

Helv. chim. Acta 22, 1088 [1939]. — (50) J. F. Milbauer, Z. analyt. Chem. 111, 897 [1938]. — (51) J. K. Parnas, ebenda 114, 261 [1938]. — (52) W. R. Campbell u. M. J. Hanna, J. biol. Chemistry 119, 1 [1937]. — (53) G. Dumazert, Bull. Soc. Chim. biol. 20, 1406 [1938]. — (54) R. B. Bradstreet, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10, 696 [1938]. — (55) A. Solkys, Mikrochemie 19 (N. F. 13), 304 [1936]. — (56) H. Lieb u. A. Solkys, ebenda, Molisch-Festschrift 206 [1936]. — (57) J. K. Parnas u. R. Wagner, Biochem. Z. 125, 253 [1921]. — (58) P. L. Kirk, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 223 [1936]. — (59) J. Unterzacher, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 436 [1936]. — (60) H. Roth, diese Ztschr. 51, 120 [1938]. — (61) A. Mayrhofer u. A. Wasitzky, Mikrochemie 20 (N. F. 14), 29 [1936]. — (62) H. Dieterle, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 361, 73 [1923]. — (63) M. K. Zacherl u. H. G. Krainick, Mikrochemie 11, 61 [1932]. — (64) H. Baubigny u. H. Chavanne, O. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 136, 1197 [1908]. — (65) A. Elek u. D. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. 55, 2550, 3479 [1933]. — (66) A. Lacourt, Mikrochemie 23, 308 [1938]. — (67) L. Moser, ebenda, Pregl-Festschrift 298 [1929]; siehe auch (P.-R. S. 138). — (68) F. Allen u. E. Hille, Mikrochemie 19 (N. F. 13), 118 [1936]. — (69) Th. Leiper u. O. Watzlawek, Z. analyt. Chem. 98, 113 [1934]. — (70) H. Lieb u. A. Solkys, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 298 [1936]. — (71) E. Schwarz-Bergkamp, Z. analyt. Chem. 69, 336 [1923]; siehe auch F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 284 [1937] und E. Abrahamczik u. F. Blümel, ebenda 3, 185 [1938]. — (72) Th. Leiper, Mikrochemie Pregl-Festschrift 266 [1929]. — (73) F. Viehöck u. C. Brecher, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3207 [1930]. — (74) C. Weygand u. A. Werner, Mikrochemie 26, 177 [1939]. — (75) H. Doering, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1887 [1937]. — (76) A. Schöberl, diese Ztschr. 50, 334 [1937]. — (77) W. Grote u. H. Krekeler, ebenda 46, 106 [1933]. — (78) R. Guttmann, Bull. Soc. chim. France 51, 1611 [1932]. — (79) C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik 9, 9 [1936]. — (80) A. Friedrich u. F. Mandl, Mikrochemie 23 (N. F. 16), 14 [1937]. — (81) A. Werner, diese Ztschr. 52, 139 [1939]. — (82) R. Lucas u. Fr. Graßner, Mikrochemie 6, 117 [1928]; Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungs-methoden II, 131, 1932. Springer, Berlin. — (83) F. Feigl, R. Streibinger u. H. K. Barren-schen, Mikrochemie 7, 116 [1929]. — (84) A. E. Taylor u. C. W. Miller, J. biol. Chemistry 18, 215 [1914]. — (85) K. Lohmann u. L. Jendrasik, Biochem. Z. 178, 419 [1926]. — (86) R. Kuhn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 129, 64 [1923]. — (87) P. Goodloe, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 527 [1937]. — (88) O. Wintersteiner u. H. Hammett, Mikro-chemie 4, 153 [1926]. — (89) E. Schüle u. P. r. Vilczek, Z. analyt. Chem. 76, 81 [1929]. — (90) St. Györy, ebenda 32, 415 [1933]. — (91) E. Zintl u. K. Betz, ebenda 74, 341 [1928]. — (92) B. Bleyer u. H. Thies, Vorratssplage u. Lebensmittelforsch. 2, 281 [1939]. — (93) H. Roth, Mikrochemie 21 (N. F. 15), 227 [1938/1937]. — (94) J. Meyer u. K. Boehne, ebenda 19 (N. F. 13), 64 [1935/1938]. — (95) S. Umezawa, Bull. chem. Soc. Japan 14, 153 [1939]. — (96) R. Berg u. E. S. Fahrtenkamp, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 64 [1937]. — (97) H. Roth, diese Ztschr. 50, 593 [1937]. — (98) M. Boettus, J. prakt. Chem. 151, 279 [1938]. — (99) A. Meisner u. F. Kröcker, Mikrochemie 5, 131 [1927]. — (100) W. Graßman-

u. W. Heyde, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 183, 32 [1929]. — (101) M. Furter u. H. Gubser, Helv. chim. Acta 21, 1725 [1938]. — (102) J. Mika: Die exakten Methoden der Mikroanalyse, Fd. Epke, Stuttgart 1939. — (103) H. Roth, Mikrochemie 11, 140 [1932]; s. a. (P.-R. S. 192). — (104) Th. Zerewinitzoff, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2023 [1907]. — (105) A. Solkys, Mikrochemie 20 (N. F. 14), 107 [1936]. — (106) F. Stodola, ebenda 21 (N. F. 15), 180 [1936/1937]. — (107) A. Verley u. Fr. Bölsing, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3354 [1901]. — (108) F. v. Falkenhäusen, Z. analyt. Chem. 99, 241 [1934]. — (109) R. Kuhn, L. Birkhofer u. F. W. Quackenbush, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 407 [1939]. — (110) M. Furter, Helv. chim. Acta 21, 1144 [1938]. — (111) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1458 [1934]. — (112) A. Elek, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 11, 174 [1939]. — (113) Fr. Arndt u. Fr. Neumann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1835 [1937]. — (114) W. Küster u. W. Mang, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 127, 190 [1928]. — (115) M. Furter, Helv. chim. Acta 21, 872 [1938]. — (116) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1274 [1935]. — (117) E. Freudenberg u. E. Weber, diese Ztschr. 38, 280 [1925]. — (118) F. Pregl u. A. Solkys, Mikrochemie 7, 1 [1929]. — (119) A. Friedrich u. S. Rapoport, Biochem. Z. 251, 432 [1932]; s. a. A. Elek u. R. A. Harle, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 267 [1936]. — (120) F. Kögl u. J. Postowsky, Liebig's Ann. Chem. 440, 34 [1924]. — (121) F. v. Viditz, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 326 [1937]. — (122) K. W. Merz u. E. G. Krebs, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 302 [1938]. — (123) M. Furter, Helv. chim. Acta 21, 601 [1938]. — (124) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1286 [1932]. — (125) D. J. Bell u. K. Harrison, J. chem. Soc. London 1939, 350. — (126) J. H. C. Smith, J. biol. Chemistry 96, 35 [1932]. — (127) K. H. Slotta u. E. Blanche, J. prakt. Chem. 143, 3 [1935]. — (128) C. Weygand u. A. Werner, ebenda 149, 330 [1937]. — (129) B. Foresti, Ann. Chim. applicata 26, 207 [1936]. — (130) H. Jackson u. R. N. Jones, J. chem. Soc. London 1936, 895. — (131) H. Bretschneider u. G. Burger, Chem. Fabrik 10, 124 [1937]. — (132) J. F. Hyde u. H. W. Scherp, J. Amer. chem. Soc. 52, 3359 [1930]. — (133) H. Kautsky u. W. Baumeister, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2446 [1931]. — (134) E. Will-staedt, ebenda 68, 333 [1935]. — (135) R. Kuhn u. E. F. Möller, diese Ztschr. 47, 145 [1934]. — (136) H. Kaufmann u. L. Hartweg, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2554 [1937]. — (137) H. Meyer: Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. 1. Bd.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Wien 1938. — (138) A. Rieche, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2181 [1926]; Chemiker-Ztg. 52, 923 [1928]; Mikrochemie 12 (N. F. 6), 129 [1932]. — (139) K. Bürger, Chem. Fabrik 13, 54 [1940]. — (140) K. Raat, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1051, 3727 [1922]. — (141) H. Böhm u. E. Schneider, diese Ztschr. 52, 58 [1939]. — (142) J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 862, 865, 1227, 1939 [1932]; 66, 349, 506, 815, 1694 [1933]; 67, 101, 1115, 1303 [1934]; 68, 67 [1935]; diese Ztschr. 51, 73 [1938]. — (143) G. Baryer, J. chem. Soc. London 85, 286 [1904]; Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1754 [1904]. — (144) L. Koller, Beiheft zur Ztschr. des VDOh Nr. 36, [1940]; Auszug diese Ztschr. 53, 167 [1940]. — (145) M. Furter, Helv. chim. Acta 21, 1666, 1680 [1938].  
Eingeg. 28. Mai 1940. [A. 61.]

## Über die Bildung des Vanillins aus dem Holz, dem Lignin und der Sulficelluloseablage der Fichte<sup>1)</sup>

Von Dr. WILLY LAUTSCH, ERWIN PLANKENHORN und FRITZ KLINK

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide und dem Chemischen Institut der Universität, Heidelberg

Vor etwa 40 Jahren beobachtete V. Grafe<sup>2)</sup> wohl als Erster, daß durch Erhitzen von Sulficelluloseablage mit Kalk auf 180° geringe Mengen Vanillin gebildet werden. Später fand K. Kürschner<sup>3)</sup>, daß sich die Ausbeute durch Kochen der Ablage mit Alkali unter Durchleiten von Luft verbessern läßt, wenngleich die von ihm angegebenen Ausbeuten um ein Vielfaches zu hoch sind, was auf die Bestimmung des Vanillins mit Phloroglucinsalzsäure bzw. Orcinschwefelsäure (unspezifische Farbreaktionen) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Angaben Kürschners finden M. Hönig u. W. Ruziczka<sup>4)</sup>, daß die Anwesenheit von Luft bei der alkalischen Kochung für die Vanillinbildung nachteilig ist und berichten über eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute durch Erhitzen der mit Natriumhydroxyd versetzten Ablage im Autoklaven auf 160—170°. Die Bestimmung des Vanillins erfolgte nach dem von I. Hanuš<sup>5)</sup> angegebenen Verfahren mit m-Nitro-benz-hydrazid. K. Kürschner u. W. Schramek<sup>6)</sup> behaupteten, die von Hönig u. Ruziczka gefundene Vanillinausbeute verbessern zu können<sup>7)</sup>. In einer systematischen Untersuchung ermittelten G. H. Tomlinson u. H. Hibbert<sup>8)</sup> die optimalen Bedingungen der Vanillinbildung in bezug auf Alkalikonzentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung<sup>9)</sup>. Dabei wurde u. a. festgestellt, daß verschiedene, durch Aussalzen gewonnene Anteile der Ligninsulfosäure auch unterschiedliche Vanillin-ausbeuten ergeben. E. Hägglund u. L. C. Bratt<sup>10)</sup> sowie E. Hägg-

lund u. O. Alvfeldt<sup>11)</sup> wiesen dann nach, daß die Vanillin-ausbeute proportional mit dem Schwefelgehalt der Ligninsulfo-säure ansteigt. H. Pauly berichtet über die Gewinnung einiger Prozente Vanillin durch Oxydation mit Eisessig-Chromsäure<sup>12)</sup>; das Ergebnis konnte jedoch nicht bestätigt werden<sup>13)</sup>.

Wie man sieht, hat sich bis jetzt die Darstellung des Vanillins nur auf die in der Ablage enthaltene Ligninsulfo-säure beschränkt, aus Holz oder isoliertem Lignin konnten bisher nur Spuren erhalten werden<sup>14)</sup>.

Im folgenden berichten wir über Versuche, welche die Bereitung des Vanillins aus Holz, Lignin und Ligninsulfo-säure auf oxydativem Wege zum Ziele hatten.

Es galt zunächst, die widersprechenden Angaben von Kürschner<sup>3)</sup> und Hönig u. Ruziczka<sup>4)</sup> aufzuklären. Wir fanden nun, um das Ergebnis vorwegzunehmen, daß die Bildung von Vanillin durchaus ein Oxydationsvorgang ist; lediglich die Ligninsulfosäure — an welcher freilich alle bisherigen Unter-suchungen durchgeführt wurden — macht insofern eine Aus-nahme, als durch Einwirkung von Alkali allein bei Tempera-turen von 100—170° bereits einige Prozente Vanillin gebildet werden. Mehrere, an technischen Ablagen (mit etwa 5—6% S-Gehalt des darin enthaltenen Lignin-sulfosäuren Calciums) durchgeführte Versuche nach Hönig u. Ruziczka oder Tomlinson u. Hibbert, entsprechend den optimalen Bedingungen des Amer. Pat. 2069185, ergaben 3,5—4% Vanillin, bezogen auf den in der Ablage enthaltenen Ligninanteil.

Die Bestimmung des Ligningehalts der Ablage erfolgte bei allen Versuchen durch Feststellung des Methoxylgehalts des Abdampfungsrückstandes und Umrechnung von %<sub>10</sub> dieses Betrages auf ein Lignin mit 15,5% Methoxyl<sup>15)</sup>.

Wie wir sehen werden, läßt sich aber darüber hinaus durch Oxydation, bei Anwendung geeigneter Agentien und Reaktionsbedingungen, die Vanillinausbeute auf ein Vielfaches steigern.

Es wurde gefunden, daß die Oxydation von Holz, Lignin und Ligninsulfosäure auf folgende Weise im alkalischen Me-dium erreicht werden kann:

<sup>1)</sup> 39. Mitt. zur Kenntnis des Lignins von K. Freudenberg u. Mitarb. Die Versuche, über die hier berichtet wird, bilden den Abschluß einer im Jahre 1933 auf Anregung von Direktor Dr. Hans Clemm begonnenen und von Direktor Dr. Müller-Clemm weiter-geführten engen Zusammenarbeit mit der Zellstofffabrik Waldhof in Mannheim. In Dankbarkeit gedenke ich nicht nur der großen finanziellen Unterstützung unserer Arbeiten durch die Zellstofffabrik, sondern auch der vielfachen Anregungen, deren wir uns, insbes. bei der Anlage technischer Versuchsreihen, von seiten der Zellstoff-fabrik erfreuen durften. Vor allem haben wir Direktor Dr. V. Hottenroth hierfür zu danken. Das gilt auch für die vorliegenden Versuche. Nachdem die Bildung des Vanillins durch die Oxydation des Lignins in alkalischem Medium mit Hilfe von Oxyden des Silbers, Bleis, Quecksilbers, Kupfers und die Zweckmäßigkeit der gleichzeitigen Über-tragung von Sauerstoff in Gegenwart von Manganhydroxyden gefunden war (W. Lautsch), schlug Dr. Hottenroth die Ausdehnung der Versuche auf die Kobalthydroxyde vor.  
K. Freudenberg.

<sup>2)</sup> Mh. Chem. 25, 1001 [1904].

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. 118, 238 [1928].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 44, 845 [1931].

<sup>5)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 10, 586 [1905]. Ausführung Fußnote 17).

<sup>6)</sup> Technol. Chem. Papier-Zellstoff-Fabrik 28, 65 [1931]; ebenda 29, 35 [1932]; Chem. Ztbl. 1931 II, 2784, 1932 II, 611.

<sup>7)</sup> Vgl. jedoch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 58, 345 [1936].

<sup>8)</sup> Ebenda 58, 345, 348 [1936].

<sup>9)</sup> Vgl. auch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, Amer. Pat. 2069185.

<sup>10)</sup> Svensk Pappers-Tidn. 39, 347 [1936].

<sup>11)</sup> Svensk Pappers-Tidn. 40, 236 [1937], zit. nach E. Hägglund; Holzchemie, Leipzig 1939.

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1185 [1934], vgl. Pauly u. Feuerstein, Brit. Pat. 319747.

<sup>13)</sup> Schorygin u. Smoljantsova, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.: Ohimicheski Sbornik. Ser. A. Shurnal obschtschei Ohimii] 4, 1428 [1934].

<sup>14)</sup> K. Kürschner: Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart 1925, vgl. aber W. Fuchs: Die Chemie des Lignins, S. 162.

<sup>15)</sup> K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 754 [1940].

I. Durch Einwirkung von Metalloxyden wie Kupfer-, Silber-, Quecksilber-Oxyd und den Bleioxyden als Sauerstoff-spender bei Temperaturen oberhalb 100°. Bei der Verwendung von Quecksilberoxyd werden neben Vanillin auch mercurierte Abbauprodukte gebildet.

II. Durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Katalysatoren, d. h. von Metalloxyden mit sauerstoff-übertragender Wirkung wie Kobalt-, Mangan- und Cer-Oxyd bei Temperaturen zwischen 100 und 110°<sup>16)</sup>.

III. Durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart fein verteilter Metalle wie Palladium und Platin oder gasverdichtender Adsorptionskörper wie Aktivkohle, bei Temperaturen oberhalb 100°.

IV. Durch Druckoxydation mit Luft oder Sauerstoff bei Abwesenheit von Überträgersubstanzen bei Temperaturen zwischen 105 und 140°.

V. Durch Oxydation mit aromatischen Nitrokörpern<sup>17)</sup> bei Temperaturen zwischen 100 und 200°.

I. Da das unter I. angeführte Oxydationsverfahren mit Metalloxyden nur wenig technisches Interesse beanspruchen dürfte, wurden die Versuche nur am Lignin selbst ausgeführt. Kocht man isoliertes Lignin (Cuproxam- oder Salzsäure-Lignin) in 10%iger Kalilauge einige Stunden in Gegenwart von Bleidioxyd, Silber- oder Kupferoxyd, so erfolgt alsbald Lösung und Abbau zu Vanillin. Die Ausbeuten sind gering (etwa 3—5%, bezogen auf das angewendete Lignin).

5 g Cuproxam-Lignin werden mit 10 g Bleidioxyd in 200 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge suspendiert und unter Rückfluß und Rühren bis zur vollständigen Auflösung des Lignins gekocht. Nach Abtrennung des Bleioxyds durch Zentrifugieren wird die alkalische Lösung angesäuert (Kongopapier), mit Bicarbonat abgestumpft und mit Äther extrahiert.

Die Ausbeute beträgt 0,20 g Reinvanillin (Hanuš) oder +4% des angewendeten Lignins.

II. Für das Oxydationsverfahren mit Sauerstoff in Gegenwart von Metalloxyden seien einige Beispiele gegeben unter Variation des angewendeten Katalysators und des oxydierenden Substrats.

a) Cuproxamlignin mit Kobalt(III)-hydroxyd als Überträger. Beim Kochen von Lignin mit 10proz. Kalilauge mit Kobalt(III)-hydroxyd und unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff geht das Lignin nach einigen Stunden vollständig in Lösung, und es tritt in der Folge Abbau zu Vanillin ein. Die Vanillinausbeute steigt mit der Reaktionszeit, um bei 48—72 h ihr Maximum zu erreichen.

Dauer (h) .....	12	24	48	96
% Ausbeute an Reinvanillin ..	2,5	7,7	12,5	12,2

5 g Cuproxamlignin (Wassergehalt 6%, entsprechend 4,7 g trockenem Lignin) werden in 300 cm<sup>3</sup> 10proz. Kalilauge suspendiert und mit Kobalt(III)-hydroxyd versetzt, welches man durch Fällung einer mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzten Lösung von 30 g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O mit Natronlauge erhält. Die Mischung wird dann unter Rühren und Einleiten von Sauerstoff in feiner Verteilung (Glasritze) 48 h am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Kobalthydroxyd abzentrifugiert, die adsorbierte Substanz durch mehrfaches Aufschlänmen mit verd. Natronlauge entfernt und jeweils zentrifugiert. Die alkalischen Lösungen werden vereint, mit Salzsäure angesäuert (Kongopapier) und mit überschüssigem Bicarbonat versetzt, ungeachtet der durch das Ansäuern ausgefallenen amorphen Substanz. Man extrahiert die Mischung mit Äther und bestimmt das Vanillin nach Hanuš.

Ausbeute an Reinvanillin = 12,5% des angewendeten Lignins.

b) Holzmehl mit Kobalt(III)-hydroxyd und Mangano-Manganit als Überträger. Unterwirft man Holzmehl dem oxydativen Abbau unter den bei a) angegebenen Bedingungen, so erhält man bei Anwendung von: Kobalt(III)-hydroxyd (24 h Kochdauer) 12—13% Reinvanillin, Mangano-Manganit (12—15 h Kochdauer) 6—7% Reinvanillin.

c) Sulfitablauge mit Kobalt(III)-hydroxyd als Überträger. Hier erwies es sich als zweckmäßig, die Sulfitablauge einer Alkalivorbehandlung bei 120—160° zu unterwerfen und anschließend mit Sauerstoff und einem Überträger nachzuoxydieren.

Es wurden 400 cm<sup>3</sup> technische Ablauge (d = 1,060, Abdampfdruckstand je Liter 121 g mit einem Methoxylgehalt von 7,36%, das entspricht 52 g Lignin im Liter) unter den optimalen Bedingungen des Hibbert-Tomlinson-Verfahrens<sup>18)</sup> 3 h im Rührautoklaven auf 160° erhitzt. Die Ablauge wurde dann in 2 Hälften geteilt, in der einen Hälfte wurde das gebildete Vanillin isoliert und bestimmt.

Es wurden, umgerechnet auf 1 l, 2,3 g reines Vanillin gefunden = 4,4% des in der Ablauge enthaltenen Lignins. Die andere Hälfte (mit Kobalt(III)-hydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff durch Kochen unter Rückfluß nachoxydiert) ergab 4 g reines Vanillin je Liter Ablauge = 7,7%.

III. Die katalytische Oxydation mit Palladium oder Platin sei am Beispiel des Lignins kurz beschrieben.

Zu diesem Zweck wird Cuproxamlignin mit einer verdünnten Lösung eines Palladiumsalzes durchtränkt und das Metall auf diesem durch alkalische Reduktion mit Formaldehyd in feinsten Verteilung ausgeschieden. Das so vorbehandelte Lignin wird dann mit 10proz. Kalilauge unter Einleiten von Sauerstoff in feinsten Verteilung unter Rühren 16 h unter Rückfluß gekocht.

Man erhält bei Anwendung von Palladium als Katalysator 10—11%, bei Anwendung von Platin etwa 8% Reinvanillin.

IV. Die Druckoxydation des Lignins ohne Überträger wurde in einer Reihe von Versuchen bearbeitet, da wohl gerade dieses Verfahren technisches Interesse besitzen dürfte. Bereits vor einigen Jahren haben Franz Fischer, H. Schrader u. W. Treibs<sup>19)</sup> sowie Fr. Fischer, H. Schrader u. A. Friedrich<sup>20)</sup> über die Druckoxydation des Lignins in soda-alkalischer Lösung berichtet. Die Reaktionsbedingungen waren recht energisch (200°), so daß die während der Reaktion entstehenden Phenole alsbald der Zerstörung anheimfallen mußten. Vanillin wurde dabei nur in Spuren wahrgenommen. Es hat sich nun gezeigt, daß für die Druckoxydation nur das Temperaturgebiet zwischen 105 und 140° bei mäßigem Sauerstoffdruck bis etwa 20 atü in Frage kommt, oberhalb 140° erfolgt baldige Zerstörung des gebildeten Vanillins, während unterhalb 105° die spaltende Wirkung des Alkalis zu gering ist. Zunächst sei am Beispiel des Holzmehls die Arbeitsweise kurz beschrieben.

Man bringt 40 g Holzmehl zusammen mit 400 cm<sup>3</sup> 10proz. Kalilauge in einen Rührautoklaven von 1 l Inhalt, preßt 10 atü Sauerstoff auf und erhitzt unter Rühren 2 h auf 120°. Das Fortschreiten der Reaktion ist durch den bald eintretenden Druckabfall erkennbar. Die Cellulose wird nach Beendigung des Versuchs durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrere Male mit verd. Natronlauge aufgerührt und jeweils abzentrifugiert. Die alkalischen Lösungen werden vereint, angesäuert (Kongopapier), überschüssige Säure wird mit Bicarbonat abgestumpft und die Mischung mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers erhält man schöne Kristalle von Rohvanillin in einer Ausbeute von 1,16 g. Die Bestimmung nach Hanuš ergibt 0,97 g reines Vanillin = 9,5% bezogen auf die Ligninkomponente des Holzes.

Von größerem Interesse war das Verhalten der Sulfitablauge bei der Druckoxydation. Die Versuche zielten darauf ab, ein technisch gangbares Verfahren zu entwickeln. Dabei wurde der Einfluß auf die Vanillinausbeute untersucht:

1. Unter Anwendung von Luft oder Sauerstoff bei konstanter Temperatur (110°) und konstantem Druck (5 atü).
2. Unter Variation der Alkalikonzentration bei konstanter Temperatur, unter Aufrechterhaltung des Autoklavendrucks (strömender Sauerstoff).
3. Unter Variation der Reaktionsdauer, bei Temperaturen von 110, 125 und 135° und konstantem Druck (strömende Luft). Aus Gründen der Alkaliersparnis wurde eine Lauge mit nur 3,75% Natriumhydroxyd angewendet.
4. Bei Alkalivorbehandlung unter Anwendung verschiedener Temperaturen und nachfolgender Oxydation mit dosierten Sauerstoffmengen bei 110 und 125°.
5. Unter Nachoxydation einer mit dosierter Luftmenge behandelten Ablauge (vgl. 4.).

Die Ergebnisse dieser Versuche seien in Form tabellarischer Übersichten zusammengestellt.

1. 400 cm<sup>3</sup> Ablauge, die 11 g Ligninanteil und 48 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden im Rührautoklaven auf 110° erhitzt:

Bezeichnung	Gas	Druck <sup>20)</sup> atü	Dauer h	Vanillin <sup>21)</sup> in % des Lignins
a) .....	Stickstoff	—	5	3,1
b) .....	Luft	5	5	5,3
c) .....	Sauerstoff	5	5	8—9

Die Vanillinausbeute verdreifacht sich also bei Anwendung von Sauerstoff gegenüber Stickstoff. Mit Luft wird nicht ganz die doppelte Ausbeute erreicht.

2. Derselbe Versuch wie unter 1., aber mit strömendem Sauerstoff von 5 atü bei 110°. Bei Verringerung der Alkalikonzentration nimmt die Vanillinausbeute ab.

g NaOH in 400 cm <sup>3</sup> Ablauge .....	48	30	20	15	10
Vanillin in % des Lignins .....	8—9	6,6	6	4,5	1,2

3. Da demnach gute Vanillinausbeuten bei 110° nur mit hoher Alkalikonzentration erhalten werden, wurde untersucht, ob es

<sup>16)</sup> Vgl. Die Oxydation halogensubstituierter Lignine. W. Lautsch u. G. Piazzolo, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 317 [1940].

<sup>17)</sup> K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, ebenda 73, 167 [1940]; K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. 27, 227 [1939]; K. Freudenberg, diese Ztschr. 52, 362 [1939].

<sup>18)</sup> Ebenda 4, 1 [1923].

<sup>19)</sup> Die angegebenen Drucke schließen den bei der betreffenden Temperatur herrschenden Wasserdampfdruck stets mit ein.

<sup>20)</sup> Vanillin bedeutet stets reines Vanillin, welches mit m-Nitro-benzhydrazil nach Hanuš bestimmt wurde.

möglich ist, durch Erhöhen der Temperatur auch mit geringer Alkalikonzentration brauchbare Ausbeuten zu erzielen.

400 cm<sup>3</sup> Ablauge, die 11 g Lignin und 15 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden bei 110°, 125° und 135° unter Anwendung von 20 bis 25 atü strömender Luft verschieden lange druckoxydiert.

Temperatur	110°	125°	135°
Dauer in h	4 8 15	3 1/2 2 4 15	1 2 3 6
Druck	25 25 25	30 20 20 20	20 20 20 20
Vanillin in % des Lignins	3,5 0,5 0,5	2,5 4,1 3,2 0,4	6,2 4 4,6 0,5

Die geringe Alkalikonzentration von 3,75% kann also durch Temperaturerhöhung auf 135° und kurzes Erhitzen für die Ausbeute wenigstens teilweise wettgemacht werden. Der hohe Druck von 20 atü Luft wurde im Hinblick auf die unter 1. gemachte Erfahrung gewählt (Beispiel b und c) und um den Partialdruck des Sauerstoffs den unter 2. gewählten Bedingungen anzugleichen.

4. Da die Oxydation mit Kobalt(III)-hydroxyd an der Sulfitalblauge ergeben hatte, daß es zweckmäßig ist, diese einer Alkalivorbereitung zu unterziehen, wurde der gleiche Weg auch bei der Druckoxydation eingeschlagen. Auch in diesem Falle wurde aus praktischen Gründen eine nur 3,75%ige Natriumhydroxyd-Konzentration gewählt.

400 cm<sup>3</sup> Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,07 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden unter Stickstoff auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Dauer h	48	4	4
Temperatur	110	125	135
Vanillin in % des Lignins	3,2	3,9	4,9

Die 48 h bei 110° unter Stickstoff vorbehandelte Lauge wurde unter Aufrechterhaltung des Druckes mit strömender Luft von 20 atü bei 110° nachoxydiert.

Dauer h	0	2	4
Vanillin in % des Lignins	3,2	6	2,1

Eine zweistündige Nachoxydation bei 110° ergibt also die doppelte Ausbeute, wie durch Alkalieinwirkung allein bei 110° erhalten wird.

Die bei 135° bzw. 150–160° mit Alkali vorbehandelten Laugen wurden nun bei 110 bzw. 125° mit Luft bzw. Sauerstoff nachoxydiert. Der Druck wurde so gewählt, daß 2, 3 oder 4 Atome Sauerstoff je Lignineinheit (178) zur Verfügung standen.

Temperatur der Vorbehandlung unter N <sub>2</sub>	150–160°	135°
Oxydations-temperatur °C	110	125
Dauer h	4–5	2–2 1/2
Atome Sauerstoff je Lignineinheit	2	3
Zur Oxydation angewendet	Sauerstoff	Sauerstoff
Vanillin in % des Lignins	4,3	7,7

Es ist also zweckmäßig, eine nur 3,75% Alkali enthaltende Lauge bei 135° vorzubehandeln, die Nachoxydation mit Sauerstoff bei 125° vorzunehmen und den Druck so zu wählen, daß 3 Atome Sauerstoff je Lignineinheit zur Einwirkung gelangen. Somit können Überoxydationen, die zur Zerstörung bereits gebildeten Vanillins führen, vermieden werden.

5. Um mit Sicherheit entscheiden zu können, daß eine Vermehrung der Ausbeute nach Einwirkung von 3 Atomen Sauerstoff je Einheit nicht mehr eintritt, wurde eine so vorbehandelte Lauge bei 110° mit strömender Luft von 20 atü ein zweites Mal oxydiert.

400 cm<sup>3</sup> Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,07 g Natriumhydroxyd enthielt, wurde 4 h bei 125° erhitzt, unter Aufpressen von 20 atü Luft bei einem zur Verfügung stehenden Gasraum von 410 cm<sup>3</sup> (das entspricht 3 Atomen Sauerstoff je Lignineinheit). Dabei wurden 5,7% Vanillin gebildet. Die nachfolgende zweite Oxydation mit 20 atü strömender Luft bei 110° ergab nach 1 1/2 stünd. Einwirkung einen Abfall der Ausbeute auf 3,6%.

Faßt man die bei der Druckoxydation der Sulfitalblauge gewonnenen **Ergebnisse** zusammen, so ergibt sich aus dem Zusammenwirken der oben genannten Varianten: bei direkter Oxydation sind bei 110° nur bei Anwendung großer Alkalikonzentrationen brauchbare Vanillinausbeuten zu erzielen (5stündige Erhitzung auf 110° mit strömendem Sauerstoff von 5 atü: 8–9% Vanillin).

Die Herabsetzung der Alkalikonzentration kann durch Temperaturerhöhung bei kurzfristiger Einwirkung ausgeglichen werden (1 std. Erhitzen mit strömender Luft von 20 atü bei 135°: 6,2% Vanillin). Sauerstoff ist Luft in allen Fällen vorzuziehen. Alkalivorbereitung bei mittleren Temperaturen (135°) und Nachoxydation bei solchem Sauerstoffdruck, daß 3 Atome Sauerstoff auf 1 Lignineinheit zur Einwirkung kommen, ist bei Anwendung geringer Alkalikonzentrationen zweckmäßig, können doch so hohe Ausbeuten mit einer 3,75% Natriumhydroxyd enthaltenden Lauge auf anderem Wege nicht erzielt werden. (Bei 135° vorbehandelte, 3,75% NaOH enthaltende Lauge wird 2–2 1/2 h auf 125° mit 3 Atomen Sauerstoff je Einheit druckoxydiert. Ausbeute 7,7%).

V. Über die Oxydation mit aromatischen Nitro-körpern, besonders mit Nitrobenzol, wurde bereits an anderer Stelle berichtet<sup>17)</sup>. Der Vollständigkeit halber sei hier eine kurze Übersicht gebracht. Zum Zwecke der Oxydation wird Lignin, Holzmehl oder Sulfitalblauge mit überschüssigem Nitrobenzol in etwa 10%iger Alkalilauge erhitzt. Dabei wächst die Ausbeute mit steigender Temperatur, um bei 160–180° ihr Maximum zu erreichen (Beispiel: Cuproxamlignin):

Temperatur	103	108	140	160	180	200
Dauer h	24	72	20	20	18	8
Reinvanillin in % des Lignins	5,7	11,2	16,0	20	20	15,5

Holzmehl gibt unter optimalen Bedingungen (3stündiges Erhitzen bei 160°) noch etwas bessere Ausbeuten: bis 26% reines Vanillin, bezogen auf den Ligninanteil des Holzes. Sulfitalblauge verhält sich analog. Hier wurden 18,5–20,6% reines Vanillin erhalten.

Ganz ähnlich verläuft die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium. Bei 2stündigem Erhitzen von Holzmehl im Autoklaven bei 125–135° wurden 20–21% reines Vanillin erhalten.

### Zusammenfassung.

Bei Anwendung milder Oxydationsmittel und geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es, ligninhaltige Stoffe zu Vanillin abzubauen. Die Ausbeuten übertreffen die bekannter Verfahren um ein Mehrfaches. Durch Reihenversuche wurden die optimalen Bedingungen der für die Technik wichtigen Druckoxydation ermittelt, besonders im Hinblick auf Anwendung geringer Alkalimengen.

Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg sind wir für seine vielseitigen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. 8. Juli 1940. [A. 83.]

## Kunststoffe als Grundlage für ein neues Verfahren zur Erhaltung alter Glasmalereien

Von Dr. RICHARD JACOBI, München. Mitteilung des Doerner-Institutes,

Werkprüfungs- und Forschungsanstalt für Maltechnik der Reichskammer der bildenden Künste

Die Verwendungsmöglichkeiten der neuen Werkstoffe auf dem Gebiete der Kunst werden durch die neue Werkprüfungs- und Forschungsanstalt für Maltechnik (Doerner-Institut) geprüft.

Ein neues Gebiet zur Verwendung von Kunststoffen ergab sich bei der Konservierung alter Glasmalereien, die z. T. bis aus dem 12. Jahrhundert stammen und somit ein unersetzliches Kulturgut darstellen.

Die Bemalung an Glasfenstern besteht darin, daß auf einem farbigen Glas eine Zeichnung mit dem sog. Schwarzlot angelegt wird. Das Schwarzlot besteht aus Oxyden des Bleis, Eisens, Kupfers, neuerdings auch Kobalts und wird in das Glas eingebrannt. Die einzelnen Stücke werden durch die bekannte Bleiverglasung miteinander verbunden.

Durch die Einflüsse der Bewitterung treten Änderungen an diesen Fenstern auf. Durch Flugstaub und Feuchtigkeit bildet sich an der Außenseite der sog. Wetterstein, der in einem gewissen Umfang den künstlerischen Reiz der Glasmalerei erhöht. An der Innenseite mit der eingebrannten Kontur des Schwarzlotes tritt Schweißwasserbildung auf infolge des Temperaturgefälles vom Innenraum zur Außenluft. Vor allem dieses Schweißwasser bewirkt durch sein jahrhundertlanges Einwirken einen chemischen Angriff des Glases infolge Herauslösens des Alkaliegehaltes.

Die Konservierung soll also das locker gewordene Schwarzlot wieder festigen und es vor weiterem Angriff durch Schweißwasser sichern. Durch die natürliche Alterung des Glases und durch den Einfluß der Bewitterung sind diese Fenster auch brüchiger und dünner geworden, so daß die Bruchgefahr durch