH₂ (VII), CH₂C₆H₅ (VIII), CH₂CONHC₆H₅ (IX) enthielten. Die Umsetzungen erfolgten mit Hilfe von Monohalogeniden in methanolisch- oder wässrig-alkalischer Lösung. Ferner wurde in VI Brom eingeführt (X) und N-Methyl-3-acetylamino-2-pyridon-5-arsinsäure (XI) hergestellt.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen leitete uns die Erwägung, daß die obengenannten wertvollen

¹⁾ XV. Mitteilung, s. LIEBIGS Ann. 489, 107 [1931].

²⁾ Vgl. G. Gie m s a, Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 69, 86 [1930]. Siehe ferner die neuartige Versuchsanordnung von H. Schioßberger zum Nachweis von Spirochäten im Gehirn der Versuchstiere, Ztrbl. Bakter., Parasitenk. 102, 329 [1931].

³⁾ Siehe die Literaturangaben in der 5. Mitteilung, LIEBIGS Ann. 475, 136 [1929], und Ztschr. angew. Chem. 40, 1437 [1927]; 43, 452 [1930]. Die Darstellung der Säure siehe in der 2. Mitteilung von Binz u. Rätth, LIEBIGS Ann. 455, 127 [1927].

⁴⁾ Binz, Rätth u. Maier-Bode, ebenda 478, 22 [1930].