

sieren minimaler Mengen, oder beim Durchleiten durch alkalische Absorptionsmittel, Silbernitral-Lösung und Phosphorpentoxyd betrifft, daß er aber bei verschiedenen anderen Reaktionen eine noch wesentlich höhere Empfindlichkeit zeigt: Calciumchlorid ist bei Poloniumwasserstoff als Trockenmittel nicht mehr verwendbar, lufthaltiges Wasser zersetzt ihn bereits fast vollständig, und auch in feuchtem Wasserstoffgas zerfällt er mit viel größerer Geschwindigkeit als Wismutwasserstoff. Es ist sehr interessant, daß in diesen beiden letzten Reaktionen sich eine deutliche Analogie zum Tellurwasserstoff verrät¹⁾.

Die Zunahme der Beständigkeit beim Übergang von dem Hydrid der 6. Gruppe des periodischen Systems zum benachbarten Hydrid der 5. Gruppe findet ihre Fortsetzung in Beobachtungen, die wir über die noch höhere Beständigkeit der Hydride der 4. Gruppe (z. B. Zinnwasserstoff) machen konnten. Auf diese Gesetzmäßigkeit wollen wir erst bei Vorliegen eines größeren und exakteren Zahlenmaterials eingehen; hierbei werden auch die Erscheinungen im extrem verdünnten Gaszustand herangezogen werden können, da die vorliegende Untersuchung gezeigt hat, daß auch bei den unwägbaren Mengen des Poloniumwasserstoffs eine quantitative Verfolgung des Verlaufs chemischer Umsetzungen durchführbar ist.

285. R. Willstätter und L. Kalb: Über die Reduktion von Lignin und von Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 21. Juni 1922.)

Es gibt Lignin-Formeln von Cross und Bevan, neuerdings von Klason, die einen Zusammenhang mit aromatischen Substanzen annehmen. Sie entbehren ausreichender experimenteller Grundlagen; denn kein Abbau hat zu reichlichen Mengen von aromatischen Körpern geführt. Unsere Ansichten hierüber stimmen in wesentlichen Punkten mit den kürzlich von Fuchs²⁾ und von Jonas³⁾ geäußerten überein.

Auch wir sind mit vielen Mitteln an Lignin herangetreten und haben dabei zwar keine gut definierten Abbauprodukte erhalten, aber ein Ergebnis erzielt, das den Zusammenhang des Lignins mit den anderen Hauptprodukten der Phytosynthese erkennen läßt, nämlich durch Anwendung eines energischen Abbaumittels: Jodwasserstoff-

¹⁾ In Wasser gelöster Tellurwasserstoff zerfällt bei Luftpzutritt (E. Ernyei, Z. a. Ch. 25, 313, 316 [1900]) und ist auch als Gas nur in völlig trockenem Zustand beständig (L. Moser und K. Ertl, ebenda 118, 269, 282 [1921]); da aber eine Trocknung durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd bei ihm möglich ist (Moser und Ertl, i. c. S. 274), ist er immerhin noch merklich stabiler als der Poloniumwasserstoff.

²⁾ B. 54, 484 [1921]. ³⁾ Z. Ang. 34, 289, 373 [1921].

säure und Phosphor. Obwohl bei diesem Verfahren mit isomerisierender und zersplitternder Wirkung gerechnet werden muß, lassen sich aus vergleichenden Versuchen mit Lignin und mit Kohlehydraten einige Schlüsse ziehen.

Bei Vorversuchen mit kochender Jodwasserstoffsäure und Phosphor gab Lignin nach Durchschreitung schwarzbrauner Zwischenstufen schließlich ein farbloses, vornehmlich in Alkohol und Eisessig lösliches Harz von schwach saurer Natur. Weiter geht die Reaktion bei Anwendung höherer Temperatur unter Druck. Auch hier tritt eine schwach saure, hochmolekulare Substanz auf, und zwar als Zwischenprodukt. Sie ist nicht identisch mit der vorher erwähnten, sondern in Gasolin und Äther löslich. Endprodukt der Reaktion ist ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das sich in einen flüssigen, in Aceton leichtlöslichen Teil und einen festen, in Aceton schwerlöslichen Teil trennen ließ.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Gemisches nähert sich einem Mittelwert, welcher der Formel $\text{CH}_{1.6}$ entspricht. Der flüssige Teil ist etwas wasserstoffreicher, der feste etwas wasserstoffärmer. Das spez. Gewicht des flüssigen liegt zwischen 0.9 und 1.0 (niedrigst- bzw. höchstsiedende Fraktion). Als niedrigster Molekulargewichts-Wert wurde 167, als höchster (beim festen Teil) 842 gefunden. Die beiden Gemische bilden eine zusammenhängende, analoge (nicht homologe) Reihe, deren Eigenschaften an hydro-aromatische Kohlenwasserstoffe erinnern.

Noch ehe wir die beabsichtigte, tiefer eindringende Untersuchung ausführten, für die das Produkt freilich wenig einladend erscheint, haben wir einen Zusammenhang zwischen den Reduktionsprodukten des Lignins und der mit ihm in der Pflanze vergesellschafeten Verbindungen aufgesucht.

Wir erhielten dieselben Stoffe auf dieselbe Weise auch aus Kohlehydraten. Der Weg geht nicht über die bekannte Umwandlung von Hexit in *n*-Jod-hexan. Dieses gibt das Kohlenwasserstoff-Gemisch nicht. Aber Hexit direkt, Glykose, Xylose und Cellulose geben ähnlich zusammengesetzte Gemische von ähnlichen Eigenschaften. Die Analogie der Reaktion erstreckt sich auch auf das Auftreten der schwach sauren Substanz und eines noch nicht erwähnten, in allen Mitteln unlöslichen Stoffes. Xylose und Cellulose liefern die hochmolekularen Reduktionsprodukte reichlicher als Glykose oder Hexit. Auch humin-artige Substanz, dargestellt durch Zersetzung von Traubenzucker mit Salzsäure, gibt sie reichlich.

Da unsere Reduktionsprodukte aus Kohlehydraten nicht über Hexyljodid hinweg entstehen, so muß die Existenz eines anderen

reaktionsfähigen Zwischenproduktes angenommen werden, welches der Polymerisation unter Kohlenstoff-Kondensation fähig ist. Daß diese dann bei den verschiedensten Molekulargrößen stehen bleibt, hat vielleicht seine Ursache darin, daß sie von der gleichzeitig fortschreitenden Hydrierung in allen Stadien unter Bildung hochhydrierter, nicht mehr veränderlicher Kohlenwasserstoffe unterbrochen werden kann. Wahrscheinlich sind Furan-Derivate¹⁾, vielleicht auch Di-olefine, solche Zwischenprodukte. Bezuglich letzterer sei an die Arbeiten von Döbner²⁾ erinnert, nach dessen Beobachtungen Di-olefine unter Umständen in Derivate des Cyclooctans übergehen, die sich ihrerseits wiederum zu hochmolekularen Polycyclooctanen weiter kondensieren können.

Die Tatsache, daß Lignin, humin-artige Substanz und auch Cellulose die hochmolekularen Reduktionsprodukte reichlicher liefern als einfache Glykose, könnte man damit erklären, daß das fragliche Zwischenprodukt in ersteren Stoffen mehr oder weniger vorgebildet ist, während Glykose schon bei gelinder Einwirkung des Reduktionsmittels großenteils zu Hexyljodid abgewandelt wird. Ist das Zwischenprodukt einmal entstanden, so kann es nicht mehr durch milde Einwirkung des Reduktionsmittels zu Hexyljodid führen, wohl aber unter energischeren Bedingungen zu den hochmolekularen Produkten.

Im Falle des Lignins, der humin-artigen Substanz und der Cellulose ist es nicht nötig, einen vorherigen, weitgehenden Abbau anzunehmen, sondern es ist wohl denkbar, daß hier die Bildung des Zwischenprodukts und seiner Kondensation innerhalb des großen Molekülverbandes vor sich geht.

Was für Ringgebilde durch Polymerisation zunächst auch entstanden sein mögen, so wird man, solange noch nicht genauere Kenntnis des Kohlenwasserstoff-Gemisches vorliegt, angesichts der isomerisierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure vermuten dürfen, daß im Endprodukt 5- und 6-gliederige Ringe, als die beständigsten, vorkommen werden.

Als Ergebnis der Arbeit läßt sich folgern, daß das gleichartige Verhalten von Lignin und Kohlehydraten mit einem nahen konstitutionellen Zusammenhang dieser Stoffe wohl vereinbar ist und sogar entschieden für ihn spricht.

¹⁾ Die Polymerisation des Furfurans durch Säure ist bekannt. — Furfurol gibt nach D. R. P. 307622 der Vereinigten Chem. Werke Charlottenburg (Lüdecke und Mamlock, C. 1920, II, 88) durch Reduktion bei Gegenwart von Mineralsäure ein harzartiges Reduktionsprodukt.

²⁾ B. 40, 146 [1907]; vergl. Willstätter und Veraguth, B. 38, 1976 [1905]; Willstätter und Waser, B. 44, 3425 [1911].

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Lignin.

Zur Gewinnung eines vom zerstörenden Einfluß der hochkonzentrierten Salzsäure möglichst geschonten Lignins haben Willstätter und Ungar¹⁾ die Hydrolyse des Holzes sehr frühzeitig unterbrochen. Für die Verarbeitung größerer Mengen verdünnten wir jetzt das Gemisch sukzessive, wodurch das Lignin ebenfalls geschont, die Isolierung aber erleichtert wird.

a) 200 g Fichtenholz-Sägemehl²⁾ werden nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister³⁾ mit 4 l Salzsäure vom spez. Gew. 1.21 zunächst 4 Stdn. unter zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur behandelt. Dann werden dem Gemisch 1300 g zerstoßenes Eis in kleinen Portionen zugesetzt. Nach weiterem 18-stündigem Stehen verdünnt man nochmals mit 1300 ccm Wasser und saugt das Produkt über Baumwollstoff ab. Man wascht zuerst mit verd. Salzsäure 1:1, dann reichlich mit Wasser.

Zur Entfernung anhaftender Salzsäure-Reste wird das Produkt mit etwa 8 l Wasser aufgekocht unter vorsichtiger Neutralisation der Flüssigkeit mit Soda (bei Überschuß von Alkali nimmt das Lignin unter Adsorption desselben gelbe Farbe an). Das Aufkochen wird mit reinem Wasser ein- oder mehrmals wiederholt. Verwendet man hartes Leitungswasser, so ist der Alkalizusatz unnötig. Die Ausbeute betrug 26—28 % von der angewandten Holzmenge. So gewonnen, ist Lignin von hellbräunlicher Farbe und chlorfrei. Es enthält noch geringe Mengen verzuckerbarer Substanz. Der Aschegehalt eines mit Leitungswasser gekochten Präparates betrug 1.3 %.

b) 200 g Rotbuchen-Holzmehl⁴⁾ werden auf einmal in 4 l hochkonzentrierte Salzsäure gestürzt und sofort damit durchgeschüttelt. Auf diese Weise wird die sonst leicht stattfindende Klumpenbildung, welche unvollständige Aufschließung zur Folge hat, vermieden. Die Farbenerscheinungen (zuerst gelb, dann grün) verlaufen hier viel rascher als beim Fichtenholz und sind weniger glänzend. Auch die Hydrolyse scheint rascher vor sich zu gehen. Die Lösung erreicht die größte Viscosität schon nach 2—3 Min., nach weiteren 10 Min. ist sie wieder dünnflüssig. Beim Fichtenholz erfordert der Vorgang mehr als die doppelte Zeit. Im übrigen ist der Arbeitsgang derselbe wie bei der anderen Holzart. Das erhaltene Präparat war von bräunlich-hellgrauer Farbe. Die Ausbeute betrug 23 % der angewandten Holzmenge.

Wir haben auch das Verfahren der Zellstofffabrik Waldhof und von Hotterroth⁵⁾, welches die Holz-Hydrolyse mit Gemischen von Salz-

¹⁾ Ungar, Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser, Dissertat., Zürich 1914.

²⁾ Zur Reinigung wurde das Holz nacheinander mit Wasser, 80-proz. und reinem Aceton ausgelaugt (Ungar, l. c.).

³⁾ B. 46, 2401 [1913]. ⁴⁾ Reinigung wie beim Fichtenholz.

⁵⁾ D. R. P. Nr. 306618, C. 1918, II 327.

und Schwefelsäure schützt, zur Herstellung von Lignin verwendet und dabei ebenfalls unter sukzessiver Verdünnung und nachträglichem Kochen des Produkts mit Wasser gute, chlor- und schwefel-freie Lignin-Präparate erhalten. Wir fanden jedoch das Arbeiten mit hochkonzentrierter Salzsäure, die weit kräftiger wirkt, geeigneter und zuverlässiger.

II. Reduktion von Lignin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Behandlung durch Kochen am Rückflusskühler.

Nur bei Anwendung eines großen Überschusses von konz. Jodwasserstoffsäure geht die Reaktion über die Bildung brauner, unansehnlicher Harzmassen hinaus und liefert ein farbloses Produkt.

5 g Fichtenholz-Lignin werden mit 10 g rotem Phosphor verrieben und mit 100 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 60 Stdn. gekocht. Unter Entweichen von Jodmethyl und überschüssigem Jodwasserstoffgas wird bald der konstante Siedepunkt der Säure erreicht. Das Lignin-Phosphor-Gemisch geht zunächst in eine weiche, braune Harzmasse über, verwandelt sich aber allmählich in ein mehr körniges Produkt, das nur mehr die Farbe des roten Phosphors zeigt. Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit Wasser, isoliert das Gemisch von Reaktionsprodukt mit unverbrauchtem Phosphor und extrahiert es nach dem Trocknen mit Alkohol. Das Filtrat vom Phosphor hinterläßt nach dem Abdampfen einen farblosen oder schwach bräunlichen, kolophonium-ähnlichen Rückstand.

Das Produkt enthielt viel Jod (Analyse I) und zwar teilweise fest gebundenes. Die Enthalogenierung wurde durch Kochen in Eisessig-Lösung mit Zinkstaub versucht (hierbei trat grünliche Fluoreszenz auf), gelang aber nur unvollständig. Durch Ausfällen mit Wasser erhielten wir die Substanz als hellgraues bis gelbliches Harz wieder (Zusammensetzung siehe Analysen II). Sie löste sich leicht in Alkohol und Eisessig, teilweise in Äther, nicht in Gasolin. Das Produkt ist nach vorläufiger Untersuchung nicht einheitlich und scheint der Hauptsache nach aus zwei Stoffen schwach sauren Charakters zu bestehen. Ähnlich verhalten sich auch die nicht mit Zink und Säure behandelte Substanz, sowie die braunen Zwischenprodukte, welche bei gelinder Behandlung von Lignin mit Jodwasserstoffsäure entstehen.

I. 0.3388 g Sbst.: 0.0930 g AgJ. — II. 0.1845 g Sbst.: 0.4771 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.3653 g Sbst.: 0.0368 g AgJ. — 0.1568 g Sbst.: 0.0010 g Glührückstand.

I. Gef. J 14.84; II. Gef. C 70.53, H 8.54, J 7.35, Asche 0.64.

Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck.

Wie beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure im offenen Gefäß treten auch bei gelinder Behandlung im Einschmelzrohr zuerst braune

Harzmassen auf. Ein anderes Bild ergibt sich jedoch bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 250°. Das Lignin verwandelt sich dann in ein farbloses, durch beigemengte Kohlespuren schwärzlich aussehendes Produkt von paraffin-artiger bis halbfester Konsistenz.

Bei der Reaktion entsteht hoher Druck. Vorversuche ergaben als praktisch höchst zulässige¹⁾ Rohrbeschickung den Ansatz: 1.5 g Lignin, 3 g roter Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7. Erhitzt wurde während 4—5 Stdn. auf ca. 250°. Diese Bedingungen wurden dann für sämtliche Versuche dieser Arbeit, da es vorläufig nur auf Vergleiche ankam, beibehalten.

Wir verwendeten für unsere Hauptuntersuchung Fichtenholz-Lignin. Um auch das Verhalten einer anderen Ligninart kennen zu lernen, unterwarfen wir Rotbuchenholz-Lignin denselben Bedingungen der Reduktion. Der Versuch brachte ein qualitativ völlig gleichartiges Resultat. In bezug auf die Ausbeuten der verschiedenen Reaktionsprodukte zeigten sich aber Verschiebungen. Siehe hierüber im Folgenden Tabelle 3 und die zugehörige Fußnote.

Übersicht über die Zerlegung des Rohprodukts der Reduktion.

Rohprodukt, mit Äther behandelt:

A) Äther-unlöslicher Rückstand.	B) Äther-löslicher Teil, (Lösung mit Alkali behandelt:)
(als Alkalosalz gefällt):	(in Lösung bleibt):
a) saure Substanz	b) Kohlenwasserstoff-Gemisch
flüssiger Teil (Aceton-leichtlöslich)	fester Teil (Aceton-schwerlöslich)

A) Der Äther-unlösliche Rückstand.

Der Inhalt von 87 Einschmelzröhren, entsprechend einer verarbeiteten Gesamtmenge von 131 g Fichtenholz-Lignin, wurde vereinigt und so lange mit Wasser und Äther durchgearbeitet, bis das zunächst harzartig gewordene Reaktionsprodukt unter teilweiser Auflösung in einen pulverigen Rückstand überging. Eine durch Freiwerden geringer Jodmengen verursachte Braunfärbung der Flüssigkeiten wurde durch schweflige Säure beseitigt. Der Rückstand wurde auf Baumwollstoff abgesaugt und durch mehrmaliges Verreiben mit Wasser und Äther gewaschen. Ausbeute 42 g entspr. 30 g phosphor-freiem Produkt (= 23 % vom Gewicht des Ausgangsmaterials).

Das Produkt erwies sich als nicht einheitlich: 5 g gaben bei Weiterbehandlung mit sehr viel Äther noch 2 g ölig-harzige Substanz an diesen ab. Eine Beimengung von 1.4 g rotem Phosphor wurde

¹⁾ Bei 10—15 % Verlust an Röhren durch Platzen.

durch den Gewichtsverlust beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure bestimmt. Das so gereinigte Produkt war hellgrau; es schmolz bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und Destillation schwerflüchtiger Öle. Sein Aschegehalt belief sich auf 0.2 g bei 1.4 g Gehalt an organischer Substanz.

B) Der in Äther lösliche Teil.

a) Abscheidung der sauren Substanz.

Die vereinigten und gereinigten Äther-Lösungen von A) wurden auf etwa $\frac{3}{4}$ l eingeeengt und einige Tage feucht mit Natrium behandelt, um allenfalls vorhandene organische Jodide durch nascierenden Wasserstoff zu reduzieren. Hierbei schied sich gleichzeitig der größte Teil der sauren Substanz als Natriumverbindung in Krusten am Metall ab. Durch Zerstoßen der Krusten, Zusatz von frischem Natriumdrath und Anfeuchten des Äthers wurde die Wasserstoff-Entwicklung öfters angeregt. Die vollständige Abscheidung der sauren Substanz war jedoch auf diese Weise nicht möglich. Der Rest konnte durch Schütteln der vom Natrium abgegossenen Äther-Lösung mit ziemlich starker Natronlauge in Form hellgrauer Flocken, die bald in einen voluminösen Teig übergingen, ausgefällt werden. Das Salz wurde, unter Belassung im Scheidetrichter, zur Reinigung von eingeschlossenen Kohlenwasserstoff-Anteilen mit reinem Wasser behandelt und aus der entstandenen, seifenartigen Lösung mit Natronlauge in Gegenwart von frischem Äther umgefällt. Diese Operation wurde nochmals wiederholt, worauf das Produkt mit den Natriumkrusten vereinigt wurde (anwesendes Metall war vorher durch Alkohol zerstört worden). Die Zerlegung des Salzes erfolgte nun nach Verrühren mit Wasser durch verd. Salzsäure unter gleichzeitigem Einblasen von Dampf zur Vertreibung von Alkohol und Äther-Resten. Die freie Substanz schied sich dabei als geschmolzenes Harz ab, das beim Erkalten zu einer fast farblosen, spröden und leicht zerreiblichen Masse erstarrte. Das Produkt wurde nochmals in Äther aufgelöst und über die Natriumverbindung gereinigt. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Gasolin, sehr schwer in Alkohol und Eisessig.

0.2290 g Sbst.: 0.6423 g CO₂, 0.2136 g H₂O.

Gef. C 76.50, H 10.39.

Daraus ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 13 %.

b) Das Kohlenwasserstoff-Gemisch.

Die von der sauren Substanz befreite Äther-Lösung wurde mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, zur Beseitigung einer milchigen Trübung mit Blutkohle behandelt und abgedampft. Aus dem zurückbleibenden Kohlenwasserstoff-Gemisch vertrieb man die letzten Äther-Reste durch Anstellen im Vakuum über Schwefelsäure. Es war sauerstoff-frei, nachdem die tägliche Gewichtsabnahme klein und ziemlich konstant geworden war.

Das Produkt ist ein farbloses oder gelbliches, bei Zimmertemperatur zähflüssiges Öl. Seine ätherische Lösung entfärbt soda-alkalische Kalium-

permanganat-Lösung beim Durchschütteln nicht. In Eisessig-Lösung aber wird das Oxydationsmittel entfärbt.

Trennung in flüssigen und festen Anteil.

Das Gesamt-Kohlenwasserstoff-Gemisch wurde mehrere Male mit heißem Aceton gründlich durchgearbeitet und das Aceton jeweils nach Abkühlung des Gemisches vom Ungelösten abgegossen. Der Rückstand wurde allmählich fest und zu Pulver zerreiblich. Zwecks weiterer Härtung wurde er in derselben Weise noch einmal mit Eisessig ausgekocht. Das Produkt wurde dann im Äther aufgenommen, mit Blutkohle behandelt und wieder abgedampft. Äther-Reste wurden mit Wasserdampf vertrieben.

Das feste Kohlenwasserstoff-Gemisch ist eine weiße, harzartig erstarrte, pulverisierbare Masse, die von Wasser nicht benetzt wird und um 100° schmilzt (vorher erweichend). Es löst sich spielend in Äther, Gasolin, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Eisessig. Aus der Lösung in den ersten Mitteln wird das Produkt durch Alkohol und Eisessig in Flocken gefällt.

Zur Isolierung des flüssigen Teiles wurden die vereinigten Aceton-Laugen mit Blutkohle gereinigt und auf dem Wasserbade abgedampft. Die völlige Entfernung des Acetons erfolgte durch Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Waschen der Lösung mit Wasser, worauf mit Kaliumcarbonat getrocknet, wieder abgedampft und der Rest des Äthers im Vakuum über Schwefelsäure (siehe oben) vertrieben wurde.

Das so gewonnene flüssige Produkt ist ein farbloses bis schwach gelbliches Öl von etwas größerer Viscosität als Ricinusöl. Es ist in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Gasolin, Chloroform und Benzol. Aceton löst sehr leicht, Alkohol leicht, Eisessig mäßig.

III. Untersuchung des Kohlenwasserstoff-Gemisches. *Destillation und Analytisches.*

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, war das ursprüngliche Kohlenwasserstoff Gemisch durch Aceton-Behandlung in einen flüssigen und festen Teil zerlegt worden. Die Elementaranalysen (siehe Tabelle 2) beider Präparate zeigten, daß sie sauerstoff-frei waren. Sie geben Durchschnittswerte für die in beiden Anteilen vorliegenden Gemische. Die fraktionierte Vakuum-Destillation führte zwar in keinem Falle schon zur Isolierung reiner Körper, hat aber doch Anhaltspunkte für die Beurteilung der Art und mutmaßlichen Entstehung des Materials gebracht.

Nur der flüssige Teil eignete sich zur Scheidung in eine größere Anzahl von Fraktionen. Von einigen derselben wurden prozentische Zusammensetzung, Molekulargewicht und spez. Gewicht ermittelt.

Die Destillation wurde z. B. mit 14 g des Produktes ausgeführt und hat nur die Bedeutung eines vorläufigen Versuches. Die bei der ersten Destillation erhaltenen Fraktionen I—III (Tabelle 1) nebst Rückstand IV ergaben bei nochmaliger Fraktionierung in je zwei Teile die Fraktionen 1—7. Die Kolbenrückstände von Nr. 2, 4 und 6 wurden jeweils der Destillation des nächst höher siedenden Produkts zugeschlagen. Aus 4 und 5 schieden sich beim Stehen geringe Mengen eines farblosen, mikrokristallinischen Niederschlags ab, leider zu wenig zur näheren Untersuchung. Nr. 6, 7 und 8 sind in der Kälte nicht mehr fließende Massen.

Tabelle 1.

Erste Destillation					Weitere Fraktionierung				
Frakt. Nr.	Druck mm	Temp. Grad	g	Aussehen	Frakt. Nr.	Druck mm	Temp. Grad	g	
I.	4	40—130	1.85	dünnlüssig bis glycerinartig	1	Atm.	200—230	0.8	
					2	Atm.	230—275	0.45	
II.	4	130—170	4.50	ricinusölarig	3	4	135—150	2.15	
					4	4	150—170	1.20	
III.	4	170—200	2.00	zähes, gelbliches Öl	5	4	170—190	0.7	
					6	4	190—210	1.7	
IV.	—	—	4.5	sehr zäher, brauner Rückstand	7	2	200—250	3.95	
					8	brauner Rückstand			

Ein Destillationsversuch mit 5 g des festen Teiles (Schmp. um 100°) wurde wegen eintretender Zersetzungerscheinungen abgebrochen, nachdem die Siedetemperatur von etwa 200° auf 300° (1.5—2 mm) gestiegen war. Das Destillat erstarnte beim Erkalten rasch glasartig und bildete zerrieben ein fast farbloses Pulver, welches um 60° schmolz. Der Kolbenrückstand (etwa 2 g), zerrieben ein bräunliches Pulver, schmolz um 130°. Das feste Kohlenwasserstoff-Gemisch wurde nur in Form des Ausgangsprodukts analysiert (siehe Tabelle 2). Die beiden ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen weichen erheblich voneinander ab. Ihr Durchschnittswert von etwa 780 würde auf eine mittlere Kohlenstoffatomzahl von 60 hindeuten.

Elementaranalysen.

Flüssiges Kohlenwasserstoff-Gesamtgemisch: 0.2830 g Sbst.: 0.9112 g CO₂, 0.3044 g H₂O. — Festes Kohlenwasserstoff-Gemisch: 0.2924 g Sbst.: 0.9506 g CO₂, 0.3070 g H₂O.

Einzelne Fraktionen des flüssigen Gemisches: 1. 0.2510 g Sbst.: 0.7910 g CO₂, 0.2938 g H₂O. — 3. 0.2060 g Sbst.: 0.6680 g CO₂, 0.2330 g H₂O. — 4. 0.1926 g Sbst.: 0.6204 g CO₂, 0.2182 g H₂O. — 6. 0.2100 g Sbst.: 0.6712 g CO₂, 0.2292 g H₂O. — 7. 0.2980 g Sbst.: 0.9586 g CO₂, 0.3218 g H₂O.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung. Äthylenbromid, K = 118. Einzelne Fraktionen des flüssigen Gemisches: 1. 33.37 g Lösungsmittel, 0.1114 g Sbst.: 0.237° Depr., M = 166.2; 0.2013 g Sbst.: 0.426° Depr., M = 167.1. Mittel: 166.7. — 3. 33.04 g Lösungsmittel, 0.0660 g Sbst.: 0.111° Depr., M = 212.4; 0.2422 g Sbst.: 0.399° Depr., M = 216.8. Mittel: 215.1. — 4. 31.14 g Lösungsmittel, 0.0756 g Sbst.: 0.122° Depr., M = 234.8; 0.1554 g Sbst.: 0.233° Depr., M = 252.7. Mittel: 243.8. — 6. 37.05 g Lösungsmittel, 0.0758 g Sbst.: 0.101° Depr., M = 239.0; 0.1924 g Sbst.: 0.244° Depr., M = 251.1; 0.3058 g Sbst.: 0.370° Depr., M = 263.8. Mittel: 251.3. — 7. 32.68 g Lösungsmittel, 0.1122 g Sbst.: 0.121° Depr., M = 334.7; 0.2200 g Sbst.: 0.221° Depr., M = 359.4. Mittel: 347.1.

Festes Gemisch: 30.22 g Lösungsmittel, 0.1665 g Sbst.: 0.069° Depr., M = 673.6; 0.4560 g Sbst.: 0.230° Depr., M = 774.1. Mittel: 723.9 — 31.54 g Lösungsmittel, 0.1388 g Sbst.: 0.065° Depr., M = 798.9; 0.3102 g Sbst.: 0.131° Depr., M = 885.9. Mittel: 842.4.

Tabelle 2.

Frakt. Nr.	Siedetemperatur	C %	H %	% C % H	Atom- verhältnis: CH _x	Mol.- Gew.	d $\frac{20}{40}$
1	200—230° Atm.	85.95	13.10	6.56	CH _{1.82}	166.7	0.8717
3	135—150° 4 mm	87.77	12.66	6.93	CH _{1.72}	215.1	0.9310
4	150—170° ▶	87.85	12.68	6.93	CH _{1.72}	243.8	0.9500
6	190—210° ▶	87.17	12.21	7.14	CH _{1.67}	251.3	0.9673
7	200—250° 2 mm	87.73	12.08	7.26	CH _{1.64}	347.1	0.9907
flüssiges Gesamtgemisch		87.81	12.04	7.29	CH _{1.63}		
festes Kohlenwasserstoff-Gemisch		88.66	11.47	7.46	CH _{1.58}	M = 723.9—842.4	
ber. für C _n H _{1.6n}		88.15	11.85	7.44	CH _{1.60}		

Die Analysenwerte des (noch nicht destillierten) flüssigen und festen Kohlenwasserstoff-Gemisches zeigen so geringe Unterschiede, daß die Annahme ihrer konstitutionellen Verwandtschaft sofort nahe lag. Sie wurde durch die Ergebnisse der Destillation bestätigt. Beide Produkte erwiesen sich dabei als Gemische von kontinuierlich und rasch ansteigender Siedetemperatur. Auch die Analysen der einzelnen Fraktionen des flüssigen Teiles ergaben keine beträchtlichen Abwei-

chungen. Auffallend ist, daß die Zahlen für das flüssige Ausgangsprodukt eigentlich nicht den Mittelwert der einzelnen Fraktionen darzustellen scheinen. Es ist jedoch zu bedenken, daß zur rechnerischen Gewinnung des Durchschnittswertes sämtliche Fraktionen, und zwar nach Maßgabe ihrer Ausbeuten, berücksichtigt werden müßten. Es liegen aber demgegenüber nur Stichproben vor. Der Destillationsrückstand des flüssigen Teiles enthält sicher gewisse Mengen festen Kohlenwasserstoffs, da dieser in Aceton nicht vollkommen unlöslich ist. Wie unter den Fraktionen des flüssigen Teiles, so besteht auch sicher zwischen dem flüssigen und festen Teile selbst kein schroffer, sondern ein allmählicher Übergang, und es sei daran erinnert, daß bei der Reinigung des festen Teiles durch Auskochen mit Eisessig etwa 7 % (bezogen auf Gesamtkohlenwasserstoff) eines teigigen Produktes ausgelaugt wurde, welches als Zwischenglied zwischen der festen und flüssigen Reihe zu betrachten ist. Die Gesamtreihe hat man sich außerdem sicher noch um ein Erhebliches nach der leichter flüchtigen Seite hin fortgesetzt zu denken. Diese Anteile wurden präparativ nicht erfaßt, indem sie beim Abdampfen der Äther-, der Aceton-Lösung und im übrigen bei der Trocknung des flüssigen Teiles zur Gewichtskonstanz verloren gingen.

Besonderes Interesse für die Frage der Konstitution des Kohlenwasserstoff-Gemisches beansprucht das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff. % C : % H, besser ausgedrückt durch das Atomverhältnis CH_x . Es zeigt sich, daß der Durchschnittswert des letzteren für das Gesamtgemisch zwischen $\text{CH}_{1.62}$ (flüssig) und $\text{CH}_{1.58}$ (fest), das ist ungefähr bei $\text{CH}_{1.6}$, liegt.

Mit der Formel von Alkyl-benzolen oder homologen Olefinen ist dieser Wert kaum zu deuten, da der Wasserstoff-Gehalt mit steigendem Molekulargewicht nicht steigt, sondern fällt. Man muß daher anstatt einer homologen eine mehr analoge Reihe annehmen.

Nach dem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat¹⁾) kann dem Gemisch ein ausgesprochen olefinischer Charakter nicht zugesprochen werden. Es wäre dies in Anbetracht seiner Entstehungsweise auch unwahrscheinlich. Wenn überhaupt, so dürften nur reaktionsfähige Doppelbindungen vorhanden sein. Wir halten es für am wahrscheinlichsten, daß ein Gemisch polycyclischer, hydrierter Ringgebilde vorliegt, wobei die Zahl der Ringe mit steigendem Molekulargewicht größer wird.

¹⁾ Siehe II, B, b.

IV. Nochmalige Behandlung der aus Lignin erhaltenen Reaktionsprodukte mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Da bei der Reduktion von Lignin vier charakteristische Reaktionsprodukte, nämlich zwei sauerstoff-haltige Substanzen und zwei Kohlenwasserstoff-Gemische entstehen, so war zu prüfen, ob auch die ersten beiden Produkte, der äther-unlösliche Rückstand und die saure Substanz, durch erneute Behandlung vollends in Kohlenwasserstoffe verwandelt werden und ob bestimmte Beziehungen des einen oder anderen zum flüssigen oder festen Kohlenwasserstoff-Teil bestehen. Ferner fragt es sich, ob der flüssige Teil etwa ein Produkt der Krackung und Perhydrierung des festen oder umgekehrt der feste ein Polymerisationsprodukt des flüssigen Teiles ist.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden von jedem Material zweimal je 1.5 g mit 3 g Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise, wie früher die präparative Trennung der Stoffe; nur die Natriumbehandlung der Äther-Lösung unterblieb.

Aus den Versuchen geht Folgendes mit Sicherheit hervor:

1. Der (gereinigte) äther-unlösliche Rückstand liefert so gut wie ausschließlich festes Kohlenwasserstoff-Gemisch.
2. Die saure Substanz liefert ebenfalls vorwiegend festes neben wenig flüssigem Kohlenwasserstoff-Gemisch, etwa im Verhältnis 3 : 1.
3. Flüssiges wie festes Kohlenwasserstoff-Gemisch sind praktisch unveränderlich.

Weniger klar sind die Beziehungen zwischen äther-unlöslicher und saurer Substanz geblieben. Es lässt sich auch noch nichts darüber aussagen, ob diese Produkte noch Lignin-Natur besitzen oder ob sie als Kondensationsprodukte von Sprengstücken aufzufassen sind.

1. Äther-unlöslicher Rückstand.

Verwendet wurde das von öligen Anteilen und Phosphor gereinigte Produkt (vergl. oben Abschn. II, A.). Mit Rücksicht auf den Aschegehalt von 14 % wurden im ganzen 3.5 g, enthaltend 3 g reine Substanz, verarbeitet.

Es ergaben

3 g Sbst. (rein):	äther-unlöslichen Rückstand (phosphorfrei)	1.70 g
(250—260°)	saure Substanz	0.16 »
5—6 Stdn.)	flüssigen Kohlenwasserstoff	(Spur)
	festen	0.50 g
		Wiederbestimmt: 2.36 g

2. Saure Substanz.

3 g Sbst.:	äther-unlöslichen Rückstand (phosphorfrei)	0.35 g
(250--260°	saure Substanz	0.98 »
5-6 Stdn.)	flüssigen Kohlenwasserstoff	0.33 •
	festen >	0.97 »
		Wiederbestimmt: 2.63 g

3. Flüssiges Kohlenwasserstoff-Gemisch.

I. 3 g Sbst.:	äther-unlöslichen Rückstand	(Spur)
(250—260°	saure Substanz	—
4—5 Stdn.)	flüssigen Kohlenwasserstoff	2.71 g
	festen >	0.14 »
		Wiederbestimmt: 2.85 g
II. 3 g Sbst.:	äther-unlöslichen Rückstand	(Spur)
(260—280°	saure Substanz	(»)
8 Stdn.)	flüssigen Kohlenwasserstoff	2.58 g
	festen >	0.09 »
		Wiederbestimmt: 2.67 g

4. Festes Kohlenwasserstoff-Gemisch.

3 g Sbst.:	äther-unlöslichen Rückstand	(Spur)
	saure Substanz	(»)
	flüssigen Kohlenwasserstoff	0.10 g
	festen >	3.08 »
		Wiederbestimmt: 3.18 g

V. Reduktion von Hexit und Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck.

(Mitbearbeitet von G. v. Miller.)

Um Resultate zu erhalten, die unter sich und mit den beim Lignin erhaltenen vergleichbar sind, arbeiteten wir wieder unter denselben Bedingungen mit der Rohrbeschickung von je 1.5 g Substanz, 3 g Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7. Erhitzt wurde 4—5 Stdn. auf 250°. Auch die Art der Aufarbeitung der Versuche war die gleiche wie beim Lignin, nur verzichteten wir im allgemeinen auf die Isolierung der sauren Substanz; sie wurde aber in allen Fällen, wo überhaupt hochmolekulare Reduktionsprodukte entstanden, beobachtet und vom Kohlenwasserstoff-Gemisch abgetrennt.

Hexit.

Da bekanntlich Hexit bei gelinder Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Gemisch von 2- und 3-Jod-n-hexan liefert, war es wünschenswert zu erfahren, ob dieses vielleicht bei der Bil-

dung der hochmolekularen Reduktionsprodukte¹⁾ die Rolle eines Zwischenproduktes spielt. Wir haben daher aus Mannit bereitetes Hexyljodid-Gemisch unter obengenannten energischeren Bedingungen weiter behandelt. Der Versuch verlief durchaus negativ. Wir erhielten nur Spuren eines in Äther löslichen Produktes^{2).}

6 g Hexyljodid (4 Röhren) gaben 0.02 g ätherlöslichen Teil = 0.3% vom Gewicht des angewandten Hexyljodides.

Auf andere Weise, nämlich direkt, hat Mannit die hochmolekularen Reduktionsprodukte gegeben.

15 g Mannit (10 Röhren) gaben 0.44 g äther-unlöslichen Rückstand, 2.38 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 1.85 g flüssig und 0.44 g fest (vergl. Tabelle 3).

Nicht analog dem Mannit hat sich Glycerin verhalten:

6 g Glycerin (4 Röhren) gaben nur Spuren äther-löslicher Substanz^{2).}

Kohlehydrate.

Analog dem Mannit wurden Xylose, Glykose und Cellulose gefunden:

3 g Xylose (2 Röhren) gaben 0.43 g äther-unlöslichen Rückstand, 0.48 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 0.24 g flüssig und 0.21 g fest.

16.5 g Glykose (11 Röhren) gaben 0.48 g äther-unlöslichen Rückstand, 2.73 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 1.80 g flüssig und 0.71 g fest.

4.5 g Cellulose (3 Röhren) gaben 0.40 g äther-unlöslichen Rückstand, 0.07 g saure Substanz, 1.00 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 0.39 g flüssig und 0.52 g fest.

In guter Ausbeute lieferte auch humin-artige Substanz (aus Glykose mit 24-proz. Salzsäure dargestellt) die hochmolekularen Reduktionsprodukte. Völlig negativ verlief ein Versuch mit Holzkohle.

3 g Humin gaben 1.4 g äther-unlöslichen Rückstand, 0.62 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 0.30 g flüssig und 0.31 g fest.

Die Zusammenstellung der Ausbeuten in Tabelle 3, in die zum Vergleich auch die beim Lignin erhaltenen Resultate nochmals aufgenommen sind, zeigt, daß die beiden Lignin-Arten die größten Mengen an Gesamt-Kohlenwasserstoff (etwa 30 %) liefern. Es folgen Huminsubstanz und Cellulose (etwa 20 %), zuletzt Glykose, Mannit und Xylose (etwa 16 %). In bezug auf den Gehalt der Gemische an flüssigen und festen Anteilen ist es wichtig, daß bei Glykose und Mannit der flüssige außerordentlich überwiegt.

¹⁾ Diese hatten wir zuvor außer beim Lignin auch schon bei der Cellulose beobachtet.

²⁾ Leicht flüchtige Reduktionsprodukte, wie das vermutlich entstehende Hexan bzw. (im Falle des Glycerins) Propan, werden durch die Aufarbeitungsmethode nicht erfaßt, interessierten auch in dieser Arbeit nicht.

Tabelle 3.

**Ausbeuten-Zusammenstellung
der aus Lignin und Kohlehydraten erhaltenen Reduktionsprodukte.
(Bezogen auf 100 g Ausgangsmaterial.)**

Ausgangsmaterial	äther-unlöslicher Rückstand	Kohlenwasserstoff-Gemisch		
		Gesamt-ausbeute	flüssig	fest
Lignin (Fichte)	23	28	16	10
Lignin ¹⁾ (Rotbuche)	28	32	15	17
Humin-artige Substanz	47	20	10	10
Baumwolle	9	20	8	12
Glykose	3	17	11	4
Xylose	14	16	8	7
Mannit	3	16	12	3

Die Ausbeuten an äther-unlöslichem Rückstand verdienen insofern Beachtung, als dieses Produkt, wie im vorausgehenden Kapitel gezeigt wurde, bei weiterer Behandlung mit Jodwasserstoffsäure schließlich ebenfalls in Kohlenwasserstoff überzugehen vermag. Hier stehen die humin-artige Substanz und die beiden Lignine an der Spitze (47 bzw. 23 %), und man kann annehmen, daß sich bei diesen Stoffen die Kohlenwasserstoff-Ausbeuten durch völlige Hydrierung noch bedeutend vermehren ließen. Nur in geringerem Maße gilt dies für Cellulose und Xylose, während bei Glykose und Mannit kein wesentlicher Zuwachs mehr zu erwarten wäre. Eine weitere Kohlenwasserstoff-Quelle läge noch für sämtliche Stoffe bei durchgreifender Hydrierung in der sauren Substanz. Doch ist hier ein Vergleich nicht möglich, da die Mengen dieses Produktes nicht in allen Fällen bestimmt wurden. Größere Verschiebungen würden sich daraus wohl nicht mehr ergeben.

Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der aus Kohlehydraten entstehenden Kohlenwasserstoffe bieten die Analysen der aus Cellulose und Glykose erhaltenen flüssigen und festen Gemische. In Tabelle 4 sind die Resultate zusammengestellt und daneben die beim Lignin erhaltenen Zahlen zum Vergleich nochmals verzeichnet, unter Anfüh-

¹⁾ 19.5 g Rotbuchenholz-Lignin wurden in 13 Röhren mit 39 g rotem Phosphor und 65 cm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) 5 Std. auf 250° erhitzt. Die Aufarbeitung war dieselbe wie beim Fichtenholz und ergab 4.5 g äther-unlöslichen Rückstand, 1.1 g saure Substanz und 6.2 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, davon 2.9 g flüssig und 3 g fest (mit Eisessig gereinigt).

rung der Werte für C:H und CH_x. Es geht daraus eine so weitgehende Ähnlichkeit, in der Zusammensetzung sämtlicher Kohlenwasserstoff-Gemische hervor, daß sich die Annahme nächster Verwandtschaft, vielleicht sogar Identität, soweit gleiche Molekulargewichte in Frage kommen, aufdrängt.

Die Analogie erstreckt sich auch auf die Tatsache, daß die flüssigen Gemische etwas wasserstoff-reicher sind als die festen. Andererseits erweisen sich beide Gemische im Durchschnitt bei Glykose als etwas wasserstoff-reicher, bei Cellulose als etwas wasserstoff-ärmer; Lignin steht in der Mitte.

**Elementaranalysen der aus Fichtenholz-Lignin (Belege
siehe Abschnitt III), Cellulose (I) und Glykose (II)
erhaltenen Kohlenwasserstoff-Gemische.**

I. Flüssig: 0.2543 g Sbst.: 0.8232 g CO₂, 0.2632 g H₂O. — Fest: 0.1716 g Sbst.: 0.5557 g CO₂, 0.1745 g H₂O.

II. Flüssig: 0.2342 g Sbst.: 0.7522 g CO₂, 0.2557 g H₂O. — Fest: 0.1356 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

Tabelle 4.

	Lignin		Cellulose		Glykose		Mittelwerte	Ber. für C _n H _{1·6n}
	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig	fest		
C	87.81	88.66	88.31	88.34	87.62	88.08	88.14	88.15
H	12.04	11.74	11.58	11.38	12.22	12.13	11.85	11.85
C:H	7.29	7.46	7.63	7.76	7.17	7.26	7.44	7.44
CH _x	CH _{1.63}	CH _{1.58}	CH _{1.56}	CH _{1.53}	CH _{1.66}	CH _{1.64}	CH _{1.60}	CH _{1.60}

Berechnet man die Mittelwerte für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte sämtlicher (flüssigen und festen) Gemische, so ergibt sich daraus ein durchschnittliches Atomverhältnis von CH_{1.60}.