

63. J. Marcusson:

Die Synthese der Humine und Huminsäuren

(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

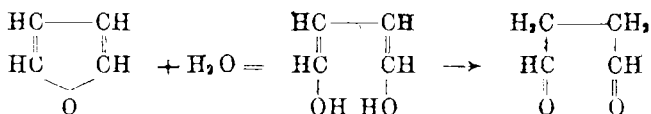
Durch Oxydation von Phenolen mit Luft-Sauerstoff oder Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung haben vor kurzem W. Eller und K. Koch¹⁾ Huminsäuren synthetisch hergestellt. Den Verfassern ist anscheinend eine von mir 1919 ausgeführte Synthese der Huminsäuren entgangen, bei der als Ausgangsmaterial Aldehyde der Furan-Reihe verwandt wurden²⁾. Erwärmt man Furfurol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade, so entsteht eine braunschwarze feste Masse, die unschmelzbar, unverseifbar und in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie enthält 64.63% Kohlenstoff, 3.8% Wasserstoff, 30.87% Sauerstoff und 0.7% Chlor. Durch Erhitzen mit Kalikalk auf 250° oder gelinde Kalischmelze geht das Kondensationsprodukt in das Alkalisalz einer dunkelbraunen Huminsäure über. Dem Furfurol analog verhält sich das Oxymethyl-5-furfurol. Statt der Aldehyde des Furans kann man, wie später festgestellt wurde³⁾, die Furan-carbonsäure-2 (Brenzschleimsäure) als Ausgangsmaterial wählen. In diesem Falle ist es aber nötig, zur Herbeiführung der Kondensation mit Salzsäure im Druckrohr auf etwa 130° zu erhitzen. Das Produkt ist grünbraun, in organischen Flüssigkeiten unlöslich, es enthält keine freie Carboxylgruppe mehr und wird weder von Ammoniak, noch von heißen alkoholischen Laugen gelöst. Durch eben schmelzendes Kali wird es jedoch mit großer Leichtigkeit in das Alkalisalz einer Huminsäure übergeführt.

Die zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes inzwischen vorgenommenen Versuche haben Folgendes ergeben: Das aus Brenzschleimsäure mit Salzsäure erhaltene Kondensationsprodukt enthält 75.1% C, 5.0% H, 1.4% Cl und 18.5% O. Brenzschleimsäure selbst enthält 53.6% C, 3.6% H und 42.8% O. Es hat also eine starke Anreicherung von Kohlenstoff und Abnahme des Sauerstoffgehaltes stattgefunden, die durch Anhydrid- und Ketonbildung allein nicht bedingt sein kann.

Um übersichtlichere Verhältnisse zu schaffen, wurden daher weitere Versuche mit der Muttersubstanz der Brenzschleimsäure, dem Furan, vorgenommen. Daß Furan beim Behandeln mit Säuren verharzt, ist lange bekannt. Über die Eigenschaften des Harzes finden sich aber in der Literatur keine Angaben. Das mit konz. Salzsäure

¹⁾ B. 53, 1469 [1920].²⁾ Z. Ang. 32, 114 [1919].³⁾ Ch. Z. 44, 44 [1920].

aus Furan erhaltene Produkt war hellbraun, unschmelzbar, durch schmelzendes Kali in Huminsäure überführbar. Die Elementaranalyse ergab: 65.5% C, 5.2% H, 0.7% Cl und 28.6% O. Das Chlor war durch Auskochen mit Wasser, Alkohol sowie durch Behandeln mit Lauge oder Ammoniak nicht entfernbare. Da Furan 70.6% C, 5.9% H und 23.5% O enthält, ist es klar, daß eine Ringspaltung stattgefunden hat. Unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser entsteht aus Furan α,δ -Dioxy-divinyl, das unter den Reaktionsbedingungen wenig beständig ist und sich in Succinaldehyd umlagert, entsprechend den Gleichungen:

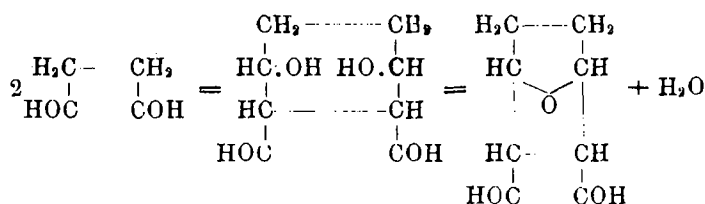


Der gebildete Succinaldehyd wird weiterhin durch die Salzsäure unter Wasseraustritt polymerisiert (verharzt). Daß Succinaldehyd zur Verharzung neigt, geht aus Untersuchungen von C. Harries¹⁾ und seinen Schülern hervor, die feststellten, daß beim Behandeln des Aldehyds mit Phosphorpenoxyd Verkohlung und bei Einwirkung von Kalilauge Bildung von braunen amorphen Substanzen auftritt. Diese Verharzungsprodukte sind wahrscheinlich mit den von mir aus Furan erhaltenen identisch.

Succinaldehyd enthält 55.8% C, 7% H und 37.2% O. Ein aus 2 Mol. Succinaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstehendes Kondensationsprodukt würde 62.3% C, 6.5% H und 31.2% O enthalten. Diese Werte entsprechen annäherungsweise den oben für das Furanharz mitgeteilten. Genaue Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da bei der Einwirkung von Salzsäure auf Furan eine Chlorverbindung entsteht. Der Gehalt an Chlor beträgt zwar nur 0.7%; indessen ist anzunehmen, daß sich zuerst eine stärker chlorhaltige Verbindung bildet, die durch Behandeln mit Wasser teilweise zersetzt wird. Würden aus 2 Mol. Succinaldehyd 2 Mol. H₂O austreten, z. B. unter Bildung von Dihydro-terephthal-dialdehyd, so würde das Kondensationsprodukt 70.6% C, 5.9% H und 23.5% O enthalten, Werte, die von den gefundenen beträchtlich abweichen.

Die Kondensation des Succinaldehyds verläuft, soweit die bisherigen Untersuchungen einen Schluß zulassen, folgendermaßen: Zunächst treten zwei Moleküle des Aldehyds unter Aldolbildung zusammen:

¹⁾ B. 41, 255 [1908].



Dann tritt 1 Mol. Wasser aus unter Bildung eines *peri*-Difurans. Gleichzeitig erfolgt infolge der Gegenwart von zwei Aldehydgruppen Polymerisation. Das polymere Produkt ist der einfachste Vertreter der Humine. Durch Kalischmelze geht es, ebenso wie die natürlichen Humine, unter Bildung von Carboxylgruppen in Huminsäure über.

Wählt man statt des Furans als Ausgangsmaterial Furfurol, so erfolgt bei Einwirkung von Salzsäure zunächst Aufnahme von 2 Mol. Wasser unter Abspaltung der Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure und gleichzeitiger Sprengung des Ringes, die wiederum zum Succinaldehyd führt.

Die Bildung der natürlichen Humine hat man so aufzufassen, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose und aus dieser, neben Lävulinsäure, Oxymethyl-furfurol entsteht, das dann aufgespalten und umgewandelt wird.

Enthalten die Huminsäuren *peri*-Difuranringe, so ist es erklärlich, daß Eller und Koch bei Verwendung von Benzol-Abkömmlingen als Ausgangsmaterial ebenfalls zu Huminsäuren gelangt sind, da die oben näher gekennzeichneten *peri*-Difurane auch als Derivate eines Brückensauerstoff enthaltenden Hexamethylens angesprochen werden können. Eller und Koch betonen aber mit Recht, daß es eine ganze Reihe verschiedenartiger Huminsäuren gibt. Ob die aus Phenolen erhaltenen Säuren mit den natürlichen Huminsäuren identisch sind, bedarf noch weiterer Prüfung. Dabei wäre insbesondere zu berücksichtigen, daß natürliche Huminsäuren abweichend von den meisten aromatischen Verbindungen weder mit Schwefelsäure Sulfonsäuren, noch mit Salpetersäure Nitroverbindungen liefern. Vielmehr entstehen unter Einwirkung von Schwefelsäure (sowohl in der Kälte, wie in der Wärme) wasserunlösliche Additionsverbindungen, die gegen Natronlauge sehr beständig sind, beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure dagegen Schwefelsäure abspalten. Die mit Salpetersäure erhältlichen, 4—5% N aufweisenden Produkte lassen sich nicht reduzieren; beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck spalten sie einen Teil des Stickstoffs wieder ab¹⁾.

¹⁾ Analog verhalten sich nitrierte Braun- und Steinkohle.

Auf Grund ihrer Synthese der Huminsäuren aus Phenolen nehmen Eller und Koch an, daß die Säurenatur auf Phenol-Hydroxyle zurückzuführen sei. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß die natürlichen Huminsäuren nach meinen Versuchen durch 3-proz. alkoholische Salzsäure leicht, wenn auch nicht quantitativ, zu verestern sind, und daß sie beim vorsichtigen Erhitzen auf 250°, z. B. in Gegenwart überhitzten Wasserdampfes, neben Wasser erhebliche Mengen Kohlensäure abspalten, unter gleichzeitigem Verlust der Ammoniak-Löslichkeit. Diese Verhältnisse sprechen für das Vorliegen von Carboxylgruppen.

Die Aufklärung der Huminsäure Struktur bietet den Schlüssel für die Chemie der Kohlen; denn die Huminsäure ist ein Bindeglied zwischen Cellulose und Braunkohle. Das beim Erhitzen von Huminsäure auf 250° unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser erhältliche ammoniakunlösliche Produkt zeigt im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der Hauptbestandteil der Braunkohle. Über die Formulierung der Abspaltungsreaktion wird später berichtet werden.

64. Karl G. Schwalbe und Ernst Becker: Unterscheidung von Oxy- und Hydro-cellulosen durch Titration.

[Mitteilung aus der Versuchstation für Zellstoff- und Holzchemie, Eberswalde.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

Oxy- und Hydro-cellulosen lassen sich bisher in keiner Weise einwandfrei von einander unterscheiden. Da diese Produkte höchstwahrscheinlich Gemische von unangegriffener Cellulose und durch Oxydation bzw. Hydrolyse entstandenen Abbauprodukten derselben sind, so können sowohl Oxy-cellulosen als auch Hydro-cellulosen von hohem und niedrigem Reduktionsvermögen entstehen. Die Löslichkeit in kalter, 17—18-proz. Natronlauge (α -Cellulosen-Bestimmung) und in Erdalkalien bei höherer Temperatur ist ebenfalls sehr verschieden, da die durch beide Reagenzien löslichen Abbauprodukte in wechselnder Menge vorhanden sind. Auch die Erkennung der Oxy-cellulose durch ihren angeblich höheren Wert für Furfurol ist nicht möglich, da der Furfurol-Gehalt bei vielen Oxy-cellulosen gar nicht oder nur unwesentlich gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöht ist. Untersuchungen über diese Fragen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Nun sollte aber ein wesentlicher Unterschied zwischen Hydro- und Oxy-cellulosen bestehen, der in der Darstellungsweise begründet liegt. Die Hydro-cellulosen werden gebildet durch Hydrolyse, sie bestehen daher aus einem Gemisch von Cellulose mit dextrin-artigen Abbauprodukten derselben und enthalten mehr oder weniger große