

von amorpher Kieselsäure festgestellten Zwischenzustände dort zumindest eine geringe Lebensdauer haben und der Beobachtung entgehen. — Auffallend ist es ferner, daß das innerhalb des Reaktionsgemisches aus  $\text{NaHCO}_3$  gebildete  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine geringere Reaktionsfähigkeit hat (Versuche 12 und 13) als die krystallisierte Soda (Versuche 2 und 4).

Ein über das Reaktionsgemisch strömendes inertes Gas beschleunigt ebenso wie das Abpumpen des  $\text{CO}_2$  (Vergleich der Versuche 4 und 11) die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes. Von den drei untersuchten Gasen zeigt in dieser Hinsicht der Wasserdampf (Versuch 24) die größte, das Kohlendioxyd (Versuch 21) die geringste Wirkung, wohingegen sich diejenige von Stickstoff (Versuch 17) zwischen beide einschiebt. Die gute Wirkung des Wasserdampfes ist durch eine Begünstigung des hydrolytischen Zerfalls des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erklärbar, wohingegen eine Kohlendioxydatmosphäre einer Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entgegenwirkt.

Bei der direkten Vereinigung von Natriumoxyd mit amorpher Kieselsäure (Versuche 26—29) ist die tiefe Temperatur auffallend, bei welcher sich die Reaktion vollzieht. Bei  $140^\circ$  treten bereits die ersten Linien des krystallisierten  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auf, bei  $765^\circ$  sind die Linien des  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht mehr nachweisbar.

Die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus einer von der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Deutschen Technischen Hochschule Prag genehmigten Dissertation,

## 215. Hermann Suida und Vinzenz Prey: Über den Aufschluß von Säure-Lignin\*).

[Aus d. Institut für Techn. Chemie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 12. November 1942.)

Unsere Versuche\*) über den Aufschluß von Säure-Lignin hatten gezeigt, daß es gelingt, Säure-Lignin durch Ätzkalk und Alkohol bei Temperaturen von über  $300^\circ$  praktisch rückstandsfrei aufzuschließen<sup>1)</sup>. Es wurden schließlich 85% vom Rohlignin an Rohteer und nach seiner Destillation 65% vom Rohlignin an Reinteer erhalten.

Zur Erzielung guter Ausbeuten an Abbaustoffen mußte die Aufschlußtemperatur auf über  $320^\circ$  und die Aufschlußzeit auf über 5 Std. erhöht werden. Diese Versuche wurden nun mit größeren Mengen wiederholt, der Rohteer (87% vom Rohlignin) möglichst weitgehend aufgearbeitet, so daß ein tieferer Einblick in die Natur der Spaltstücke des Lignins gewonnen wurde. Die Ausbeute an flüssigen organischen Stoffen ist kaum noch höherzutreiben, denn das verwendete Rohlignin enthielt nur etwa 91% organische Substanz. Es bleibt lediglich die Frage offen, ob bei noch weiter verlängerter Aufschlußzeit und bei noch höheren Temperaturen ohne Verkokung ein weiterer Abbau von harziger oder pechbildender Substanz möglich ist, so daß die Reinteerausbeuten höher werden und die Pechbildung zurückgedrängt wird. Die Ergebnisse der Zerlegung des Ligninteers sind im Versuchsteil zusammengestellt.

\*) I. Mitteil.: B. 74, 1916 [1941].

<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 709 943 (C. 1941 II, 2998).

Die bisher versuchten thermischen Nachbehandlungen der mit Kalk-Alkohol gewonnenen Rohteere hatten keine günstigen Ergebnisse geliefert. Es wurde nun versucht, Rohtee mit wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen von hoher Skelettbeständigkeit (Dekalin, Tetralin) längere Zeit auf 430—440° zu erhitzen. Die Aufarbeitung zeigte, daß hierdurch die Phenole weitgehend hydriert worden waren; es entstanden hauptsächlich hydroaromatische Kohlenwasserstoffe und deren Alkohole neben sehr wenig Phenolen. Aber die Menge an stark abgebauten und gut destillierbaren Stoffen war gestiegen. Das Ergebnis der Nachbehandlung war also ein weiterer Abbau neben einer starken Hydrierung der Abbauprodukte.

Zum Vergleich wurde das Rohlignin unmittelbar mit Dekalin 12 Stdn. auf 440° erhitzt. Der erhaltene Rohtee (55% vom Rohlignin neben 30% festem Rückstand) bestand zu 98% aus Neutralstoffen neben 2% sauren (phenolischen) Anteilen. Der Aufschluß ist also nur unvollkommen, wiewohl die Abbauprodukte fast vollständig hydriert sind. Da ohne Katalysatoren gearbeitet wurde, besteht die Möglichkeit einer noch weiteren Verflüssigung bei Anwendung von geeigneten Überträgern. Tatsächlich erfolgte ja dieser Aufschluß annähernd unter Bedingungen, wie sie bei der Kohledruckhydrierung vorherrschen. Die beobachteten Drucke lagen bei 240 Atü.

### Beschreibung der Versuche.

Verwendet wurde Scholler-Lignin, enthaltend: 7% Wasser, 1.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.7% Asche, 5.6 lösliche Zucker und 85.3% aschefreie Ligninsubstanz nebst Holzresten.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich durchweg auf das wasserhaltige Rohlignin.

I) Kalkaufschluß, Zerlegung mit CO<sub>2</sub> und Verarbeitung auf Phenole und Neutralkörper.

1000 g Rohlignin, 600 g Kalkhydrat, 6000 ccm 90-proz. Alkohol, 5 Stdn. bei 320° im Drehautoklaven behandelt; nach Abkühlen 35 Atü CO<sub>2</sub> eingepräßt, auf 300° erhitzt,

### Leichte Fraktion:

| Sdp. <sub>12</sub> | Ausbeute v. Rohlignin in % |  | Sdp. <sub>12</sub>                            | Ausbeute v. Rohlignin in %  | Als Di-<br>nitrobenzoat<br>identifiziert                      |
|--------------------|----------------------------|--|---|-----------------------------|---|
| bis 78°            | 0.05                       | —  | —   | —                           | —   |
| 78° bis 107°       | 1.06                       |  | 82—85°<br>86—96°<br>99—105°<br>über 105°      | 0.07<br>0.26<br>0.4<br>0.27 | Guajacol<br><i>p</i> -Kresol<br><i>p</i> -Äthyl-guajacol<br>— |
| 107° bis 138°      | 1.9                        | Als Bleisalze fällb. Anteile destilliert         | 135—139°<br>141—148°<br>über 148°             | 0.12<br>0.24<br>0.6         | Propylbrenzcatechin<br>—<br>—                                 |
| über 138°          | 0.3                        | Als Bleisalze nicht fällbare Anteile destilliert | bis 123°<br>bis 124°<br>bis 140°<br>über 140° | 0.34<br>0.26<br>0.1<br>0.2  | —<br>—<br><i>o</i> -Äthyl-guajacol<br>Isoeugenol<br>—         |

abkühlen gelassen,  $\text{CaCO}_3$  abfiltriert, Schlamm mit Benzol extrahiert, alkohol. und benzol. Lösung schonend destilliert.

873 g Rohteer (87.3% vom Rohlignin) bei 13 Torr bis 300° (Dampfraum) destilliert, ergaben:

650 g Reinteer (65% vom Rohlignin), Pech und etwas Gas. Der Reinteer ergab:  
365 g Neutralöle (36.5%), 242 g Phenole (24.2%), 25 g Säuren (2.5%), 18 g Verlust (1.8%).

Die Phenole wurden in eine leichte Fraktion (3.5% vom Rohlignin), Sdp.<sub>12</sub> 85° bis 150°, eine schwere Fraktion (10% vom Rohlignin), Sdp.<sub>9</sub> 110—200° und einen Rückstand (10.7% vom Rohlignin) zerlegt<sup>3)</sup>.

#### Schwere Fraktion:

| Sdp. <sub>700</sub> | Ausbeute v.<br>Rohlignin<br>in % | Mol.-<br>Gew. | $\text{CH}_3\text{OH}$ | OH<br>in % |                 |
|---------------------|----------------------------------|---------------|------------------------|------------|-----------------|
| Bis 262°            | 1.5                              | —             | —                      | —          | —               |
| 262—274°            | 2.5                              | 224           | 0                      | 18.9       | feste           |
| 274—290°            | 1.35                             | 227           | 0                      | 17.5       | Dinitrobenzoate |
| 290—309°            | 0.5                              | —             | —                      | —          | —               |
| über 309°           | 2.5                              | —             | —                      | —          | —               |

Der Rückstand gab bei weiterer Destillation bis 220° (12 Torr) 14% flüssiges Produkt; Mol.-Gew. 473;  $\text{CH}_3\text{O}$  0, OH 9.8%. Die Untersuchung der Hauptmenge führte zu keinem Ergebnis.

Die Neutralstoffe (36.5% vom Rohlignin) ergaben: Mol.-Gew. 298,  $\text{CH}_3\text{O}$  3.98%, OH 3.46%, C 80.15%, H 10.9%, O 9.95%. Bis 360° Normaldruck gingen 85% über.

Durch Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid<sup>3)</sup> ließen sich 13% von den Neutralstoffen an alkalilöslicher Substanz gewinnen, durch Alkalischmelze 15%; die alkalilösliche Substanz besteht zu  $\frac{1}{4}$  aus Monophenolen, zu  $\frac{3}{4}$  aus Polyphenolen.

Die weder durch Pyridinhydrochlorid, noch durch Alkalischmelze spaltbaren Neutralstoff-Anteile wurden mit Phthalsäureanhydrid in neutrale Öle (88%) und hydroxylhaltige Stoffe (12%) zerlegt; letztere hatten terpenartigen Geruch und destillierten zwischen 280° und 300° (Atm.).

Die nunmehr verbliebenen Neutralöle ( $\text{CH}_3\text{O} = 0$ , OH = 0) zeigten jetzt Mol.-Gew. 334, C 84.35%, H 10.08%, O 5.62%. Durch Behandlung mit Pyridinnatrium<sup>4)</sup> wurden weitere 30% der verbliebenen Neutralöle gespalten.

II) Kalkaufschluß, Zerlegung mit kalter Salzsäure, Druck-Hitzebehandlung des Teeres mit Dekalin.

2000 g Rohlignin, 1200 g Kalkhydrat, 4800 ccm 96-proz. Alkohol, 1200 ccm Wasser, 5 Std. bei 320° im Drehautoklaven behandelt, nach Abkühlen 3200 ccm Alkohol abdestilliert, kalt mit konz. Salzsäure neutralisiert, nach Abdestillieren des restlichen Alkohols kalkfrei gewaschen.

1945 g wasserhaltiger Rohteer, entsprechend 1752 g wasserfreiem Rohteer (87.5% vom Rohlignin). Die bei diesem Versuch auf die Hälfte von Versuch I verringerte Alkoholmenge wirkte sich in keiner Weise ungünstig aus; vielleicht läßt sie sich noch weiter verringern.

Der wasserhaltige Rohteer wurde mit 5348 g Dekalin 10 Std. im Drehautoklaven bei 430—440° behandelt. Nach Abkühlen wurden 370 l Gas abgelassen, der flüssige Autoklaveninhalt (7092 g) bei 0° krystallisiert gelassen, das abgeschiedene Naphthalin

<sup>3)</sup> Vergl. K. Freudenberg, B. 74, 387 [1941].

<sup>4)</sup> V. Prey, B. 74, 1219 [1941].

<sup>4)</sup> Vergl. Spaltung von Diphenyläthern mit Pyridinalkali von V. Prey (erscheint demnächst in dieser Zeitschrift).

(352 g) abfiltriert, das Filtrat bis 212° (Atm.) destilliert; aus dem Destillat (5332 g) wurden Dekalin (4006 g), Tetralin (233 g) und Naphthalin 119 g) durch Fraktionieren abgetrennt.

Gesamtergebnis: Leichtöle 27%, Teer 47%, fester Rückstand 5.3%, Gase-Wasser-Verluste 20.7% vom Rohlignin.

Die Gase bestehen zu etwa 20 Vol.-% aus H<sub>2</sub>, 70 Vol.-% CH<sub>4</sub> und etwas schweren Kohlenwasserstoffen, der Rest aus CO und CO<sub>2</sub>.

Der feste Rückstand war zu 40% benzollöslich, Mol.-Gew. des Benzollöslichen 268.

#### Leichtöle (27% vom Rohlignin).

| Atm.                 | % v. Roh-lignin | D <sub>4</sub> <sup>8</sup> | n <sub>D</sub> <sup>8</sup> | Mol.-Gew. | C %  | H %  |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|------|------|
| Bis 100° . . . . .   | 2.95            | 0.7503                      | 1.4178                      | 96        | 84.1 | 14.1 |
| 100—110° . . . . .   | 2.95            | 0.7943                      | 1.4380                      | 98        | 84.5 | 14.1 |
| 110—120° . . . . .   | 2.8             | 0.8097                      | 1.4466                      | —         | —    | —    |
| 120—130° . . . . .   | 0.9             | 0.8292                      | 1.4560                      | —         | —    | —    |
| 130—140° . . . . .   | 0.6             | 0.8421                      | 1.4625                      | —         | —    | —    |
| 140—150° . . . . .   | 0.8             | 0.8510                      | —                           | 120       | 87.5 | 12.6 |
| 150—160° . . . . .   | 1.85            | 0.8652                      | 1.4718                      | —         | —    | —    |
| 160—170° . . . . .   | 2.15            | 0.8729                      | 1.4740                      | 123       | 88.0 | 12.2 |
| 170—180° . . . . .   | 10.9            | 0.8832                      | 1.4773                      | 125       | 87.5 | 12.8 |
| Rückstand u. Verlust | 1.1             | —                           | —                           | —         | —    | —    |

CH<sub>3</sub>O-, OH-, CO-Gruppen konnten in keiner Fraktion nachgewiesen werden. Die Analysen und Kennzahlen zeigen, daß es sich nur um ganz oder teilweise hydrierte Benzole und Homologe handelt.

#### Teer (47% vom Rohlignin).

| 13 Torr       | Menge<br>in g | Ausb.<br>% v.<br>Roh-<br>lignin | Zerlegung         |         |  |
|---------------|---------------|---------------------------------|-------------------|---------|--|
|               |               |                                 | Neutralstoffe .   | 277 g   | Mol.-Gew. 216; CH <sub>3</sub> O = 0;<br>CO = 0; OH = 3.74 % |
| Bis 150°      | 325           | 16.3                            | Phenole . . . . . | 23.4 g  |  |
|               |               |                                 | Säuren . . . . .  | Spuren. |  |
|               |               |                                 | Verlust . . . . . | 24.7 g  |  |
| 150—200°      | 142           | 7.1                             | Neutralstoffe .   | 126.4 g | Mol.-Gew. 375, CH <sub>3</sub> O = 0;<br>CO = 0; OH = 1.73 % |
|               |               |                                 | Phenole . . . . . | 7 g     |  |
|               |               |                                 | Säuren . . . . .  | Spuren  |  |
|               |               |                                 | Verlust . . . . . | 9.6 g   |  |
| Dest.-Rückst. | 420           | 21                              |                   |         |  |
| Verlust       | 53            | 2.6                             |                   |         |  |

Der Destillations-Rückstand war zu 76% benzollöslich; das Benzollösliche hatte ein Mol.-Gew. von 438.

III) Kalkaufschluß wie bei II), Druck-Hitzebehandlung des Teeres mit Tetralin.

3000 g Rohlignin, 1800 g Kalkhydrat, 7200 ccm 96-proz. Alkohol, 1600 ccm Wasser, 5 Stdn. bei 320° im Drehautoklaven behandelt und wie bei Versuch II aufgearbeitet.

2840 g wasserhaltiger Rohteer mit 7200 g Tetralin im Drehautoklaven solange auf 440° erhitzt, bis der Druck konstant blieb (20 Stdn., 250 atü). Es wurden 550 l Gas gesammelt, das annähernd gleiche Zusammensetzung zeigte wie bei Versuch II.

Gesamtergebnis: Leichtöle 18.4%, Teer 45.2%, fester Rückstand 12.8%. Gase-Wasser-Verlust 23.6% vom Rohlignin.

Der feste Rückstand war zu 44% benzollöslich; Mol.-Gew. des Benzollöslichen 259. Tetralin wirkt nicht so gut wie Dekalin.

#### Leichtöle (18.4% vom Rohlignin).

| Atm.           | % v. Rohlignin | D <sub>4</sub> <sup>10</sup> | n <sub>D</sub> <sup>15</sup> | Mol.-Gew. | C in % | H in % |
|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------|--------|--------|
| Bis 100° ..... | 0.77           | 0.7898                       | 1.4322                       | 131       | 84.5   | 14.1   |
| 100—110° ..... | 1.1            | 0.8021                       | 1.4400                       | —         | —      | —      |
| 110—120° ..... | 1              | 0.8198                       | 1.4520                       | 96        | 86.5   | 12.5   |
| 120—130° ..... | 1.03           | 0.8377                       | 1.4592                       | —         | —      | —      |
| 130—140° ..... | 0.43           | 0.8554                       | 1.4656                       | 116       | 87.5   | 12.25  |
| 140—150° ..... | 0.67           | 0.8639                       | 1.4684                       | —         | —      | —      |
| 150—160° ..... | 1.33           | 0.8651                       | —                            | 119       | 87.6   | 12.1   |
| 160—170° ..... | 2.8            | 0.8735                       | 1.4738                       | —         | —      | —      |
| 170—180° ..... | 9.17           | 0.8814                       | 1.4738                       | 128       | 87.5   | 12.8   |

CH<sub>3</sub>O-, OH-, CO-Gruppen konnten in keiner Fraktion nachgewiesen werden. Es handelt sich auch hier um cyclische Kohlenwasserstoffe.

#### Tcer.

| 13 Torr                     | Menge<br>in g | Ausb.<br>% v.<br>Rohligrin | Zerlegung        |         |  |
|-----------------------------|---------------|----------------------------|------------------|---------|--|
|                             |               |                            | Neutralstoffe    | 411.3 g | Mol.-Gew. 216, CH <sub>3</sub> O = 0;<br>CO = 0; OH = 3.5% |
| Bis 150°                    | 457           | 15.23                      | Phenole .....    | 35.2 g  |  |
|                             |               |                            | Säuren .....     | —       |  |
|                             |               |                            | Verlust .....    | 10.5 g  |  |
| 150—200°                    | 220           | 7.33                       | Neutralstoffe .. | 196.7 g | Mol.-Gew. 315, CH <sub>3</sub> O = 0;<br>CO = 0; OH = 2.2% |
|                             |               |                            | Phenole .....    | 12.5 g  |  |
|                             |               |                            | Säuren .....     | —       |  |
|                             |               |                            | Verlust .....    | 10.8 g  |  |
| Dest.-Rückst.<br>u. Verlust | 680           | 22.66                      | —                | —       | siehe weiter unten   |

Der Destillationsrückstand war zu 65% benzollöslich; das Benzollösliche hatte ein Mol.-Gew. von 403.

#### IV) Unmittelbare Behandlung von Rohlignin mit Dekalin.

500 g Rohlignin, 1929 g Dekalin 12 Stdn. bei 440° im Drehautoklaven behandelt, lieferten 70 l Gas.

Gesamtergebnis: Flüssige Produkte 40%, Pech 15%, fester Rückstand 30%, Gase und Verlust 15% vom Rohlignin.

Die flüssigen Anteile bestanden zu 98% aus Neutralstoffen, zu 2% aus Phenolen.