

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 171—313 — 5. Februar.

23. Karl Freudenberg, Willy Lautsch, Gertrud Piazzolo und Annemarie Scheffer: Die Druckhydrierung des Lignins und der ligninhaltigen Ablaugen der Fichte*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide. Chem. Institut d. Universität, Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. November 1940.)

Lange Zeit war die Kalischmelze das einzige Mittel, um das Lignin zu einem einfachen Spaltstück, der Protocatechusäure, abzubauen. Die Ausbeute beträgt jedoch nur etwa 10% des Lignins¹⁾. Durch kombinierte Kochung mit starken Alkalien, Methylierung und Oxydation wurde später die Ausbeute an Spaltstücken, vor allem Veratrumsäure und Isohemipinsäure, erhöht (30—36%)²⁾. Ein besseres Ergebnis wurde durch die unmittelbare Oxydation des Lignins mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali erhalten³⁾. Die erzielte Ausbeute von 27% Vanillin ist wegen des geringeren Molekulargewichts des Vanillins höher zu bewerten als die der genannten Säuren. Dazu kommen noch einige Prozente Vanillinsäure und ähnlicher Verwandter des Vanillins.

Über den Abbau durch Hydrierung liegt nur eine ausführlichere Veröffentlichung von E. E. Harris, J. D'Janni und H. Adkins vor⁴⁾. Sie haben Espenholz mit Methanol und Salzsäure behandelt, wobei bekanntlich ein Teil des Lignins als sogenanntes Methanol-Lignin gelöst wird. Diesen Teil haben sie in Dioxan unter Druck bei 260° mit Kupfer-Chrom-Bariumoxyd hydriert. Dabei entstanden Mono- und Dioxy-propyl-cyclohexane nebst entsprechenden Produkten von höherem Molekulargewicht. Die Ausbeute in bezug auf das gesamte Lignin ist schwer zu beurteilen, weil nur eine Fraktion des Lignins hydriert wurde.

H. P. Godard, J. L. McCarthy und H. Hibbert⁵⁾ hydrieren statt des Methanol-Lignins das Holz selbst in Dioxan in Anwesenheit von Kupfer-Chromoxyd-Katalysator bei 260°. Sie erhalten dieselben Produkte in einer Ausbeute, bezogen auf den Ligninanteil des Holzes, von 60—70% bei Ahorn- und 35—40% bei Fichtenholz.

J. Hachihama, S. Zyodai und M. Umezu⁶⁾ hydrieren Salzsäurelignin Fichte mit Nickel in organischen Lösungsmitteln, vor allem in Dioxan

*) 42. Mitteil. über Lignin.

1) K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson, A. **518**, 62 [1935].

2) K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger u. A. Sobek, B. **71**, 1810 [1938]; K. Freudenberg u. F. Klink, B. **73**, 1369 [1940].

3) K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. **73**, 167 [1940].

4) Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1467 [1938]; vergl. E. E. Harris u. H. Adkins, Paper Trade Journ. **107**, 38 [1938] (C. **1939** I, 1369); E. C. Sherrard u. E. E. Harris, Amer. Pat. 2146655 (C. **1939** II, 1608). 5) Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 988 [1940].

6) Journ. Soc. chem. Ind. Japan **43**, 127 B [1940].

bei 260—270° und erhalten an definierten Produkten hauptsächlich Dihydroeugenol neben Protocatechusäure, Brenzcatechin und *p*-Oxybenzoesäure. Die Ausbeute an diesen einzelnen Spaltstücken ist nicht angegeben.

Die Ergebnisse von Harris, D'Janni und Adkins sowie von Godard, McCarthy und Hibbert sind so zu verstehen, daß im wesentlichen nur Ätherbindungen gesprengt werden, das Kohlenstoffgerüst aber erhalten bleibt. Gleichzeitig tritt Kernhydrierung und Eliminierung einzelner Hydroxyle ein. Die japanischen Autoren scheinen mit einem weniger wirksamen Katalysator (Nickel) zu arbeiten, der vor der Hydrierung der Kerne Halt macht.

Wir bemerken hierzu, daß in unserem Laboratorium ein Verfahren entwickelt worden ist⁷⁾, durch das Lignin ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Katalysatoren im Wasserstoffstrom verschwelt wird. Hierbei entstehen reichliche Mengen von einfachen und komplizierten Phenolen neben wenig Neutralstoffen. Hierüber wird später berichtet.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Hydrierung des Fichtensignins in Gegenwart von wäßrigem Alkali. Als Anfangsdruck haben wir 80—140 Atm. Wasserstoff gewählt. Hierbei haben wir zwei Temperaturbereiche, bei etwa 250° und bei etwa 340°, untersucht und gefunden, daß bei der letzteren Temperatur auch schwefelhaltige Stoffe (Ablaugen) mit gutem Erfolg hydriert werden können.

In beiden Fällen war es unser Bestreben, wenigstens einen Teil der vom Phenylpropan abgeleiteten Lignineinheiten in der Seitenkette zu kracken, um auch Benzol-, Toluol- und Äthylbenzol-Derivate oder ihre Kernhydrierungsprodukte zu erhalten. Das Ergebnis hängt vom Zusammenwirken des wäßrigen Alkalis und des von Katalysatoren verschiedenen Wirkungsgrades aktivierten Wasserstoffs ab.

Der günstigste Fall wäre, wenn es gelänge, die Benzolkerne (Phenole) von ihren Seitenketten und ihren Ätherbindungen zu trennen, so daß Phenole oder ihre Hydrierungsprodukte entstünden, die nicht durch Kohlenstoff substituiert wären oder nur Methyl- oder Äthyl-Gruppen trügen. Wir glauben, daß im wesentlichen 3 Reaktionen konkurrieren:

- 1) eine ziemlich wahllose Zersetzung durch das heiße Alkali,
- 2) eine bevorzugte Krackung der Seitenketten, bewirkt durch Wasserstoff in Gegenwart des Alkalis, und zwar vornehmlich solange die Benzolkerne noch nicht hydriert sind,
- 3) eine wahllose Hydrierung der teils durch Ätherbindungen, teils durch Kondensation vereinigten Phenylpropan-Einheiten. Die Ätherbindungen werden zwar gesprengt, die Kerne jedoch hydriert, bevor eine bevorzugte Krackung der Seitenketten stattfindet.

Der letztgenannte Fall tritt ein, wenn im Bereich von 250° ein sehr wirksamer Katalysator, wie Raney-Nickel in Gegenwart von sehr verdünntem Alkali, verwendet wird. Das Ergebnis sind Alkohole der Cyclohexylpropan-Reihe sowie höher molekulare Produkte entsprechender Zusammensetzung. Eine solche Hydrierung des Lignins (Raney-Nickel, 225—250°, 1-proz. wäßriges Alkali) beschreiben neuerdings E. E. Harris, J. Saeman und E. C. Sherrard in einer kurzen Mitteilung⁸⁾. Sie erhielten die genannten

⁷⁾ Mit Karl Adam, unveröffentlicht.

⁸⁾ Ind. engin. Chem., ind. Edit. **32**, 440 [1940].

Alkohole nebst dem Cyclohexylpropan selbst. Ausbeuten werden nicht angegeben.

Unser Augenmerk war hauptsächlich auf den zweiten Fall gerichtet. Es ist bekannt, daß Alkali die Hydrierungsgeschwindigkeit herabsetzt. Wir haben deshalb Konzentrationen bis zu 5% angewendet. Bei 260° und nicht allzu wirksamen Katalysatoren entstehen aus Lignin fast ausschließlich Phenolanteile (45—50%), von denen bis 15%, auf das Lignin bezogen, monocyclisch sind (Guajacol, Kreosol, Brenzcatechin und ähnliche). Daneben treten in geringer Menge kernhydrierte Abbauprodukte des Lignins auf.

Werden unter sonst gleichen Bedingungen hochwirksame Katalysatoren wie Raney-Nickel oder Nickelkatalysator nach Rupe⁹⁾ verwendet, so entstehen fast ausschließlich kernhydrierte Produkte (36—40%). Darunter befinden sich etwa 15% monocyclische Cyclohexanole, auf das Lignin bezogen. Solche Bedingungen, aber mit schwächerem Alkali, haben Harris, Saeman und Sherrard gewählt.

Bei 340° erhält man, neben wenig Phenolkörpern (13—15%), gleichfalls vorwiegend kernhydrierte Produkte, und zwar außer substituierten Cyclohexanolen auch erhebliche Mengen Cyclopentanoole, die unter diesen Bedingungen durch Ringverengung entstehen; es ist dabei von untergeordneter Bedeutung, ob wirksame oder weniger wirksame Katalysatoren verwendet werden oder ob man überhaupt keinen Katalysator zusetzt. An Neutralkörpern werden 40% des angewendeten Lignins erhalten. Die Ausbeute an destillierbaren Produkten beträgt etwa 27%, darunter 20%, auf das Lignin berechnet, an monocyclischen Alkoholen. Zusammen werden 53—55% des Lignins an phenolischen und neutralen Reaktionsprodukten gefaßt.

Schwefelhaltige Lignin-Derivate (Sulfitablauge oder Schwarzlauge) lassen sich am besten bei 340° hydrieren, und zwar mit oder ohne Katalysatoren. Die Produkte sind dieselben wie die zuletzt geschilderten, auch die Ausbeute ist entsprechend. Der Ligninanteil dieser Ablaugen wird hierbei nahezu vollständig unlöslich in wäßrigem Alkali; die wäßrige Schicht ist hell, wenn sie nicht längere Zeit mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommt. Sie enthält viel Natriumsulfid. Beim Öffnen der Gefäße entweichen übelriechende Gase; die Destillate sind jedoch wie die wäßrige Schicht frei vom Geruch nach organischen Schwefelverbindungen.

Wenn Guajacol, Kreosol (CH_3 : 1, OCH_3 : 3, OH : 4) oder Isoeugenol bei 260° in alkalischer Lösung mit aktiven Nickelkatalysatoren hydriert werden, so wird die Methoxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt und der Kern hydriert. Es entstehen demnach Cyclohexanol, Methyl- und Propylcyclohexanol-(4).

Unserem Versuchs-Material entnehmen wir folgende Beispiele¹⁰⁾:

“ Druckhydrierung bei 260° von Salzsäure- oder Cuproxam-Lignin unter Anwendung

- a) eines Kupfer-Nickel-Tonerde-Katalysators. Ergebnis: Vorwiegend phenolische Produkte, und zwar Guajacol und Brenzcatechin nebst ihren Homologen,
- b) eines auf dem Lignin als Hydroxyd oder Carbonat ausgefallten Nickel-Katalysators. Ergebnis: Vorwiegend phenolische Produkte wie a),
- c) eines Nickel-Tonerde-Katalysators nach H. Rupe. Ergebnis: Vorwiegend Cyclohexanole.

⁹⁾ Helv. chim. Acta 1, 453 [1918].

¹⁰⁾ Eine ausführliche Veröffentlichung der Versuche ist von W. Lautsch beabsichtigt.

2) Druckhydrierung bei 350°

- a) von Lignin und ligninsulfonsaurem Natrium ohne Zusatz eines Katalysators,
- b) von Sulfitablauge ohne Zusatz eines Katalysators,
- c) von Natronzellstoffablauge der Kiefer mit Raney-Nickel-Katalysator.

Ergebnis a—c: Vorwiegend Cyclopentanole und Cyclohexanole.

3) Druckhydrierung von Modellsubstanzen.

Beschreibung der Versuche.**1a) Druckhydrierung bei 260° von Salzsäure- oder Cuproxam-Lignin unter Anwendung eines Kupfer-Nickel-Tonerde-Katalysators.**

Der verwendete Katalysator (Cu:Ni = 10:1, durch Fällen der Hydroxyde auf fein gemahlenem Ton und Trocknen bei 140° bereitet) wird bei 250° reduziert.

10 g Salzsäure-Lignin (9.6 g trocken) werden in 250 ccm 3-proz. Natronlauge unter Aufpressen von 80 atü Wasserstoff 9 Stdn. bei 250—265° im Schüttelautoklaven¹¹⁾ (775 ccm) hydriert. Der sich bei dieser Temperatur anfänglich einstellende Druck beträgt 185—190 atü. Nach dem Erkalten wird ein Druckverlust von 3 atü beobachtet, von obiger Substanzmenge werden demnach 1.55 l Wasserstoff aufgenommen, entsprechend 1.3 Mol. H₂ auf die Lignineinheit (180 g). Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Man erhält 4.3 g ätherlösliche Substanzen, entsprechend 44.7% des angewendeten Lignins. Von diesen sind 2.32 g im Vak. bzw. Hochvakuum (bis 180°, 0.05 mm) destillierbar, entsprechend 24.6% des Lignins.

Zwecks Zerlegung des Stoffgemisches in Körper vom Typus des Brenzcatechins, Guajacols und Cyclohexanols wird eine ätherische Lösung der destillierbaren Anteile von mehreren Ansätzen mehrmals mit 5-proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Im Äther verbleiben die Neutralbestandteile, nach Neutralwaschen und Trocknen wird der Äther verdampft. Die alkalischen Auszüge werden nun angesäuert (Kongopapier), mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt und ausgeäthert. Die so gewonnene ätherische Lösung der Phenole wird eingengt und mit gesättigter Bleiacetalösung ausgeschüttelt, wobei die Hauptmengen des Brenzcatechins und seiner Homologen als unlösliche Bleisalze ausfallen. Man saugt den Inhalt des Scheidetrichters durch eine Nutsche, wäscht die abfiltrierten Bleisalze mit Äther, trennt die ätherische Schicht des Filtrats ab, engt diese auf ihr ursprüngliches Volumen ein und entzieht ihr durch Ausschütteln mit verd. Bicarbonatlösung die bei der Bildung der Bleisalze entstandene, zum Teil in den Äther übergegangene Essigsäure. Die ätherische Lösung wird dann mit Wasser gewaschen und erneut mit gesättigter Bleiacetalösung ausgeschüttelt. Wenn die Trennung in Guajacyl- und Brenzcatechinkörper quantitativ gelingen soll, ist die Behandlung mit Bleiacetat etwa 4-mal zu wiederholen. Die ätherische Lösung wird zum Schluß mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet

¹¹⁾ Für diese und die unter 1b besprochene Druckhydrierung zu phenolischen Abbauprodukten hat sich die von H. Adkins in seinem Buch „Reaction of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium-Oxide and Nickel-Catalysts“, Madison, Wisc., S. 35, angegebene Autoklavenkonstruktion als besonders geeignet erwiesen. Andere handelsübliche Konstruktionen geben unter Umständen weniger günstige Resultate.

und eingeengt. Sie enthält die Körper vom Guajacyl-Typus. Die Bleisalze werden unter Äther mit 2-n. Schwefelsäure verrieben, die wäßrige Schicht wird abgetrennt und mehrfach ausgeäthert. Die Ätherlösungen werden vereint, mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und verdampft. Der Rückstand enthält nur die Körper vom Brenzcatechintypus, das Brenzcatechin selbst krystallisiert nach kurzem Stehenlassen größtenteils aus. Das Verhältnis von Guajacylkörpern zu Brenzcatechinkörpern zu Neutralkörpern ist bei Anwendung des Kupfer-Nickel-Tonerde-Katalysators etwa 1:2:1, die höheren Phenolfractionen gehen bei der Trennung durch Ausflockung teilweise verloren, so daß die Verluste etwa 30% betragen.

Die Guajacylkörper wurden einer Fraktionierung bei normalem Druck unterworfen:

Fraktion	1	2	3	4	5
Sdp.	215—221°	221—228°	228—234°	259—270°	280—285°

Die Fraktionen 1—3 gaben gut krystallisierte Dinitrobenzoate, Fraktion 1 und 2 lieferten ein solches vom Schmp. 137°, welches bei der Mischprobe mit Guajacol-dinitrobenzoat¹²⁾ vom Schmp. 141° keine Schmelzpunktserniedrigung gab (139°). Die Fraktion 3 gab ein Dinitrobenzoat vom Schmp. 118°, bei der Mischprobe mit Äthylguajacol-dinitrobenzoat [1-Äthyl-3-methoxy-4-oxybenzol]-dinitrobenzoat, (bereitet aus Acetovanillon¹³⁾ durch Reduktion nach Wolff-Kishner bei 175°) vom Schmp. 121° entstand keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{16}H_{11}O_7N_2$ (346.29). Ber. C 55.49, H 4.08, N 8.09, OCH_3 8.96.

Gef. „ 55.77, „ 4.19, „ 8.02, „ 8.96.

Die Brenzcatechinfraction wurde von auskrystallisiertem Brenzcatechin durch Abpressen befreit und dieses aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 104°. Das durch Abpressen gewonnene Öl wurde bei normalem Druck destilliert.

Fraktion	1	2	3	4
Sdp.	254—261°	261—264°	264—270°	270—272°

Die Fraktionen 1—3 gaben gut krystallisierte Bis-dinitrobenzoate, nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol schmolzen sie zwischen 146 und 150° und gaben untereinander keine Erniedrigungen bei der Mischprobe. Die Identifizierung steht noch aus.

1b) Druckhydrierung bei 260° von Salzsäure- oder Cuproxam-Lignin, unter Anwendung eines auf dem Lignin als Hydroxyd oder Carbonat ausgefällten Nickel-Katalysators.

10 g Salzsäure- oder Cuproxam-Lignin (9.5 g trocken) werden in eine wäßrige Lösung von 30 g Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in etwa 100 ccm Wasser eingerührt. In die zum Sieden erhitzte Mischung wird langsam eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat eingetropft. Wenn alles Nickel gefällt ist, wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Den Rückstand überführt man in einen Schüttelautoklaven¹¹⁾ (775 ccm Inhalt) mit 250 ccm Wasser, versetzt mit 7.5 g Natriumhydroxyd (wird das Nickel als Carbonat gefällt, so werden 10 g Natriumhydroxyd angewendet), preßt 80 atü Wasserstoff auf und erhitzt 9 Stdn. auf 250—265°. Der bei dieser Tem-

¹²⁾ M. Phillips u. G. L. Keenan, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1924 [1931]. Unter Dinitrobenzoesäure wird hier und im folgenden 3.5-Dinitrobenzoesäure verstanden.

¹³⁾ Dieses dargestellt nach T. Reichstein, Helv. chim. Acta **10**, 392 [1927].

peratur sich einstellende Druck beträgt etwa 190 atü. Nach dem Erkalten ist eine Druckabnahme von 3 atü eingetreten, von der Substanz werden demnach 0.3 l Wasserstoff (unter Berücksichtigung der zur Reduktion des Nickeloxys benötigten Wasserstoffmenge) aufgenommen, entsprechend 0.8 Mol. H_2 je Einheit (180 g). Vom Katalysator wird abfiltriert und die alkalische Reaktionslösung mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben verbleiben 4.76 g = 50% des angewendeten Lignins eines zähen Öls, von welchem 1.7 g oder 18% des angewendeten Lignins im Vak. und Hochvakuum (bis 180°, 0.05 mm) destillierbar sind. Es handelt sich fast nur um Phenole.

Mehrere solcher Ansätze wurden vereinigt, und wie im Beispiel a) angegeben, über die Bleisalze getrennt. Die so gewonnenen Brenzcatechin- und Guajacyl-Körper wurden im Vak. von 10 mm fraktioniert destilliert. So wurden folgende Fraktionen erhalten:

Stoffe vom Brenzcatechin-Typus		Stoffe vom Guajacyl-Typus	
Bad-Temperatur ° C	Fraktion Nr.	Bad-Temperatur ° C	Fraktion Nr.
105—125	1	85	1
145	2	100	2
155	3	120	3
175	4	145	4
		175	5

Die Fraktion 1 der Brenzcatechinreihe war reines Brenzcatechin selbst, die Fraktionen 2 und 3 gaben krystallisierte Bis-dinitrobenzoate. Das Bis-dinitrobenzoat der Fraktion 2 schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 146° und zeigte folgende Analysendaten:

Methyl-propyl-brenzcatechin-bis-dinitrobenzoat (?).

$C_{24}H_{18}O_{12}N_4$ (554.42). Ber. C 51.99, H 3.27, N 10.11. Gef. C 51.97, H 2.90, N 10.11.

Bis-dinitrobenzoat der Fraktion 3 vom Schmp. 166° gab bei den Mischproben mit Äthylbrenzcatechin-bis-dinitrobenzoat vom Schmp. 163° Erniedrigung auf 150°, mit Homobrenzcatechin-bis-dinitrobenzoat vom Schmp. 171.5° Erniedrigung auf 130°. Die Analysendaten sind folgende:

Äthyl-propyl-brenzcatechin-bis-dinitrobenzoat (?).

$C_{25}H_{20}O_{12}N_4$ (568.44). Ber. C 52.82, H 3.55, N 9.86. Gef. C 52.78, H 3.18, N 9.43.

Vielleicht liegen in beiden Fällen Tetrahydronaphthodiele vor.

Die Fraktionen der Guajacylgruppe gaben ebenfalls krystallisierte Dinitrobenzoate. Dinitrobenzoat der Fraktion 1 vom Schmp. 135.5° und Dinitrobenzoat Fraktion 2 vom Schmp. 140° gaben beide mit Guajacoldinitrobenzoat vom Schmp. 141° keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus Fraktion 2 gelang es außerdem, durch Umsetzung mit 3.5-Dinitro-4-methyl-benzazid¹⁴⁾ ein krystallisiertes Urethan vom Schmp. 125—126° zu gewinnen. Mit reinem Kreosolurethan vom Schmp. 127—128° gab es bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei der Bromierung entstand aus den Fraktionen 1 und 2 Tribromguajacol vom Schmp. 117—118°; mit reinem Tribromguajacol vom Schmp. 119° entstand beim Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung. Das Dinitrobenzoat der Fraktion 3 schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 158° und konnte noch nicht identifiziert werden.

¹⁴⁾ P. P. T. Sah, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 582 [1939].

1c) Druckhydrierung von Salzsäure-Lignin bei 260° mit Nickel-Tonerde-Katalysator nach H. Rupe⁹⁾.

30 g Salzsäure-Lignin (27.9 g trocken) werden in 250 ccm Wasser und 10 g NaOH mit 10 g eines bei 370° reduzierten Nickel-Tonerde-Katalysators nach Rupe im Schüttelautoklaven (Inhalt 775 ccm) unter Aufpressen von 100 atü Wasserstoff 20 Stdn. bei 260° hydriert. Nach dem Erkalten wird ein Druckverlust von 33 atü beobachtet; es werden demnach 16.2 l Wasserstoff von der Substanz aufgenommen oder 4.7 Mol. H₂ je Lignineinheit (180 g). Theoretisch sollten 5—6 Mol. H₂ je Einheit (180 g) verbraucht werden.

Die alkalische Reaktionslösung wird mit Äther ausgeschüttelt, dieser über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Man erhält so 10—11 g Neutralbestandteile, entsprechend 36—39.4% des angewendeten Lignins. Der in der alkalischen Lösung noch enthaltene Phenolanteil ist gering, er kann durch Ansäuern der Lösung, Abstumpfen mit Bicarbonat und Extraktion mit Äther gewonnen werden. Menge 0.70 g.

Die aus mehreren solcher Ansätze gewonnenen Neutralbestandteile wurden vereinigt und die niedersiedenden Anteile im Hochvakuum mittels einer Widmer-Spirale fraktioniert destilliert, die höheren im gewöhnlichen Fraktionier-Kolben.

Fraktion Nr.	Sdp.	Druck mm	Bemerkung
1	26— 41	0.025	Widmer-Spirale
2	41— 58	0.025	"
3	58— 60	0.025	"
4	90—110	0.005	Fraktionier-Kolben
5	115—147	0.005	"

Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden nochmals in der Widmer-Spirale fraktioniert, wobei die Fraktionen 1', 2' und 3' gewonnen wurden.

Aus Fraktion Nr.	Sdp.	Druck mm	Neue Fraktion Nr.
1	30—32	0.01	
	34—36	0.01	1'
	36—40	0.01	2'
2	30—48	0.025	
	51—58	0.025	3'

Aus den Fraktionen 1' und 2' wurden durch Destillation bei normalem Druck im Mikrokölbchen¹⁵⁾ die konstant siedenden Fraktionen abgetrennt, Vor- und Nachlauf wurden verworfen:

Aus Fraktion Nr.	Sdp.	Neue Fraktion Nr.	Analyse
1'	169—170	I	
	179—180	II	C ₇ H ₁₄ O (114.18) Ber. C 73.63, H 12.36. Gef. „ 73.52, „ 12.52.
2'	190—191	III	
	195—196	IV	

¹⁵⁾ Die dabei abgelesenen Temperaturen liegen etwas zu hoch.

Von den Fraktionen I—IV wurden Dinitrobenzoate bereitet, die folgende Schmelzpunkte zeigten:

Fraktion I, Dinitrobenzoat 116°, Fraktion II, Dinitrobenzoat 131°, Fraktion III, Dinitrobenzoat 131°, Fraktion IV, Dinitrobenzoat 131—132°.

Die Dinitrobenzoate II—IV gaben untereinander keine Schmelzpunktsniedrigung bei der Mischprobe.

Dinitrobenzoat von II.

$C_{14}H_{16}O_6N_2$ (308.28). Ber. C 54.54, H 5.23, N 9.09. Gef. C 54.34, H 5.48, N 9.03.

Die Mischschmelzpunkte mit 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-dinitrobenzoat vom Schmp. 136°, welches aus Kreosol (Methylguajakol) durch Druckhydrierung im alkalischen Mittel bereitet wurde (s. Modellsubstanzen) lagen bei 131—132°.

2a) Druckhydrierung von Salzsäure-Lignin und ligninsulfonsaurem Natrium bei 345 bis 355° ohne Zusatz eines Katalysators.

1000 ccm einer wäßr. Lösung von 142 g ligninsulfonsaurem Natrium (enthaltend 118.5 g Lignin) oder 118 g Salzsäure-Lignin (trocken), suspendiert in 1000 ccm Wasser, werden nach Zusatz von 60 g Natriumhydroxyd, unter Aufpressen von 140 atü Wasserstoff bei 345 bis 355° im Schüttelautoklaven (Inhalt 2095 ccm) hydriert¹⁶⁾. Anheizzeit etwa 1½ Stdn., Reaktionsdauer bei 345° 9—12 Stunden. Der sich bei dieser Temperatur anfänglich einstellende Druck beträgt etwa 445 atü. Nach Erkalten wird ein Druckabfall von 31 atü beobachtet, das sind 2.3 Mol. H_2 je Lignineinheit (180 g). Von den angewendeten 60 g Natriumhydroxyd wurden im Falle des ligninsulfonsauren Natriums 39 g neutralisiert.

Die aufgehellte alkalische Lösung wird nun mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die zum Teil an der Autoklavenwand haftenden neutralen Reaktionsprodukte werden ebenfalls durch Schütteln mit Äther abgelöst. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden dann mehrmals mit starker Natronlauge durchgeschüttelt, um Phenole zu entfernen. Die alkalische, von Neutralbestandteilen befreite wäßrige Lösung enthält noch phenolische Bestandteile neben geringen Mengen ein- und zweibasischer Säuren. Behufs Gewinnung der phenolischen Anteile wird die alkalische Lösung angesäuert (Kongopapier), wobei große Mengen Schwefelwasserstoff entweichen, mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die beiden so gewonnenen ätherischen Auszüge der Neutralkörper und Phenole werden nach Trocknen über Natriumsulfat abgedampft. Man erhält 42—45.6 g (ligninsulfonsaures Natrium) bzw. 47.7 g (Salzsäure-Lignin) Neutralbestandteile, das sind 35—38% bzw. 40.5% der angewendeten Ligninmengen und 17 bzw. 14.9 g Abbauprodukte von phenolischem Charakter, entsprechend 14.5% bzw. 12.7% des angewendeten Lignins.

¹⁶⁾ Kohlebildung tritt bei Anwendung hoher Wasserstoffdrucke nicht ein, vergl. dagegen die Verkohlung von Lignin bei 330—350° ohne zugesetzten Wasserstoff (E. Hägglund, M. Tuominen u. Lindblom, Suomen Papperi-ja Puntavaralehti, Nr. 11 u. 12 [1931]).

Die Neutralbestandteile (45 g) werden ohne Anwendung eines Lösungsmittels unter Zusatz von Raney-Nickel als Katalysator nachhydriert. Die Nachhydrierung ist nicht unbedingt erforderlich, sie dient nur zur Vereinheitlichung der Produkte. Unter Aufpressen von 140 atü Wasserstoff wird 6 Stdn. auf 250—260° erhitzt, wobei von obiger Substanzmenge 0.45 Mol. H₂ aufgenommen werden. Vom Katalysator wird abfiltriert und das aufgehellte Öl (42.8 g) im Vak. bzw. Hochvakuum in 7 Fraktionen zerlegt, dabei verteilen sich die Stoffe mengenmäßig wie folgt:

Fraktion Nr.	Sdp. in °C	Druck mm	Menge g	In % des gesamten Destillats (30.11 g)
1	35— 60	12	6.5	21.7
2	60— 70	12	5.24	17.4
3	70—100	12	3.15	10.5
4	49— 71	0.025	2.62	8.7
5	70— 90	0.025	3.75	12.5
6	95—110	0.025	2.67	8.9
7	110—185	0.01	6.15	20.5

Der undestillierbare Rückstand beträgt 30% der zur Destillation verwendeten Menge.

Zwecks Fraktionierung und Identifizierung der Spaltstücke wurden mehrere solcher Ansätze vereinigt, mit Raney-Nickel als Katalysator nachhydriert und nach Abtrennung des nicht destillierbaren Anteils durch Destillation in der Widmer-Spirale in folgende Fraktionen zerlegt:

Fraktion Nr.	Sdp. in °C	Druck mm	Konsistenz
1	22— 64	10	leicht beweglich
2	34— 48	10	" "
3	48— 55	10	" "
4	56— 65	10	" "
5	65— 69	10	" "
6	71— 76	10	" "
7	76— 92	10	" "
8	92—112	10	" "
9	89—100	0.1	ölig
10	100—120	0.1	"
11	122—135	0.1	"
12	118—119	0.025	glasartig erstarrend
13	124—134	0.01	" "
14	135—145	0.01	" "

Um die Siedebereiche der Substanzen zu vergrößern, wurden die Fraktionen 1—5 (nur diese sind hier von Interesse, da nur aus ihnen krystallisierte Derivate bereitet werden konnten) in einer Widmer-Spirale bei mittlerem Vak. fraktioniert destilliert. Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Destillat aus Fraktion Nr.	Sdp. in °C	Druck mm	Neue Fraktion Nr.
1	60—68	125	
	68—76	125	1'
	80—82	125	2'
2	82—87	125	
	87—90	125	3'
	92—95	125	
3	93—98	125	
	98—102	125—130	4'
	103—106	125—130	
	106—107	125—130	5'
4	107—110	123—128	
	105—109	125	
	110—111	125—130	6'
	111—116	125—130	
	115—116	118—116	7'
5	112—114	116	
	114—115	110—112	8'
	115—116	110	
	118—119	107	9'
	119—129	107	

Aus den Fraktionen 3'—8' wurden durch nochmalige fraktionierte Destillation in der Widmer-Spirale die Fraktionen I—V gewonnen:

Destillat aus Fraktion Nr.	Sdp. in °C	Druck mm	Neue Fraktion Nr.	Sdp. ⁷⁵⁴
3'	75—81	104		
	81—84	105		
	84—87	105	I	
4'	— 93	114		
	93—95	114	II	140
	— 99	114		
5'	99—100	110	III	149
	100—105	110		
6'	— 104	112		
	104—105	112	IV	156
	105—108	112		
7' + 8'	— 113	112		
	113—115	112	V	165

Aus den Fraktionen I—V gelang es, krystallisierte Dinitrobenzoate zu bereiten, deren Schmelzpunkte und Analysendaten folgende Tafel zeigt:

Fr. Nr.	Umkryst. aus Alkohol	Schmp	Mischschmp. mit:	Analyse	Identifiziert als
I	5-mal	122	Cyclopentanol-dinitrobenzoat (123°) 122°	$C_{12}H_{12}O_6N_2$ (280.23). Ber. C 51.4, H 4.28, N 10.0. Gef. „, 51.56, „, 5.53, „, 9.61.	Cyclopentanol
II	3-mal	118	Cyclopentanol-dinitrobenzoat (123°) 120°		Cyclopentanol
III	7-mal	77	Methyl-cyclopentanol-(2)-dinitrobenzoat ¹⁷⁾ (83°) 77°	$C_{13}H_{14}O_6N_2$ (294.26). Ber. C 53.0, H 4.76, N 9.52. Gef. „, 52.02, „, 4.91, „, 9.46.	Methyl-cyclopentanol-(2)
IV	8-mal	107	—	$C_{14}H_{16}O_6N_2$ (308.28). Ber. C 54.55, H 5.2, N 9.09. Gef. „, 54.81, „, 5.29, „, 9.08.	Dimethyl- od. Äthyl-cyclopentanol
V	3-mal	96.5	Fraktion IV - Dinitrobenzoat (107°) 100°		

Die aus den Fraktionen 6—12 durch mehrfache Destillation in der Widmer-Spirale gewonnenen, konstant siedenden Fraktionen gaben ölige Dinitrobenzoate und konnten deshalb noch nicht identifiziert werden. Ähnlich verhielten sich die mittels 3.5-Dinitro-4-methyl-benzazids¹⁴⁾ bereiteten Urethane und schließlich die Allophanate.

2b) Druckhydrierung von Sulfitablauge bei 345° ohne Katalysator.

1000 ccm unvergorene Sulfitablauge (enthaltend etwa 56 g Lignin) werden mit 25 g Natriumhydroxyd versetzt und unter Aufpressen von 110—120 atü Wasserstoff 5 Stdn. auf 340—345° erhitzt. Der sich bei dieser Temperatur anfänglich einstellende Druck beträgt etwa 430—450 atü. Dabei werden etwa 25 l Wasserstoff verbraucht. Die Aufarbeitung wird, wie unter 2a) beschrieben, durchgeführt. Man erhält 25 g (44.6% des Lignins) ätherlösliche Neutralbestandteile, von welchen 12 g (21.4% des Lignins) destillierbar sind (bis 180°/0.05 mm). Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Produkte sind die gleichen wie die der unter 2a) erhaltenen neutralen Hydrierungsprodukte.

2c) Druckhydrierung von Kiefern-schwarzlaug mit Raney-Nickel bei 345°.

600 ccm Kiefernholz-Schwarzlaug (durch Ansäuern fällbarer Ligninanteil 61.5 g je l mit 12.91% Methoxyl, entsprechend 51.3 g Lignin im l mit 15.5% Methoxyl; angewendet wurden also 30.8 g Lignin) werden mit 20 g

¹⁷⁾ Methyl-cyclopentanol-(2) wurde nach L. Bouveault (Bull. Soc. chim. France 21, 1020 [1899]) bereitet, die Reduktion zum Alkohol wurde mit Platinoxid nach Adams in Äther durchgeführt.

Natriumhydroxyd unter Zusatz von Raney-Nickel als Katalysator und unter Aufpressen von 80 atü Wasserstoff 9 Stdn. im Schüttelautoklaven bei 340—345° hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2a) beschrieben. Man erhält 15.45 g schwefelfreie Neutralbestandteile, entsprechend 50.4% des durch Säuren fällbaren Lignins, von welchen 11.35 g oder 37% des durch Säuren fällbaren Lignins destillierbar sind (bis 180°/0.05 mm), neben 10.10 g (33% des durch Säure fällbaren Lignins) phenolartigen Stoffen.

Bei der fraktionierten Destillation der Neutralkörper werden Substanzen mit folgenden Siedebereichen erhalten:

Fr. Nr.	Sdp.: ° C	Druck mm	Konsistenz	Menge g	In % des gesamten Destillats (10.28 g)
1	90—103	24	Leicht bewegliches, klares Destillat...	3.59	35
2	118—120	24	Leicht bewegliches, klares Destillat...	1.78	17.3
3	100—108	0.01	Öliges, klares Destillat	1.02	9.93
4	120—125	0.01	Zähflüssig	1.78	17.3
5	~140—180	0.01	Bei Zimmertemperatur glasig erstarrendes Destillat	2.11	20.6

Die Zusammensetzung der ersten Fraktionen ist den unter 2a) und b) genannten analog.

3) Druckhydrierung von Modellsubstanzen bei 260° mit Nickel-Tonerde-Katalysator nach H. Rup.⁹⁾

Guajacol: 30 g Guajacol wurden in 250 ccm Wasser unter Zugabe von 12 g Natriumhydroxyd gelöst, mit 10 g eines bei 370° reduzierten Nickel-Tonerde-Katalysators in einen Schüttelautoklaven überführt, 100 atü Wasserstoff aufgepreßt und 12 Stdn. bei 250° hydriert. Die alkalische Reaktionslösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dieser über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde durch eine Widmer-Spirale bei 10 mm fraktioniert destilliert. Die bei 57.5—58° übergehende Fraktion war reines Cyclohexanol, dessen Dinitrobenzoat bei 113° schmolz und mit Cyclohexanol-dinitrobenzoat anderer Darstellung bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Kreosol ($\text{CH}_3\text{:OCH}_3\text{:OH} = 1:3:4$): 11.6 g Kreosol wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 4 g Natriumhydroxyd unter denselben Bedingungen hydriert, der ätherische Auszug der alkalischen Reaktionslösung wurde nach dem Trocknen verdampft und das verbleibende Öl im Vak. bei 10 mm fraktioniert destilliert. Die bei 65—68° übergehende Fraktion bestand aus 1-Methylcyclohexanol-(4), dessen Dinitrobenzoat bei 136° schmolz und bei der Mischprobe mit aus *p*-Kresol gewonnenem Material (vergl. unten) vom Schmp. 143° keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ (308.28). Ber. C 54.54, H 5.23. Gef. C 54.90, H 5.40.

p-Kresol: 22.5 g *p*-Kresol wurden in 250 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Natriumhydroxyd und den gleichen Bedingungen hydriert. Das aus der alkalischen Reaktionslösung gewonnene Öl wurde fraktioniert destilliert. Die bei 66.5—67.5° und 10 mm übergehende Fraktion war 1-Methylcyclohexanol-(4), dessen Dinitrobenzoat bei 143° schmolz.

Isoeugenol: 41 g Isoeugenol wurden unter den gleichen Bedingungen hydriert. Der Verdampfungsrückstand des Ätherauszugs aus der alkalischen Lösung wurde im Vak. bei 10 mm fraktioniert destilliert. Die bei 92 bis 96° übergehende Fraktion bestand aus Propylcyclohexanol, dessen Dinitrobenzoat bei 129° schmolz.

$C_{16}H_{20}O_6N_2$ (336.34). Ber. C 57.13, H 5.99. Gef. C 57.02, H 6.15.

Herrn O. Schilling sind wir für seine Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

24. Fritz Zetzsche und Gerhard Voigt: Über die Kennzeichnung aromatischer Carbonsäuren als Ureide*). II. Mitteilung**).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1940.)

I.

Zur Erweiterung der I. Mittel.***) haben wir durch Darstellung der Ureide des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoffs der *o*-, *m*- und *p*-Amino-, Salicylal-amino-, Nitro- und Benzoyl-benzoesäuren und der drei Nitrozimtsäuren festzustellen versucht, welchen Einfluß die angeführten Substituenten auf den Farbton haben und ob auch bei ihnen der s. Zt. an den Ureiden der Methyl-, Methoxyl-, Halogen- und Cyanbenzoesäuren beobachtete „*o*-Effekt“ auftritt. Das Ergebnis zeigt die folgende Tafel, wobei wir wieder das Benzoessäureureid als Vergleich gewählt haben.

Zur einwandfreieren Festlegung des jeweiligen Farbwertes haben wir uns der W. Ostwaldschen Farbnomenklatur auf der Grundlage der „Kleinen Farbmeßtafel, Ausgabe A“ bedient¹⁾.

Tafel 1.

	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Ureid der Benzoessäure ...	—	—	blaß-laubgrün 3 24 ea
Aminobenzoessäure	blaß-laubgrün 3—2 24ea—23ea	blaß-laubgrün 3 24ea	blaßgelb 1 1 ea
Benzoyl-benzoessäure	blaß-laubgrün 3 24ea	blaß-laubgrün 3 bis gelb 1 24ea—1 ea	gelb 1 1 la
Salicylal-amino-benzoe- säure	gelb 2 2 la	gelb 2 2 na	gelb 3 3 na
Nitrobenzoessäure	kreß 2 5 pa	gelb 1 5 na	kreß 2 5 pa
Nitrozimtsäure	kreß 1—2 4—5 pa	kreß 3 6 pg	rot 1 7 pg
4-Dimethylamino-benzoessäure	blaß-laubgrün 3 (24 ca).		
<i>N</i> -Phenyl-anthranilsäure	gelb 1 (1 ga).		
1-Phenyl-benzoessäure	farblos.		
2-Amino-4-nitro-benzoessäure	kreß 2 (5 pa).		

Zum Vergleich wurden die Substanzen fein zerrieben.

*) Zugleich XI. Mitteil. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren mit Hilfe der Carbodiimide. **) I. Mitteil.: F. Zetzsche u. G. Röttger, B. **72**, 2095 [1939].

¹⁾ Verlag: „Muster-Schmidt“ K.-G., Göttingen.