

Helv. chim. Acta **22**, 1048 [1939]. — (50) J. J. Milbauer, Z. analyt. Chem. **111**, 397 [1938]. — (51) J. K. Purvis, 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**, 1405 [1938]. — (54) R. B. Bradstreet, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 696 [1938]. — (55) A. Solys, Mikrochemie **19** (N. F. 13), 304 [1936]. — (56) H. Lieb u. A. Solys, ebenda, Molisch-Festschrift 298 [1936]. — (57) J. K. Purvis u. R. Wagner, Biochem. Z. **125**, 253 [1921]. — (58) P. L. Kirk, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 223 [1936]. — (59) J. Unterzucker, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 436 [1936]. — (60) H. Roth, diese Ztschr. **51**, 120 [1938]. — (61) A. Mayrhofer u. A. Wasilzyk, Mikrochemie **20** (N. F. 14), 29 [1936]. — (62) H. Ditterer, Arch. Pharmaz. Ber. dtch. pharmaz. Ges. **261** (1933). — (63) M. K. H. G. Kraineck, Mikrochemie **11**, 61 [1932]. — (64) H. Baubigny u. H. Chavanne, O. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 1197 [1903]. — (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. Alten u. E. Hille, Mikrochemie **19** (N. F. 13), 118 [1936]. — (69) Th. Leipert u. O. Watlavsek, Z. analyt. Chem. **98**, 113 [1934]. — (70) H. Lieb u. A. Solys, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 298 [1936]. — (71) E. Schwarzenbergkampf, Z. analyt. Chem. **69**, 336 [1926]; siehe auch F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 284 [1937] und E. Arzhanitsk u. F. Blümel, ebenda **2**, 185 [1938]. — (72) Th. Leipert, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 266 [1929]. — (73) F. Vieböck u. C. Brecher, Ber. dtch. chem. Ges. **68**, 9207 [1930]. — (74) C. Weygand u. A. Werner, Mikrochemie **26**, 177 [1939]. — (75) H. Doering, Ber. dtch. chem. Ges. **70**, 1887 [1937]. — (76) A. Schöberl, diese Ztschr. **50**, 334 [1937]. — (77) W. Grotz u. H. Krekeler, ebenda **46**, 106 [1933]. — (78) R. Guttemer, 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 **22** (N. F. 16), 14 [1937]. — (81) A. Werner, diese Ztschr. **52**, 130 [1939]. — (82) R. Lucas u. Fr. Graßner, Mikrochemie **6**, 117 [1928]; Berl. Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 131, 1932, Springer, Berlin. — (83) F. Feigl, R. Strebinger u. H. K. Barrenbach, 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. Hämmerl, Mikrochemie **4**, 153 [1926]. — (89) E. Schulek u. P. Vilek, 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, Vorratspflege u. Lebensmittelorsch. **2**, 281 [1939]. — (93) H. Roth, Mikrochemie **21** (N. F. 15), 227 [1938/1937]. — (94) J. Meyer u. K. Hohne, ebenda **19** (N. F. 13), 64 [1935/1936]. — (95) S. Umezawa, Bull. chem. Soc. Japan **14**, 153 [1939]. — (96) R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 64 [1937]. — (97) H. Roth, diese Ztschr. **50**, 593 [1937]. — (98) M. Boettius, J. prakt. Chem. **151**, 279 [1938]. — (99) A. Meitner u. F. Kröcker, Mikrochemie **5**, 131 [1927]. — (100) W. Graßmann

u. W. Hryde, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **188**, 32 [1929]. — (101) M. Furter u. H. Gubser, Helv. chim. Acta **21**, 1725 [1938]. — (102) J. Mika: Die exakten Methoden der Mikromethoden, Fd. Enke, Stuttgart 1939. — (103) H. Roth, Mikrochemie **11**, 140 [1932]; s. a. (P.-R. S. 192). — (104) Th. Zerevitzinoff, Ber. dtch. chem. Ges. **40**, 2023 [1907]. — (105) A. Solys, 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. dtch. chem. Ges. **34**, 3354 [1901]. — (108) F. v. Falkenhagen, Z. analyt. Chem. **99**, 241 [1924]. — (109) R. Kuhn, L. Birkhofer u. F. W. Quackenbush, Ber. dtch. chem. Ges. **72**, 407 [1939]. — (110) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 1144 [1938]. — (111) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtch. chem. Ges. **67**, 1458 [1934]. — (112) A. Elek, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 174 [1939]. — (113) Fr. Arndt u. Fr. Neumann, Ber. dtch. chem. Ges. **70**, 1835 [1937]. — (114) W. Küster u. W. Maag, 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. dtch. chem. Ges. **66**, 1274 [1933]. — (117) K. Freudenberg u. E. Weber, diese Ztschr. **38**, 280 [1925]. — (118) F. Preigl u. A. Solys, Mikrochemie **7**, 1 [1929]. — (119) A. Friedrich u. S. Rapoport, Biochem. Z. **251**, 432 [1932]; s. a. A. Elek u. R. A. Hartle, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 267 [1936]. — (120) F. Kogl u. J. J. Postousky, Liebigs Ann. Chem. **440**, 34 [1924]. — (121) F. Viditz, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 326 [1937]. — (122) K. W. Mers u. K. G. Krebs, Ber. dtch. chem. Ges. **71**, 302 [1938]. — (123) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 601 [1938]. — (124) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtch. 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 **98**, 35 [1932]. — (127) K. H. Stolla u. E. Blancke, 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. dtch. chem. Ges. **64**, 2446 [1931]. — (134) H. Willstaedt, ebenda **68**, 333 [1935]. — (135) R. Kuhn u. E. F. Möller, diese Ztschr. **52**, 58 [1934]. — (136) H. P. Kaufmann u. L. Hartweg, Ber. dtch. chem. Ges. **70**, 2554 [1937]. — (137) H. Meyer: Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. 1. Bd.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Wien 1938. — (138) A. Riecke, Ber. dtch. 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. Rast, Ber. dtch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 [1922]. — (141) H. Böhme u. E. Schneider, diese Ztschr. **52**, 58 [1939]. — (142) J. Pirsch, Ber. dtch. chem. Ges. **65**, 862, 865, 1227, 1839 [1932]; **66**, 949, 506, 815, 1694 [1933]; **67**, 101, 1115, 1303 [1934]; **68**, 67 [1935]; diese Ztschr. **51**, 73 [1938]. — (143) G. Barger, J. chem. Soc. London **85**, 286 [1904]; Ber. dtch. chem. Ges. **37**, 175 [1904]. — (144) L. Kojler, Beihalt zur Ztschr. des VDÖh 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 Sulfitcelluloseablaue der Fichte¹⁾

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. Grawe²⁾ wohl als Erster, daß durch Erhitzen von Sulfitcelluloseablaue mit Kalk auf 180° geringe Mengen Vanillin gebildet werden. Später fand K. Kürschner³⁾, daß sich die Ausbeute durch Kochen der Ablauge 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. Orcinschweifelsäure (unspezifische Farbreaktionen) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Angaben Kürschners finden M. Höning u. W. Ruzicka⁴⁾, 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 Ablauge im Autoklaven auf 160—170°. Die Bestimmung des Vanillins erfolgte nach dem von I. Hanus⁵⁾ angegebenen Verfahren mit m-Nitro-benzhydrazid. K. Kürschner u. W. Schramek⁶⁾ behaupteten, die von Höning u. Ruzicka gefundene Vanillinausbeute verbessern zu können⁷⁾. In einer systematischen Untersuchung ermittelten G. H. Tomlinson u. H. Hibbert⁸⁾ die optimalen Bedingungen der Vanillinbildung in bezug auf Alkalikonzentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung⁹⁾. Dabei wurde u. a. festgestellt, daß verschiedene, durch Aussenzen gewonnene Anteile der Ligninsulfosäure auch unterschiedliche Vanillinausbeuten ergeben. E. Hägglund u. L. C. Bratt¹⁰⁾ sowie E. Hägg-

lund u. O. Alfeldt¹¹⁾ wiesen dann nach, daß die Vanillinausbeute proportional mit dem Schwefelgehalt der Ligninsulfosäure ansteigt. H. Pauly berichtet über die Gewinnung einiger Prozente Vanillin durch Oxydation mit Eisessig-Chromsäure¹²⁾; das Ergebnis konnte jedoch nicht bestätigt werden¹³⁾.

Wie man sieht, hat sich bis jetzt die Darstellung des Vanillins nur auf die in der Ablauge enthaltene Ligninsulfosäure beschränkt, aus Holz oder isoliertem Lignin konnten bisher nur Spuren erhalten werden¹⁴⁾.

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

Es galt zunächst, die widersprechenden Angaben von Kürschner³⁾ und Höning u. Ruzicka⁴⁾ 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 Untersuchungen durchgeführt wurden — macht insofern eine Ausnahme, als durch Einwirkung von Alkali allein bei Temperaturen von 100—170° bereits einige Prozente Vanillin gebildet werden. Mehrere, an technischen Ablaugen (mit etwa 5—6% S-Gehalt des darin enthaltenen Lignin-sulfosäuren Calciums) durchgeführte Versuche nach Höning u. Ruzicka oder Tomlinson u. Hibbert, entsprechend den optimalen Bedingungen des Amer. Pat. 2069185, ergaben 3,5—4% Vanillin, bezogen auf den in der Ablauge enthaltenen Ligninanteil.

Die Bestimmung des Ligningehalts der Ablauge erfolgte bei allen Versuchen durch Feststellung des Methoxylgehalts des Abdampfungsrückstandes und Umrechnung von $\frac{1}{10}$ dieses Betrages auf ein Lignin mit 15,5% Methoxyl¹⁵⁾.

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 Medium erreicht werden kann:

¹⁾ 39. Mitt. zur Kenntnis des Lignins von K. Freudenberg u. Mitarb. Die Versuche, über die hier berichtet wird, bilden den Abschluß einer im Jahre 1923 auf Anregung von Direktor Dr. Hans Clemm begonnenen und von Direktor Dr. Müller-Clemm weitergeführten 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 Versuchsbereiche, von Seiten der Zellstofffabrik erfreuen durften. Vor allem haben wir Direktor Dr. V. Hotzenroth hierfür zu danken. Das gilt auch für die vorliegenden Versuche. Nachdem die Bildung des Vanillins durch die Oxydation des Lignins in alkalischerem Medium mit Hilfe von Oxyd des Silbers, Bleis, Quecksilbers, Kupfers und die Zweckmäßigkeit der gleichzeitigen Übertragung von Sauerstoff in Gegenwart von Manganhydroxyden gefunden war (W. Lautsch), schlug Dr. Hotzenroth die Ausdehnung der Versuche auf die Kobalthydroxyde vor.

K. Freudenberg.

²⁾ Mh. Chem. **25**, 1001 [1904].
³⁾ J. prakt. Chem. **118**, 236 [1928].
⁴⁾ Diese Ztschr. **44**, 845 [1931].
⁵⁾ Z. Unters. Lebensmittel **10**, 566 [1905]. Ausführung Fußnote ¹¹⁾.
⁶⁾ Technol. Chem. Papier-Zellstoff-Fabrik **28**, 65 [1931]; ebenda **28**, 35 [1932]; Chem. Ztschr. **1931** II, 2784, 1932 II, 611.

⁷⁾ Vgl. jedoch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345 [1936].
⁸⁾ Ebenda **58**, 345, 348 [1936].
⁹⁾ Vgl. auch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, Amer. Pat. 2069185.
¹⁰⁾ Svensk Pappers-Tidn. **39**, 347 [1936].

¹¹⁾ Svensk Pappers-Tidn. **40**, 236 [1937] zit. nach E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1939.
¹²⁾ Ber. dtch. chem. Ges. **67**, 1185 [1934], vgl. Pauly u. Feuerstein, Brit. Pat. 319747
¹³⁾ Schörygin u. Smoljaninova, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.: Ohimicheskij Slurnal. Sser. A, Shurnal obschtschei Ohmij] **4**, 1428 [1934].
¹⁴⁾ K. Kürschner: Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart 1925, vgl. aber W. Fuchs: Die Chemie des Lignins, S. 162.
¹⁵⁾ K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Ber. dtch. 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 Abbau-produkte gebildet.

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

III. Durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft bei Gegen-wart fein verteilter Metalle wie Palladium und Platin oder gasverdichtender Adsorptionskörper wie Aktivkohle, bei Tem-pe-raturen oberhalb 100°.

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

V. Durch Oxydation mit aromatischen Nitrokörpern¹⁷⁾ 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 Alkalilauge 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 cm³ 10%iger Kalilauge suspendiert und unter Rückfluß und Röhren 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) Cuproxam-lignin 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 Cuproxam-lignin (Wassergehalt 6%, entsprechend 4,7 g trockenem Lignin) werden in 300 cm³ 10proz. Kalilauge suspendiert und mit Kobalt(III)-hydroxyd versetzt, welches man durch Füllung einer mit H₂O₂ versetzten Lösung von 30 g CoSO₄ · 7H₂O mit Natronlauge erhält. Die Mischung wird dann unter Röhren und Einleiten von Sauerstoff in feiner Verteilung (Glasfritte) 48 h am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Kobalthydroxyd abzentrifugiert, die adsorbierte Substanz durch mehrfachen Aufschäumen mit verd. Natronlauge entfernt und jeweils zentrifugiert. Die alkalischen Lösungen werden vereint, mit Salzsäure angesäuert (Kongopapier) und mit überschüssigem Bicarbonat versetzt, ungetreut 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 Mangan-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, Mangan-Manganit (12—15 h Kochdauer) 6—7% Reinvanillin.

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

Es wurden 400 cm³ technische Ablaue (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 *Hibert-Tomlinson*-Verfahrens¹⁸⁾ 3 h im Rührautoklaven auf 160° erhitzt. Die Ablaue 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 Ablaue 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 Ablaue = 7,7%.

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

¹⁷⁾ 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].

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

Zu diesem Zweck wird Cuproxam-lignin mit einer verdünnten Lösung eines Palladium-sulzes durchtränkt und das Metall auf diesem durch alkalische Reduktion mit Formaldehyd in feinster Verteilung ausgeschieden. Das so vorbehandelte Lignin wird dann mit 10proz. Kalilauge unter Einleiten von Sauerstoff in feinster Verteilung unter Röhren 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*¹⁹⁾ sowie *Fr. Fischer, H. Schrader u. A. Friedrich*¹⁹⁾ 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 Temperatur-gebiet 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 Alkalins zu gering ist. Znächst sei am Beispiel des Holzmehls die Arbeitsweise kurz beschrieben.

Man bringt 40 g Holzmehl zusammen mit 400 cm³ 10proz. Kalilauge in einen Rührantoklaven von 1 l Inhalt, preßt 10 atü Sauerstoff auf und erhitzt unter Röhren 2 h auf 120°. Das Fort-schreiten der Reaktion ist durch den bald eintretenden Druckabfall erkennbar. Die Cellulose wird nach Beendigung des Versuchs durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrere Male mit verd. Natronlauge auf-geführ 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 Roh-vanillin 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 Sulfat-ablaue bei der Druckoxydation. Die Versuche zielen 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 Luftpumpe behan-delten Ablaue (vgl. 4.).

Die Ergebnisse dieser Versuche seien in Form tabellarischer Übersichten zusammengestellt.

1. 400 cm³ Ablaue, die 11 g Ligninanteil und 48 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden im Rührautoklaven auf 110° erhitzt:

- unter Füllen des Gasraums mit Stickstoff,
- unter Durchleiten von Luft von 5 atü,
- unter Durchleiten von Sauerstoff von 5 atü.

Bezeichnung	Gas	Druck ²⁰⁾ atü	Dauer h	Vanillin ²¹⁾ in % des Lignins
a)	Stickstoff	—	5	3,1
b)	Luft	5	5	5,8
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 ³ Ablaue	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

¹⁸⁾ Gesammelte Abh. Kenntnis Kohle **5**, 221, 315 [1922]. ¹⁹⁾ Ebenda **4**, 1 [1923].

²⁰⁾ Die angegebenen Drücke schließen den bei der betreffenden Temperatur herrschenden Wasserdruckdruck stets mit ein.

²¹⁾ Vanillin bedeutet stets reines Vanillin, welches mit m-Nitro-benzhydrazin nach *Hanuš* bestimmt wurde.

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

400 cm³ 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	3½ 2 4 15	1 2 3 6
Druck	25 25 25	30 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 anzugeleichen.

4. Da die Oxydation mit Kobalt(III)-hydroxyd an der Sulfitablauge ergeben hatte, daß es zweckmäßig ist, diese einer Alkalivorbehandlung 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 cm³ Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,67 g Natriumhydroxyd enthielt, wurden unter Stickstoff auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Temperatur	48	4	4	4
Temperatur	110	125	135	150-160
Vanillin in % des Lignins ..	3,2	3,0	4,9	4,1

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

Temperatur	0	2	4
Vanillin in % des Lignins ..	3,2	6	2,1

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

Die bei 135° bzw. 150-160° mit Alkali vorbehandelten Lagen 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 ₂	150-160°					135°	
	Oxydations-temperatur °C	110	110	110	110	110	125
Dauer h	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-2½	2-2½
Atome Sauerstoff je Lignineinheit	2	3	4	2	3	2	3
Zur Oxydation angewendet	Sauer-stoff	Sauer-stoff	Sauer-stoff	Luft	Luft	Sauer-stoff	Sauer-stoff
Vanillin in % des Lignins	4,3	5,3	1,5	5,4	4,9	4,9	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 cm³ Ablauge, die 8,7 g Lignin und 14,67 g Natriumhydroxyd enthielt, wurde 4 h bei 125° erhitzt, unter Aufpressen von 20 atü Luft bei einem zur Verfügung stehenden Gasraum von 410 cm³ (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 auch 1½ stdg. Einwirkung einen Abfall der Ausbeute auf 3,6%.

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.

Faßt man die bei der Druckoxydation der Sulfitablauge 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. Alkalivorbehandlung 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 Ausbeute mit einer 3,75% Natriumhydroxyd enthaltenden Lauge auf anderem Wege nicht erzielt werden. (Bei 135° vorbehandelte, 3,75% NaOH enthaltende Lauge wird 2-2½ h auf 125° mit 3 Atomen Sauerstoff je Einheit druckoxydiert. Ausbeute 7,7%).

V. Über die Oxydation mit aromatischen Nitrokörpern, besonders mit Nitrobenzol, wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹⁷⁾. Der Vollständigkeit halber sei hier eine kurze Übersicht gebracht. Zum Zwecke der Oxydation wird Lignin, Holzmehl oder Sulfitablauge 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: Cuproxamligin):

Temperatur	103	103	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 (3ständiges Erhitzen bei 160°) noch etwas bessere Ausbeuten: bis 26% reines Vanillin, bezogen auf den Ligninanteil des Holzes. Sulfitablauge verhält sich analog. Hier wurden 18,5-20,6% reines Vanillin erhalten.

Ganz ähnlich verläuft die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium. Bei 2ständigem 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 vielen Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

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