

Das Gas enthält danach außer Luft nur Methan. Beim Verlauf des Versuches ließ sich kein Chlormethyl nachweisen; das sich entwickelnde Gas brannte mit kaum leuchtender Flamme und zeigte keinerlei Grünfärbung. Die Beobachtung von C. Beyer, die Chinolin-Bildung finde unter Chlormethyl-Abspaltung statt, scheint auf einen Irrtum zu beruhen, was auch schon Engler und Riehm feststellten.

Kondensation von Phoron mit Anilin.

62g reines Phoron wurden mit 44g Anilin unter Zusatz von 1% Jod 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zuerst destillierten bei 56° 23g Aceton ab, dann wurde im Vakuum weiter destilliert. Bei 20 mm Druck gingen bei 85–100° 23g Anilin über, bei 100–110° 12g Phoron und endlich bei 135–142° 24g Aceton-anil, was ca. 43% entspricht. Das Aceton-anil wurde fest und schmolz bei 23°.

Versuch mit Phoron und Anilin ohne Jod: 5g Phoron und die berechnete Menge Anilin (4g) wurden ohne Jodzusatz 10 Stdn. unter Rückfluß auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Bei 14 mm Druck gingen zwischen 80° und 100° Anilin und Phoron über bis auf einen kleinen verharzten Rest. Bei diesem Versuch konnte kein Aceton-anil nachgewiesen werden. Es ist also anzunehmen, daß die Kondensation nur bei Anwesenheit von Jod als Katalysator oder beim Erhitzen auf höhere Temperatur verläuft.

Versuch mit Phoron und Jod unter Wasserzusatz: Es bestand die Möglichkeit, daß der Zusatz von Jod die Aufspaltung von Phoron in Aceton bewirkt. Um dies zu entscheiden, wurde Phoron mit Jod unter Wasserzusatz im Rundkolben erhitzt. Der Rundkolben war mit einem kurzen Steigrohr verbunden. Etwa abgespaltenes Aceton sollte in einer Vorlage aufgefangen werden. Beim Verlauf des Versuches konnte kein Aceton wahrgenommen werden. Beim weiteren Erhitzen ging nur unverändertes Phoron mit den Wasserdämpfen über. Phoron läßt sich nach diesem Versuch bei Anwesenheit von Jod nicht in Aceton aufspalten.

416. Franz Fischer und Hans Tropsch:

Vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 2. August 1923.)

In letzter Zeit sind in diesen »Berichten« und an anderen Stellen mehrere Arbeiten erschienen, die sich mit der vergleichenden Untersuchung von Cellulose und Lignin und mit den genetischen Beziehungen zwischen diesen beiden Substanzen und der Kohle befassen. Zahlreiche Arbeiten aus unserm Institut¹⁾ sind dabei nicht zur Erwähnung gelangt, weshalb es uns angebracht erscheint, über diese und insbesondere über unsere neuesten Ergebnisse, die wir bei der vergleichenden Vakuum-Destillation von Cellulose und Lignin erhalten haben, eine Übersicht zu geben.

1. Hydrierung von Cellulose und Lignin.

Die ersten Versuche über die Hydrierung von Holz mit Jodwasserstoffsäure unter Druck hat Berthelot²⁾ vor mehr als

¹⁾ Abh. Kohle 5, 106, 200, 211, 221, 332, 553, 559, 6, 1, 22, 27, 257, 271, 279, 289, 293, 301; Brennstoff-Chemie 2, 37, 3, 321; F. Fischer und H. Schrader, Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 1. Aufl., 1921, 2. Aufl., 1922. Verlag W. Girardet, Essen.

²⁾ Bl. [2] 11, 279 [1869]; A. ch. [4] 20, 527 [1870]. Eine Übersetzung aus »Les carbures d'hydrogène« III, Paris 1901, Gauthier-Villars, S. 274–285, findet sich. Abh. Kohle 1, 156 [1916].

50 Jahren gemacht. Da diese Untersuchungen in der Arbeit von Willstätter und Kalb³⁾: »Über die Reduktion von Lignin und Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor« nicht erwähnt sind, sei hier darauf hingewiesen. Berthelot hat durch Behandlung von Holz, also von Cellulose + Lignin mit Jodwasserstoffsäure bei 280° im Einschlußrohr die Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} , $C_{12}H_{26}$ und $C_{24}H_{50}$ erhalten, also aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe. Auch aus Huminsäuren bekam Berthelot die beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffe. Willstätter und Kalb⁴⁾ haben bei der Behandlung sowohl von Cellulose als von Lignin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250° im Einschlußrohr Kohlenwasserstoffe erhalten, bei denen es sich nach ihrer Meinung um ein »Gemisch polycyclischer hydrierter Ringgebilde« handelt. Daß von Berthelot einerseits, von Willstätter und Kalb andererseits so prinzipiell verschiedene und zu ganz verschiedenen Folgerungen führende Resultate bei der Hydrierung der Holzbestandteile erhalten worden sind, gibt zu denken. Willstätter und Kalb geben zu, daß bei ihrem Verfahren mit Isomerisierung und zersplitternder Wirkung gerechnet werden muß. Man könnte sogar denken, daß die Ausführungsbedingungen der Hydrierung mit Jodwasserstoffsäure, insbesondere aber die Reaktionsdauer von wesentlichem Einfluß auf das Endergebnis sein müssen. Auf alle Fälle glauben wir deshalb, daß die Hydrierung mit Jodwasserstoffsäure keine Methode ist, die sich dazu eignet, über die konstitutive Ähnlichkeit der Ausgangsstoffe Aufschluß zu geben. Wenn von Lignin ausgehend »polycyclische hydrierte Ringgebilde« erhalten worden, so ist dies doch gewiß kein Beweis dagegen, daß solche vorher schon vorhanden waren, und wenn sie aus Cellulose erhalten werden, so ist dies nur ein Beweis, welche weitgehende Umwandlungen die Jodwasserstoffsäure herbeizuführen vermag. Bezüglich der Äußerung von Willstätter und Kalb, ihre Ansichten (über das Nichtvorhandensein von aromatischen Kernen im Lignin) stümmten in wesentlichen Punkten mit den kürzlich von Fuchs und Jonas geäußerten überein, haben wir den Eindruck, daß hier ein Irrtum vorliegt. Denn Fuchs⁵⁾ schrieb von »der Ermittlung, daß im Lignin Phenol-Kerne sicherlich und Carbonyl-Sauerstoff höchstwahrscheinlich vorhanden ist«, während Jonas⁶⁾ die von F. Fischer und H. Schrader nachgewiesenen, durch Druck-Oxydation bei 200° erhaltenen Benzol-carbonsäuren, weil ihre Menge nicht groß genug sei, als unbeweisend beanstandet und ausdrücklich darauf hinweist, daß er durch Oxydation von Lignin immer nur Oxalsäure erhalten habe, und daß deshalb für die aromatische Struktur des Lignins bisher kein Beweis vorhanden sei. Die Ansichten von Fuchs und Jonas stehen sich also in diesen Punkten diametral gegenüber, und man kann deshalb kaum mit beiden gleichzeitig übereinstimmen. Auf die Ergebnisse der Willstätter-Kalbschen Reduktionsversuche mit Cellulose und Lignin stützt sich in letzter Zeit auch E. Schmidt⁷⁾, der seine früher vertretene Ansicht, daß auch Polysaccharide am Aufbau des Lignins beteiligt sind, durch die Untersuchungen von Willstätter und Kalb für bewiesen hält. Wir müssen Heuser⁸⁾ zustimmen, wenn er die Beteiligung von Polysacchariden an der Zusammensetzung des

³⁾ B. 55, 2637 [1922]. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ B. 54, 489 [1921]. ⁶⁾ Z. Ang. 34, 289, 373 [1921].

⁷⁾ B. 54, 1860, 3241 [1921], 56, 23 [1923].

⁸⁾ B. 56, 908 [1923].

Lignins für nicht bewiesen hält, da noch jeder analytische Beweis, daß es sich bei den fraglichen Extrakten um Polysaccharide handelt, fehle. Wir sind auch der Meinung, daß die Gegenwart von Polysacchariden im Lignin-Molekül weder durch die Versuche von Schmidt, noch durch diejenigen von Willstätter und Kalb, auf die sich Schmidt mangels eines ausreichenden eigenen Beweises stützt, bewiesen ist. Wir schließen den Abschnitt über die vergleichende Hydrierung mit der Bemerkung, daß wir selbst, obwohl wir uns früher⁹⁾ mit der Hydrierung der Kohle durch Jodwasserstoffsäure befaßt haben, diese Methode für die Unterscheidung zwischen genetischen Zusammenhängen wegen des unübersichtlichen Reaktionsverlaufs nicht für geeignet gehalten und sie daher auch nicht zur Aufklärung über die Entstehung der Kohle benutzt haben.

2. Vergleichende Einwirkung von Alkali.

Cellulose und Lignin verhalten sich beim Erhitzen mit wäßrigen Alkalien ganz verschieden¹⁰⁾. In letzter Zeit haben F. Fischer und H. Schrader¹¹⁾ Cellulose und Lignin in dieser Beziehung einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Die Cellulose erwies sich bei 200° gegen die Einwirkung von 4-n. Kalilauge widerstandsfähiger als das Lignin; sie blieb bei 3-stdg. Einwirkung zu $\frac{1}{3}$ als sehr brüchige, leicht zerreibliche Substanz ungelöst. Die Farbe der alkalischen Lösung war gelbrot, und daraus konnte durch Säuren nur eine geringe Menge eines mit gelbroter Farbe in Alkali löslichen Produktes abgeschieden werden. Ganz anders verhält sich das Lignin, das bei 200° vollständig mit der bekannten braunen Farbe der Huminsäuren in Lösung geht. Durch gesättigte Natriumchlorid-Lösung sowie durch Säuren konnten aus dieser Lösung 80 % der angewandten Substanz wieder ausgefällt werden. Diese zeigte ganz das Aussehen der Huminsäuren.

Bei 300° geht die Cellulose mit Lauge vollständig in Lösung; es bilden sich große Mengen Gas, das fast ausschließlich aus Kohlensäure besteht. Das Lignin geht bei dieser Temperatur durch innere Kondensation in eine kohlige, in Lauge unlösliche Masse über.

Bei einer genaueren Untersuchung der Einwirkung von 9.5-n. Kalilauge unter Druck auf Lignin bei 300°¹²⁾ haben wir die Bildung von Phenolen bzw. Phenol-carbonsäuren festgestellt; außerdem konnten wir unter den Reaktionsprodukten Adipinsäure identifizieren.

Wir erhielten auf Rein-Lignin gerechnet:

| | |
|--------|---|
| 0.6 % | terpen-artiges Öl, |
| 7.7 % | alkali-unlösliche Reaktionsprodukte, |
| 38.6 % | Huminsäuren, |
| 8.9 % | flüchtige Säuren (als Essigsäure gerechnet), |
| 10.1 % | wasser- und äther-lösliche Produkte (darunter Phenol-carbonsäuren), |
| 1.2 % | Adipinsäure. |
| 67.1 % | |

⁹⁾ Abh. Kohle 2, 154 [1917].

¹⁰⁾ Über die älteren Versuche siehe die Literaturübersicht: Abh. Kohle 5, 334 [1920].

¹¹⁾ Abh. Kohle 5, 344 [1920].

¹²⁾ F. Fischer und H. Tropsch, Abh. Kohle 6, 271 [1921].

Mit 10-n. NaOH bei 250° erhielten wir auf Rein-Lignin bezogen:

| | |
|-------|--|
| 16.9% | Kohlensäure, |
| 16.2% | alkali-unlösliche Reaktionsprodukte, |
| 40.4% | Huminsäuren, |
| 8.9% | flüchtige Säuren (als Essigsäure gerechnet), |
| 11.6% | wasser- und äther-lösliche Produkte (darunter Bernsteinsäure und Phenol-carbonsäuren), |
| 3.7% | Oxalsäure. |
| 97.7% | |

Die beiden mit Lauge durchgeführten Druck-Erheizungen haben zu verschiedenen Produkten geführt. Während mit 10-n. Kalilauge bei 300° keine Oxalsäure, wohl aber Adipinsäure erhalten wurde, ergab die Druck-Erheizung mit 10-n. Natronlauge bei 250° die Bildung von Oxal- und Bernsteinsäure, während diesmal keine Adipinsäure gefaßt werden konnte.

3. Vergleichende Autoxydation.

Ein ganz verschiedenes Verhalten weisen Cellulose und Lignin, wie H. Schrader¹³⁾ gefunden hat, bei der Autoxydation in Gegenwart von Alkali auf. Läßt man auf Lignin, das mit Natronlauge befeuchtet ist, Luft-Sauerstoff einwirken, so nimmt das Lignin ihn auf und geht z. T. in alkali-lösliche Huminsäuren über. Daneben entstehen äther-lösliche, nicht-flüchtige Säuren, wie Bernsteinsäure, Oxalsäure und wahrscheinlich Isophthalsäure, wie sie bei der Druck-Oxydation des Lignins erhalten werden. Außerdem entstehen Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Cellulose unterliegt dagegen der Autoxydation in Gegenwart von Alkali in viel geringerem Maße. Die beim Lignin beobachteten dunkelbraunen Lösungen in Alkali bleiben hier aus.

In Tafel 1 sind Versuchsergebnisse angeführt, die mit Cellulose, Lignin und Kiefern-Sägemehl erhalten worden sind. Die Zahlen gelten für 1g Substanz, die Versuche dauerten 41 Tage.

Tafel 1.

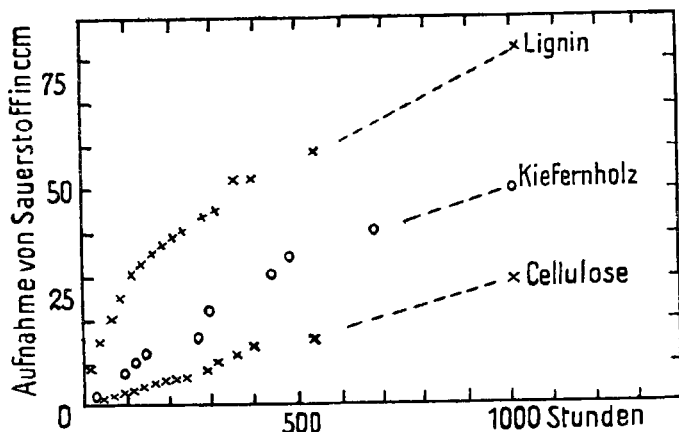
| Stoff | Aufnahme von Sauerstoff ccm | Aufarbeitung der autoxydierten Substanz | | | Methoxyl-Gehalt (% OCH ₃) | | |
|------------------------------|--------------------------------|---|-----------------------|----------------|--|---|-----------------|
| | | beim Ansäuern ausgefallen g | in Äther löslich g | Rückstand g | des ursprünglich ungewandelten Stoffes | des beim Ansäuern ausgefallenen Stoffes | des Rückstandes |
| Cellulose (Filtrierpapier) . | 28 | 0.06 | 0.01 | 0.75 | 0 | — | — |
| Lignin (Willstätter) . . | 82 | 0.21 | 0.04 | 0.59 | 13.6 | 7.6 | 10.7 |
| Kiefern-Sägemehl | 50 | 0.04 | 0.04 | 0.64 | 5.8 | 9.0 | 5.8 |

Tafel 2 zeigt den Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme in graphischer Darstellung. Lignin nimmt am raschesten Sauerstoff auf, während Cellulose nur langsam reagiert. Holz steht in der Mitte.

¹³⁾ Brennstoff-Chemie 3, 161, 181 [1922]; Abh. Kohle 6, 27 [1921].

Tafel 2.

Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme, bezogen auf je 1 g angewandte Substanz.



4. Vergleichende Druck-Oxydation.

Ähnliche Unterschiede wie die Autoxydation, sowie die Einwirkung von Alkali unter Druck zeigen sich bei der Druck-Oxydation von Cellulose und Lignin. Während die Druck-Oxydation der Cellulose¹⁴⁾ in einer Ausbeute von 42% zu aliphatischen Säuren führt, und zwar in der Hauptsache zu Essigsäure (27.7%), etwas Oxalsäure (4.8%), dann Fumarsäure und Bernsteinsäure (0.7%) sowie Ameisensäure (0.5%), ergab die Druck-Oxydation von Lignin¹⁵⁾ neben aliphatischen Säuren (wasserdampf-flüchtigen Säuren und Oxalsäure) die Bildung von Benzol-carbonsäuren. Von diesen aromatischen Säuren wurde Benzol-pentacarbonsäure und Mellitsäure identifiziert. Eine genauere Wiederholung der Druck-Oxydationsversuche mit Lignin¹⁶⁾ ergab die Bildung folgender Säuren: aliphatische Säuren (insgesamt 8.28 %), nämlich Ameisensäure, Essigsäure, und zwar in überwiegender Menge, dann Oxalsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure, an Benzol-carbonsäuren (insgesamt 3.12%) Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Hemimellitsäure (?), Prehnitsäure, Pyromellitsäure, Benzol-pentacarbonsäure, Mellitsäure. Die Hälfte der aromatischen Säuren war Benzol-pentacarbonsäure. Um den Einwand, das nach der Methode von Willstätter und Zechmeister erhaltene Lignin hätte bei seiner Isolierung eine tiefgreifende Veränderung erfahren, zu entkräften, haben F. Fischer, H. Schrader und A. Friedrich¹⁷⁾ Holz, das also das Lignin in unveränderter Form enthält, der Druck-Oxydation unterworfen und auch hier Benzol-pentacarbonsäure unter den Reaktionsprodukten identifiziert. Da die Cellulose diese Säure nicht liefert, so mußte sie also aus dem Lignin-Anteil stammen.

¹⁴⁾ F. Fischer, H. Schrader und W. Treibs, Abh. Kohle 5, 211 [1920]. Bezüglich der Einwendung von Marcusson, Z. Ang. 36, 42 [1923], gegen das Druck-oxydations-Verfahren vgl. F. Fischer und H. Schrader: Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 2. Aufl., S. 47, Fußnote.

¹⁵⁾ F. Fischer, H. Schrader und W. Treibs, Abh. Kohle 5, 221 [1920].

¹⁶⁾ F. Fischer, H. Schrader und A. Friedrich, Abh. Kohle 6, 1 [1921].

¹⁷⁾ Abh. Kohle 6, 22 [1921].

5. Vergleichende Einwirkung von 5-n. Salpetersäure auf Cellulose und Lignin.

Auch gegen verd. Salpetersäure verhalten sich Cellulose und Lignin durchaus verschieden¹⁸⁾. Während die Cellulose von dieser Säure bei Zimmertemperatur nicht merklich angegriffen wird und erst beim Erwärmen auf 70° damit reagiert, wobei die in Form von Filtrierpapier angewandte Cellulose zu einer breiigen Masse zerfällt, erfolgt die Einwirkung von 5-n. Salpetersäure auf Lignin überraschend leicht unter starker Erwärmung und liefert ein wasser-unlösliches, in Alkohol und Aceton leichtlösliches, stickstoff-haltiges Produkt, das nach seinen Eigenschaften als ein Nitro-derivat des Lignins aufzufassen ist. Gleichzeitig erfolgt wohl dabei auch eine Oxydation von Seitenketten des Lignins. Das Nitro-lignin ist in verd. Natronlauge und auch in Sodalösung leicht löslich. Die Lösung in Alkali ist dunkelbraun gefärbt; durch Säuren kann das Nitro-lignin wieder ausgefällt werden. Aus seiner alkohol. Lösung wird es durch Einleiten von Salzsäuregas ausgeschieden. Führt man die Operation rasch und in der Kälte aus, so findet keine Veresterung des Nitro-lignins durch den Alkohol statt. Das so gereinigte Nitro-lignin stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das in Alkohol, Aceton und überhaupt in allen organischen sauerstoff-haltigen und mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln leichtlöslich ist. Am leichtesten wird es von Aceton aufgenommen. In Äther ist es sehr schwer löslich. Spurenweise löst es sich auch in Wasser, in sauerstoff-freien organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Es besitzt die Summenformel $C_{42}H_{37}O_{24}N_3$. Es konnten darin 3 OCH_3 -Gruppen, 6 durch Natronlauge und Phenol-phthalein titrierbare H-Atome und 4 acetylierbare OH-Gruppen nachgewiesen werden. Die Reduktion des Nitro-lignins führt zu unlöslichen stickstoff-haltigen Produkten, dabei findet teilweise Abspaltung des Stickstoffs statt.

Die leichte Nitrierbarkeit des Lignins durch 5-n. Salpetersäure spricht dafür, daß hier ein echter Nitrokörper vorliegt, da man die Bildung von Salpetersäure-estern durch so verdünnte Säure nicht erwarten kann. Das Verhalten des Lignins gegen verd. Salpetersäure stimmt gut mit der durch Kalischmelze¹⁹⁾, Druck-Erhitzung mit Alkali²⁰⁾ und andere Reaktionen wahrscheinlich gemachten Phenol-Struktur des Lignins überein. Bei weiterer Einwirkung von verd. Salpetersäure auf Nitro-lignin erhält man in Wasser leichtlösliche Produkte stark saurer Natur, die in einem Fall zu 25% aus Oxalsäure bestanden, während die restlichen 75% Verbindungen enthielten, die Nitro-phenol-Charakter aufwiesen.

6. Vergleichende Vakuum-Destillation von Cellulose und Lignin.

Ein prinzipiell ganz verschiedenes Verhalten zeigen Cellulose und Lignin, wenn man sie der trocknen Destillation im Vakuum unterwirft. Pictet und Sarasin²¹⁾ haben gezeigt, daß dabei die Cellulose (Baumwolle) ein Destillat in einer Ausbeute von 45% als teigige, halbkristallinische Masse ergibt, die vollständig in Wasser löslich ist. Daraus konnten Pictet und Sarasin 70% Lävoglucosan isolieren.

¹⁸⁾ H. Tropsch und Schellenberg, Abh. Kohle 6, 257 [1921].

¹⁹⁾ Hönig und Fuchs, M. 41, 215 [1920].

²⁰⁾ F. Fischer und H. Schrader, Abh. Kohle 5, 344 [1920].

²¹⁾ Helv. 1, 87 [1918]; Ref.: Brennstoff-Chemie 2, 281 [1921].

Ganz anders verhält sich dagegen das Lignin bei der trocknen Destillation im Vakuum. Unsere ersten Versuche²²⁾ ergaben dabei ein Destillat, das zum größten Teil erstarrte und sich dann zu einem hellbraunen Pulver zerreiben ließ. Wir erhielten folgende Ausbeuten an Destillationsprodukten, bezogen auf Asche und wasserfreies Ausgangsmaterial (Tafel 3).

Tafel 3.

| Art des Destillats | Menge in g | % vom angewandten Lignin | % vom asche- und wasserfreien Produkt |
|------------------------|------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Wäßriges Destillat . . | 85 | 22.9 | 18.7 |
| Teer | 48 | 11.6 | 13.3 |
| Koks | 206 | 55.4 | 56.1 |
| Gas und Verlust . . . | 38 | 10.1 | 11.9 |
| | 372 | 100.0 | 100.0 |

Das zu den Versuchen verwandte Lignin war nach der Methode von Willstätter und Zechmeister erhalten worden und stammte von der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen. Die Destillation ging unter stürmischer Gasentwicklung vor sich, und der anfänglich 1 mm betragende Druck stieg dabei auf 12–15 mm. Die genauere Untersuchung des Destillats ergab, daß es zum größten Teil alkali-löslich war. Alkali-unlösliche Anteile wurden nur in geringer Menge in Form eines viscosen, braunroten Oles erhalten. Die alkali-löslichen Anteile konnten aus der alkalischen Lösung durch Säuren als feste Massen ausgefällt werden, von denen ein Teil in Sodalösung löslich war und das Verhalten von Carbonsäuren zeigte; außerdem wurde festgestellt, daß eine geringe Menge des Lignin-Vakuumteeres sich in Bisulfit löste und daraus als stark nach Vanillin riechende, nicht krystallisierende Masse wieder ausgeschieden werden konnte. In Tafel 4 sind die an einzelnen Verbindungsgruppen aus Vakuumteer erhaltenen Ausbeuten angegeben.

Tafel 4.

| Einzelbestandteile des Lignin-Teers | % vom Lignin-Teer | % vom asche- und wasserfreien Lignin |
|--|-------------------|--------------------------------------|
| Alkali-unlösliches viscoses Öl | 7.5 | 1.00 |
| Bisulfit-lösliche Verbindungen | 1.9 | 0.25 |
| Äther-unlösliche »Phenole« | 12.6 | 1.68 |
| Äther-lösliche »Phenole« | 24.9 | 3.30 |
| Äther-unlösliche »Carbonsäuren« | 26.2 | 3.48 |
| Äther-lösliche »Carbonsäuren« | 26.9 | 3.57 |
| | 100.0 | 13.28 |

Von dem nach der Methode von Willstätter und Zechmeister hergestellten Lignin wurde von einigen Seiten angenommen, daß es bei der Salzsäure-Behandlung eine tiefergehende Veränderung, wenn nicht sogar Aromatisierung, erfahren habe. Um diesem Einwand zu begegnen, haben wir Cellulose, Lignin und entharztes Holz unter gleichen Bedingungen im Vakuum destilliert²³⁾. Das Holz mußte dabei Destillationsprodukte liefern, die zum Teil vom Lignin, zum Teil von der Cellulose stammen. Da man nun die Destillationsprodukte der Cellulose kennt, kann man somit die nicht von der

²²⁾ H. Tropsch, Brennstoff-Chemie 3, 321 [1922]; Abh. Kohle 6, 293 [1921].

²³⁾ Hönig-Festschrift »Über Naturprodukte«, Dresden 1923, S. 8. Die Versuche hat Hr. Dr. Krönig durchgeführt.

Cellulose herrührenden Produkte als Destillate des sicher nicht weiter veränderten Lignins ansprechen. Außerdem haben wir auch ein Lignin, das nach der Methode von Willstätter und Kalb²⁴⁾ erhalten worden war, und von dem angenommen wird, daß es eine geringere Veränderung als das Willstätter-Zechmeistersche Lignin erfahren habe, der Vakuum-Destillation unterworfen.

Die verwendete Cellulose war ein gebleichtes Präparat der Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof mit 7.1% Wasser und 0.5% Asche. Das durch ein Sieb von 225 Maschen/qcm gesiebte Kiefernholz-Sägemehl war durch Extraktion mit Benzol-Alkohol (1:1) von harzartigen Bestandteilen befreit worden; es hatte 9.1% Wasser und 1.1% Asche. Das in gleicher Weise gesiebte und mit Benzol-Alkohol extrahierte Buchenholz-Sägemehl hatte 2.3% Wasser und 0.9% Asche. Der Wasser-Gehalt des Lignins nach Willstätter und Zechmeister, von der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen stammend, betrug 8.2%, der Asche-Gehalt 4.8%. Das nach der Methode von Willstätter und Kalb aus Kiefernholz-Sägemehl erhaltene Lignin stellte im Gegensatz zu dem dunkelbraunen technischen Produkt ein hellbraunes, fast fleischfarbendes Pulver dar. Sein Wasser-Gehalt betrug 0.5%, der Asche-Gehalt 1.8%. Vor der Destillation wurden die Substanzen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die in Tafel 5 angeführten Zahlen beziehen sich auf wasser- und asche-freie Reinsubstanzen.

Tafel 5.

| Nr. | Ausgangsmaterial | Angewandte Reinsubstanz | Bezogen auf 100 g Reinsubstanz im Ausgangsmaterial | | | | | | | | |
|-----|--|-------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------------------------|--|---|--|--|--------------------------|
| | | | Reinkoks | Gesamtdestillat | Gas und Verlust | Wasser-löslicher Trockenrückstand | Alkali-löslicher, wasser-unlöslicher Rückstand | Alkali-unlöslicher, wasser-unlöslicher, äther-löslicher Rückstand | Gesamtverbrauch der wärdrigen Auszüge des Destillats an $\pi/10$ -NaOH | Verbrauch des wasserdampf-flüchtigen Teils an $\pi/10$ -NaOH | Als Essigsäure gerechnet |
| | | g | g | g | g | g | g | g | ccm | ccm | g |
| 1 | Cellulose | 59.4 | 16.0 | 71.9 | 12.1 | 43.5 | 1.7 | 0.8 | 957 | 470 | 2.8 |
| 2 | Cellulose | 61.5 | 13.8 | 75.4 | 10.8 | 42.6 | nicht best. | nicht best. | nicht best. | nicht best. | — |
| 3 | Cellulose | 33.8 | 14.8 | 76.9 | 8.3 | nicht best. | nicht best. | nicht best. | nicht best. | nicht best. | — |
| 4 | Entharztes Kiefernholz . | 151.4 | 20.4 | 59.6 | 20.0 | 20.5 | 5.5 | 0.2 | 1397 | 1013 | 6.1 |
| 5 | Entharztes Buchenholz . | 145.5 | 26.2 | 63.7 | 10.1 | 21.2 | 5.0 | nicht best. | 1580 | 1363 | 8.2 |
| 6 | Lignin nach Willstätter und Zechmeister . | 123.1 | 51.5 | 29.6 | 18.9 | 1.6 | 10.3 | nicht best. | 568 | 146 | 0.9 |
| 7 | Lignin nach Willstätter und Kalb | 64.8 | 46.7 | 43.7 | 9.6 | 2.2 | 8.8 | nicht best. | nicht best. | nicht best. | — |

Die Destillate waren dunkel-braunrot und fast fest, nur beim Buchenholz war die Viscosität aller Fraktionen kleiner. Die Destillate der zweiten Vorlage waren braun und dickflüssig, die der dritten Vorlage waren weniger viscos, von rot-oranger Farbe. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage waren die Destillate hellgelb und dünnflüssig. Der Koks von der Cellulose zeigte deutlich die Struktur des Ausgangsmaterials. Er ließ sich schwer zerreiben. Während der Koks des Kiefernholzes die einzelnen Stückchen nicht mehr erkennen ließ, waren sie beim Buchenholz noch deutlich wahr-

²⁴⁾ B. 55, 2637 [1922].

zunehmen und schließlich beim Koks aus Lignin nach Willstätter und Kalb in sehr fester Form vorhanden.

Die Aufarbeitung der Destillate geschah in folgender Weise: Aus jeder Vorlage wurde ein Auszug mit heißem Wasser gemacht, die Auszüge vereinigt, zentrifugiert, die Rückstände mit 2,5-n. Alkalilösung behandelt und nach dem Zentrifugieren aliquote Teile der Lösungen mit konz. Salzsäure angesäuert. Die hierbei entstandenen Niederschläge wurden abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. In den wäßrigen Auszügen wurden die bei 105° nichtflüchtigen Rückstände in aliquoten Teilen bestimmt. Außerdem wurde in den wäßrigen Auszügen der jeweilige Verbrauch an η_{10} -Natronlauge zur Neutralisation ermittelt und aus der Titration der Wasserdampf-Destillate der ursprünglichen wäßrigen Auszüge der Verbrauch an η_{10} -Natronlauge zur Neutralisation der wasserdampf-flüchtigen Säuren bestimmt.

Der eingeengte wäßrige Auszug des Cellulose-Destillates in der ersten Vorlage zeigte die Eigenschaften, die Pictet und Sarasin für das Lävoglucosan angeben. Es gelang uns nicht, das Lävoglucosan krystallisiert zu erhalten. Selbst nach Kochen der wäßrigen Auszüge mit Sorboid konnten beim Einengen nur sirupöse Massen erhalten werden.

Wir begnügten uns daher, die optische Aktivität der Lösung bei den Destillaten von Versuch 3 zu bestimmen. 10 ccm des insgesamt 109,3 ccm betragenden wäßrigen Auszuges wurde nach Verdünnung mit 20 ccm Wasser mit Sorboid aufgekocht und das hellgelb gefärbte Filtrat im 1-dm-Rohr polarisiert; es zeigte sich eine Drehung von $\alpha_D = -1.08^\circ$. Unter Zugrundelegung des von Pictet und Sarasin für reines Lävoglucosan angegebenen Wertes von $[\alpha_D] = -66.17^\circ$ berechnen sich für 100 g Rein-Cellulose 15,8 g Lävoglucosan. Pictet erhielt aus Baumwolle 30 Gew.-Proz. Die große Differenz zwischen den Pictet-Sarasinschen und unseren Resultaten ist wahrscheinlich auf Verluste durch das besonders große Adsorptionsvermögen des Sorboids zurückzuführen. Bei der Durchführung der Polarisation nach obiger Methode beim Buchenholz-Teer (253,5 ccm wäßriger Auszug aus Teer von 145,5 g Rein-Holz) wurde eine Drehung von $\alpha_D = -1.10^\circ$ gefunden. Hieraus berechnet sich eine Ausbeute von 8,8% Lävoglucosan.

Im wäßrigen Auszug des Lignin-Teers konnte keine optisch-aktive Substanz festgestellt werden. Wasser-lösliche optisch-aktive Substanzen (Lävoglucosan) entstehen also nicht bei der trocknen Destillation des Lignins, ein prinzipieller und äußerst wichtiger Unterschied gegenüber der Cellulose. Man muß wohl deshalb die Annahme, daß das Lignin in der Weise sich aus Polysacchariden aufbaut, wie es Schmidt²⁵⁾ annimmt, ablehnen. Es muß sich vielmehr um einen tiefgreifenden irreversiblen Kondensationsvorgang handeln (aus dem Mesitylen kann das Aceton auch nicht regeneriert werden!), sonst würden bei der Vakuum-Destillation des Lignins optisch-aktive Körper auftreten.

Cellulose und Lignin geben bei der Vakuum-Destillation ganz verschiedene Koks- und Teer-Ausbeuten. Während die Cellulose nur wenig Koks hinterläßt und eine große Menge wasser-lösliches Destillat gibt, erhält man aus dem Lignin geringe Mengen (etwa 10%) wasser-unlöslichen, aber alkalilöslichen Teer. Das Holz nimmt bezüglich der Ausbeuten an Teer und Koks und der Beschaffenheit der Destillationsprodukte eine Mittelstellung zwischen Cellulose und Lignin ein. Zwischen dem Lignin nach Willstätter-Zechmeister und Willstätter-Kalb ergaben sich größere Unterschiede in den Ausbeuten an einzelnen Destillationsprodukten. Ob dies durch die ver-

²⁵⁾ l. c.

schiedenen Darstellungsarten des Lignins bedingt oder auf das unterschiedliche Ausgangsmaterial (verschiedene Holzarten)²⁶⁾ zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. Wir konnten feststellen, daß beim Lignin ein Teil der alkali-löslichen²⁷⁾ Bestandteile auch wasser-löslich ist; nach ihrer optischen Inaktivität enthalten sie jedoch kein Lävoglucosan. Das Holz steht bezüglich der Ausbeuten an wasser- und alkali-löslichen Bestandteilen wieder in der Mitte zwischen Cellulose und Lignin. Es gibt große Mengen saurer Destillationsprodukte, die Cellulose dagegen sehr wenig. Das Lignin müßte danach noch größere Mengen an Säuren geben, tatsächlich erhält man jedoch nur geringe Mengen, was auf die Abspaltung der Acetylgruppen bei der Isolierung des Lignins durch Salzsäure zurückzuführen ist²⁸⁾. Von den bei der Vakuum-Destillation erhaltenen Säuren ist ein Teil mit Wasserdampf nicht-flüchtig.

Die vergleichende Vakuum-Destillation von Cellulose, Lignin und entharztem Holz ergab, daß das Holz ebenso wie das Lignin alkali-lösliche, phenol-artige Destillationsprodukte liefert, so daß also die im Lignin-Vakuum-teer vorhandenen Phenole nicht durch eine Veränderung des Lignins bei der Salzsäure-Behandlung bedingt sind.

Unsere Untersuchungen über die Vakuum-Destillation des Lignins werden durch die vor kurzem veröffentlichte interessante Arbeit von Pictet und Gaulis²⁹⁾ bestätigt und ergänzt. Diese haben vor allem die neutralen Anteile des Lignin-Vakuumteers, den sie sich in einer großen Menge dargestellt haben, einer genaueren Untersuchung unterzogen und haben von acht Kohlenwasserstoffen, teils gesättigter, teils ungesättigter Natur drei identisch mit den früher von Pictet aus Steinkohlen erhaltenen gefunden, während in drei anderen Fällen eine Verwandtschaft mit solchen aus Steinkohlen isolierten festgestellt werden konnte. Unter den alkali-löslichen Bestandteilen des Lignin-Vakuumteers haben sie Eugenol nachgewiesen. Sie sind der Meinung, daß es nicht zweifelhaft sein kann, daß ein großer Teil der Lignin-Bestandteile aromatischer Natur ist. Den von Willstätter und Kalb aus den Ergebnissen der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Lignin und Cellulose gezogenen Schluß auf die rein aliphatische Struktur des Lignins lehnen sie ab, so interessant ihnen diese Ergebnisse auch in anderer Richtung erscheinen. In der von ihnen beobachteten Bildung von Eugenol sehen sie eine Stütze der bekannten Annahme von Klason³⁰⁾, daß das Lignin den Coniferylalkohol-Komplex enthält.

Eine Erklärung des Vorganges bei den Versuchen von Willstätter und Kalb versucht neuerdings Schrauth³¹⁾. An einer wenigstens teilweisen aromatischen Struktur des Lignins scheint er nicht zu zweifeln. Die Entstehung von Ringgebilden aus der Cellulose denkt er sich so, wie F. Fischer und H. Schrader³²⁾ bereits vor ihm die Bildung des Lignins aus der Cellulose in der lebenden Pflanze als möglich angedeutet haben,

²⁶⁾ Wir wissen nämlich nicht, von welcher Holzart das von Goldschmidt A.-G. erhaltene Lignin stammt.

²⁷⁾ Brennstoff-Chemie 3, 321 [1922].

²⁸⁾ siehe Pringsheim und Magnus, C. 1919, III 668.

²⁹⁾ Helv. 6, 627 [1923]. ³⁰⁾ B. 53, 706, 1864 [1920].

³¹⁾ Z. Ang. 36, 149 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

³²⁾ Brennstoff-Chemie 3, 68 [1922].

nämlich, daß ähnlich der Kondensation des Acetons zu Mesitylen, Kohlenhydrate sich unter Bildung eines inneren Ringes zu Lignin zusammenlagern. Zu der Kondensationswirkung der Jodwasserstoffsäure bei den Willstätter-Kalbschen Versuchen käme dann noch die hydrierende Wirkung dazu, sowohl bei dem Kondensationsprodukt der Cellulose als bei dem Lignin; daher die Ähnlichkeit der Endprodukte in beiden Fällen. Aber diese Erklärung von Schrauth ändert nichts an der Tatsache, daß eben die Ergebnisse von Willstätter und Kalb keine Rückschlüsse darauf gestatten, daß das Lignin aliphatische Struktur besitzt.

Daß auch bei der Herstellung der sogenannten künstlichen Huminsäuren aus Zucker durch starke Säuren bereits Bildung von aromatischen Produkten stattfindet, wie F. Fischer und H. Schrader es für die Bildung des Lignins in der lebenden Pflanze und Schrauth es für die Erklärung der Willstätter-Kalbschen Versuchsergebnisse annehmen, zeigt die Tatsache, daß F. Fischer, H. Schrader und W. Treibs³³⁾ durch die Druck-Oxydation sogenannter künstlicher, aus Zucker hergestellter Huminsäure Benzol-carbonsäuren erhalten haben.

416. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über die Synthese höherer Glieder der aliphatischen Reihe aus Kohlenoxyd.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 2. August 1923.)

Ein wichtiges Problem der Kohlenchemie ist die Herstellung von flüssigen, als Motoren-Betriebsstoff geeigneten Verbindungen durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, den Produkten der restlosen Vergasung der Kohle. Wir haben uns in den letzten Jahren eingehend mit diesem Problem beschäftigt und haben zuerst die Bildung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Basen und ihre thermische Zersetzung zu flüssigen Verbindungen wie Methylalkohol, Aceton usw. studiert¹⁾, ein Prozeß, der seit 50 Jahren wiederholt das Interesse der Chemiker erweckt hat. Wir sind dann dazu übergegangen zu versuchen, Bildung und Zersetzung der Formiate in einem Prozeß zu vereinigen und haben zahlreiche Kontakte, die zur vorübergehenden Formiat-Bildung mit den verschiedensten durch Kohlenoxyd unter Druck in Formiat umwandelbaren Basen und Salzen ausgestattet waren, geprüft. Die Verwendung von auf Trägern ausgebreiteten Basen, wie Lithiumcarbonat auf Bimsstein, Calciumoxyd usw., ergaben beim Überleiten von feuchtem Kohlenoxyd unter Druck bei 400° keine Bildung flüssiger organischer Reduktions- oder Kondensationsprodukte. Erst als wir das Alkali auf Metalle wie Eisenspäne aufbrachten, erfolgte die Bildung von wäßrigen und öligen Flüssigkeiten, die also als Reduktionsprodukte des Kohlenoxyds zu betrachten sind. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, wenn wir statt Kohlenoxyd + Wasserdampf Wassergas anwendeten.

Über die Möglichkeit, Kohlenoxyd mit Hilfe eines Kontaktprozesses zu flüssigen organischen Verbindungen zu reduzieren, liegen nicht in der wissenschaftlichen, wohl aber in der Patent-Literatur bereits einige Angaben vor. So findet man in Fried-

³³⁾ Abh. Kohle 5, 230 [1920].

¹⁾ Abh. Kohle 6, 330, 355, 366 [1921].