

206. Walter Fuchs: Über thermische Spaltungen des Fichten-Lignins, II.: Dampf-Behandlung von techn. Willstätter-Lignin¹⁾.

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Durch Erhitzen von Willstätter-Lignin mit Silberpulver auf 280–300° wird, wie gezeigt worden ist¹⁾, eine thermische Spaltung erreicht, welche eine erhebliche Anzahl von Destillationsprodukten liefert. Diese Produkte gestatteten jedoch eine Zusammenfassung in vielleicht nicht mehr als drei Gruppen, wobei jede dieser Gruppen auf einen bestimmten Stammkomplex im Ausgangsmaterial zurückgeführt wurde. So lassen sich Brenzcatechin, Guajacol, Eugenol u. a. m. auf einen Eugenol-Komplex, 5-Oxymethyl-furfurol und organische Säuren auf einen Zucker-Komplex zurückführen, während schließlich der Kohlenwasserstoff Melen, sowie einige weitere Substanzen vielleicht auch einen besonderen gemeinsamen Ursprung im Lignin-Molekül besitzen. Die Ausbeuten, in welchen jeder einzelne Stoff und auch sie alle zusammen erhalten wurden, waren jedoch schlecht. Auch war es offenbar ein Mangel der Untersuchung, daß eine genaue Versuchsbilanz nicht aufzustellen war. Das Bild, das die erste Untersuchung bot, war trotzdem für die Weiterführung der Arbeit von erheblicher Bedeutung; und in der vorliegenden Abhandlung wird mit der Behebung der bezeichneten Mängel begonnen.

Die Methode der Silber-Destillation wurde zugunsten einer Behandlung des Materials mit überhitztem Wasserdampf bei 280–300° verlassen. Der Dampf-Überhitzer von H. Tropsch²⁾ hat hierbei die wertvollsten Dienste geleistet. Wenn man Lignin ausdampft, so erhält man gasförmige Destillationsprodukte, ein wäßriges Destillat, eine gegenüber der Silber-Destillation sehr verminderte Teer-Ausbeute, sowie einen Rückstand, der gewichtsmäßig rund $\frac{2}{3}$ vom Ausgangsmaterial ausmacht.

Der Teer enthält im wesentlichen offenbar dieselben Bestandteile wie bei der Silber-Destillation; also aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtige Substanz, aus saurer Lösung mit Wasserdampf flüchtige, flüssige Phenole, im Rückstand Melen, sowie eine benzoizierbare amorphe Substanz von Phenol-Charakter. Insbesondere der Melen-Nachweis wurde mit Hilfe des Vergleichspräparates von Pictet sicher geführt.

Das wäßrige Destillat enthielt Brenzcatechin in einer Menge, die auf etwa 2.5–3% geschätzt werden konnte. Der wichtigste Befund war jedoch, die gewaltige Steigerung der Ausbeute an Oxymethyl-furfurol, dessen Menge gegenüber der Silber-Destillation beinahe verzehnfacht erscheint. Die colorimetrische Bestimmung ergab rund 7, die gravimetrische als braunes, in Alkohol völlig lösliches Phloroglucid über 9% dieser Verbindung. Diese Differenz ist so zu erklären, daß neben dem Oxymethyl-furfurol verwandte Stoffe da sein müssen, welche zwar nicht die Farbenreaktionen, wohl aber die Fällungsreaktionen des 5-Oxymethyl-furfurols geben³⁾.

¹⁾ I. Mitteilung: B. **60**, 957 [1927]. ²⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 256 [1924].

³⁾ Hexale scheinen, wie ich mich an einem von Hrn. Dr. Herbert Schotte in selbstloser Weise zur Verfügung gestellten Präparat von Glykal überzeugen konnte, die angegebene Eigentümlichkeit zu besitzen. Übrigens kennen wir nur eines von den möglichen Oxymethyl-furfurolen.

Auch über die bei der Destillation entweichenden Gase sowie über den Destillationsrückstand lassen sich einige vorläufige Mitteilungen machen. In den Gasen ist allem Anschein nach ein ungesättigter, leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff, der mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure liefert, enthalten. Der tiefdunkle Rückstand der Dampf-Behandlung läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in einer vorläufig noch wenig befriedigenden Weise angreifen. Auch gelingt die Silber-Destillation dieses Rückstandes nicht mehr gut. Dagegen läßt er sich durch Aceton extrahieren, wobei etwa 10% Substanz in Lösung gehen, die noch untersucht werden sollen.

Die Zusammensetzung des Rückstandes der Dämpfung weicht übrigens mit 66.6% C und 5.9% H nicht sehr von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterial ab, welche 63.5% C und 5.5% H beträgt. Wenn man nun bedenkt, daß das der Menge nach am meisten hervortretende Destillationsprodukt das Oxymethyl-furfurol ist, so ergibt sich aus einer einfachen Überschlagsrechnung, daß es gleichwohl keine Hexose sein kann, welche das Furfurol-Derivat liefert. In letzterem Falle müßte nämlich der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes viel größer sein, als er tatsächlich gefunden wurde. Für den Fall jedoch, daß man einen Hexal-Komplex als Quelle des Oxymethyl-furfurols annimmt, ergibt sich bei der Kohlenstoff-Bilanz ein völlig brauchbarer Wert.

Beschreibung der Versuche.

Rohmaterial und Destillation: Das Rohmaterial ist dasselbe wie in der I. Abhandlung. Ebenso auch die Apparatur, diese jedoch mit folgenden Abänderungen: Statt des Eisenrohres benutzt man ein Porzellanrohr, statt der Kohlensäure nimmt man Wasserdampf und erhitzt ihn mittels des Dampf-Überhitzers von H. Tropsch in der Weise, daß in dem später gleichfalls angeheizten Porzellanrohr die Temperatur 280–300° beträgt. Die Operation dauert ungefähr 1 Stde. Man arbeitet jedesmal 4–5 g Substanz auf, wobei man etwa 150–180 ccm Dampf kondensiert.

Die entweichenden Gase: Sie färben Kalilauge allmählich gelb. Von Schwefelsäure werden sie völlig absorbiert. Arbeitet man die Schwefelsäure hernach mit kohlen-saurem Barium in üblicher Weise auf, so hinterbleiben geringe Mengen des Bariumsalzes einer organischen Sulfonsäure.

Das wäßrige Destillat: Die Destillate von 12.5 g trocknen Lignins mit 6.5% Aschenrückstand wurden gemeinsam auf 500 ccm aufgefüllt und weiter behandelt.

Zum Nachweis des Brenzcatechins kann man die ursprüngliche Lösung nicht benutzen. Bei der angewendeten colorimetrischen Bestimmung wird nämlich die grüne Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in rot verwandelt und diese Färbung sodann mit der einer Stammlösung bekannten Gehaltes verglichen. Man erhält jedoch mit dem unmittelbar verwendeten Destillat nur olivbraune Färbungen. Auch die bei der vorigen Abhandlung brauchbar befundene Vorbehandlung mit Tierkohle führt nicht zum Ziele, da hierbei auch Brenzcatechin zum großen Teile verschwindet. Es wurde daher wie folgt verfahren: 50 ccm Destillat wurden mit 10 ccm Natriumbisulfid-Lösung versetzt, 12 Stdn. stehen gelassen und sodann 5–6-mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung wird der Rückstand in Wasser gelöst und colorimetriert. Auch diese Lösung gestattet keine ganz tadellose Bestimmung, vielmehr trübt sie sich bei der Reaktion und weist auch einen etwas braunerem Ton auf als die Vergleichslösung. Immerhin ist die Intensität recht gut, auf 2.5–3% Brenzcatechin, schätzbar.

Die Menge der Säuren, ermittelt durch Titration und berechnet als Essigsäure, beträgt wie bei der Silber-Destillation etwa 1% vom Ausgangsmaterial.

Zum Nachweis des Oxymethyl-furfurols wurde, wie bereits beschrieben, verfahren; ebenso zur quantitativen Bestimmung nach der colorimetrischen Methode. Hierbei wurden bei mehreren Versuchen übereinstimmend 7.0% Oxymethyl-furfurol gefunden. Weiter wurden 25 ccm Stammlösung mit überschüssiger salzsaurer Phloroglucin-Lösung gefällt, das ausgefallene braune Phloroglucid über Nacht stehen gelassen, filtriert und gewogen. Es resultierten 93.5 mg Phloroglucid, entsprechend 9.2% Oxymethyl-furfurol⁴⁾. Das braune Phloroglucid ist in Alkohol völlig löslich.

Die ursprüngliche, hellgrüne Destillationsflüssigkeit wird beim Versetzen mit Bicarbonat tief dunkel und scheidet huminsäure-ähnliche Stoffe ab. Beim Versetzen mit Salzsäure fallen allmählich nach vorhergehender Grünfärbung dunkle Flocken aus. Auch beim Versetzen mit Salzsäure und Resorcin trübt sich die Flüssigkeit und setzt über Nacht einen hellbraunen Niederschlag ab.

Der Rückstand: 0.2011 g Substanz: 0.4578 g CO₂, 0.0993 g H₂O, 0.0137 g Asche. (In der aschen-freien Substanz: 66.3% C, 5.9% H.) Die Menge des Rückstandes betrug 2.5–3.3 g pro Versuch. Erwärmt man die tiefdunkle Substanz mit Alkali und Kaliumpermanganat in einer geräumigen Schale, saugt ab und zersetzt den Braunstein-Schlamm mit verd. Schwefelsäure, so erweist sich die Hauptmenge als ungelöst. Jedoch enthielt das alkalische Filtrat wasser-lösliche organische Säuren, darunter Oxalsäure, sowie wasser-unlösliche Säuren von Huminsäure-Charakter.

Bei der Silber-Destillation liefert der Rückstand nur Spuren flüchtiger Produkte: Oxymethyl-furfurol, Spuren melen-haltigen Teeres, sowie Spuren einer kristallisierten Substanz, vielleicht Vanillinsäure.

Durch Aceton werden 10% vom Gewicht des Rückstandes herausgelöst. Diese hinterbleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als sirupdicke Masse, die in Essigsäure-anhydrid unter Bildung amorpher, acetylierter Substanzen löslich ist.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule.

207. G. Pyl:

Über den Mechanismus der Biphenyl-Bildung aus Benzol.

(Eingegangen am 5. April 1927.)

Bei seinen Arbeiten über das intermediäre Auftreten von Radikalen bei chemischen Reaktionen weist Wieland¹⁾ darauf hin, daß selbst in einem so einfachen Fall wie der Biphenyl-Bildung aus Benzol auf pyrogenem Wege nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob das Biphenyl durch Ab-sättigung von Phenylradikalen entsteht, oder ob sich primär ein Dihydrobiphenyl bildet, das unter Abspaltung von Wasserstoff den neuen Kohlenwasserstoff liefert. In einem anderen Fall, bei der thermischen Zersetzung des Phenylazo-triphenyl-methans²⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß

⁴⁾ vergl. E. Troje, Dissertat., S. 33, Halle [1926].

¹⁾ B. 48, 1899 [1915].

²⁾ B. 55, 1816 [1912].