

ich bei der Hydrogenisation des Pinens in Gegenwart von Palladium bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt habe¹²⁾, bzw. das durch sorgfältige Fraktionierung des Sabatierschen Pinans erhaltene Produkt? Bei solch einem Pinan, Sdp. 168—168.5° (korr.), $d_4^{20} = 0.8542$ und $n_D^{20} = 1.4601$, ist das Inkrement der Molarrefraktion bedeutend geringer (0.36). Meines Erachtens dürfen wir hierhin vielleicht einen Hinweis darauf erblicken, daß unter gewissen Bedingungen der katalytischen Reduktion das Pinen eine Isomerisierung seines Ringsystems erleidet, und daß im Hydrogenisationsprodukt des Pinens der Picean-Ring durch den Trimethylen-Ring ersetzt zu sein scheint.

168. J. Marcusson: Die Struktur der Huminsäuren und Kohlen.

[Aus d. Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 23. März 1925.)

Zugunsten der Auffassung, daß die Huminsäuren den Furan-Kern enthalten, war vom Verfasser früher die Synthese der Huminsäure aus Furan, Furol und Furan-carbonsäure angeführt¹⁾. Diese Körper bilden unter der Einwirkung konz. Salzsäure ein in Lösungsmitteln unlösliches Humin, das durch gelinde Alkalischemelze in Huminsäuren überführbar ist. Der Reaktionsverlauf wurde früher so erklärt, daß der Furan-Kern durch Wasseraufnahme gesprengt wird unter Bildung von β, β' -Dioxy-divinyl, welches sich in Succindialdehyd umlagert und dann zu einem Difuran-Körper kondensiert.

Zu dieser Synthese hat W. Eller²⁾ bemerkt, daß sie nicht den Verhältnissen in der Natur Rechnung trüge, bei denen zunächst Huminsäuren, dann erst Humine entständen. Es ist jetzt aber gelungen, vom Furol aus unmittelbar zu Huminsäuren zu gelangen, und zwar durch Autoxydation. Hierzu führte die Beobachtung, daß ein längere Zeit aufbewahrtes, dunkelbraun gefärbtes Furol-Präparat auf Zusatz von Äther Huminsäuren ausschied. Der Autoxydationsversuch wurde so vorgenommen, daß frisch destilliertes Furol bei Gegenwart von 1-proz. Natronlauge auf Watte verteilt und unter einer Glasglocke der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wurde. Schon bald trat Braunfärbung ein, die sich mehr und mehr vertiefte. Der Sauerstoff wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Die Isolierung der Huminsäure erfolgte derart, daß die Watte mit Wasser versetzt, die wäßrig-alkalische Lösung mit Äther behufs Entfernung unveränderten Furols ausgeschüttelt und nach kurzem Erwärmen (behufs Entfernung anhaftenden Äthers) angesäuert wurde. Die ausfallende Huminsäure war nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Ammoniak glatt löslich. Der neu beschriebene Weg zur Gewinnung von Huminsäuren verläuft unter so milden Bedingungen, daß die Annahme einer intermediären Ringsprengung nicht erforderlich ist³⁾. Gegen eine Ringsprengung spricht auch die Beobachtung, daß Furfuralkohol schon mit einem Tropfen Salzsäure unter explosionsartiger Heftigkeit reagiert, wobei die ganze Masse in braunschwarze Produkte um-

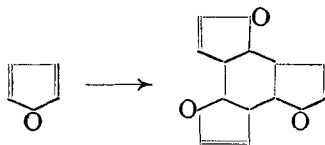
¹²⁾ B. 44, 2784 [1911].

¹⁾ B. 54, 542 [1921].

²⁾ Brennstoff-Chemie, 3, 50 [1922].

³⁾ Gegen die Annahme einer Sprengung des Furan-Kerns bei der Einwirkung von Salzsäure hat sich schon früher K. G. Jonas ausgesprochen.

gewandelt wird. Die Polymerisation der Furan-Körper dürfte derart verlaufen, daß sich drei Furan-Kerne unter Bildung eines Sechsrings zusammenschließen nach dem Schema:



Diese Formulierung findet ein Analogon in der neuerdings von Troensegaard aufgestellten Eiweiß-Formel, bei der drei Pyrrol-Ringe ebenfalls einen Sechsring bilden, und nähert sich der von Schrauth⁴⁾ aufgestellten Lignin-Formel; sie erklärt die Bildung von Benzol-carbonsäuren bei der Druckoxydation der Huminsäuren, die Entstehung von Phenolen bei der trocknen Destillation, von Protocatechusäure bei der Kalischmelze, von Nitro-phenolen (Hexanitro-diresorcin) bei durchgreifender Nitrierung, von Chloranil bei der Chlorierung usw. Diese Reaktionen sind als Beweis für die rein aromatische Struktur der Huminsäuren aufgeführt, dabei ist aber unberücksichtigt gelassen, daß der Furan-Kern leicht, weit eher als der Sechsring, aufgespalten wird.

Natürliche und künstliche Huminsäuren zeigen weitgehende Übereinstimmung in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Einen wesentlichen Unterschied sehen allerdings Fischer und Schrader im Verhalten bei der Druckoxydation. Bei dieser ergaben nach den genannten Forschern Zucker-Huminsäuren Benzol- und Furan-carbonsäuren, natürliche Huminsäuren nur Benzol-carbonsäuren. Der Unterschied ist aber nur ein scheinbarer. Die Furan-carbonsäuren wurden durch Kohlensäure-Abspaltung und Kennzeichnung des gebildeten Furans mittels der Fichtenspan-Reaktion (Grünfärbung) nachgewiesen. Im Falle der natürlichen Huminsäuren färbte sich der Span nicht grün, sondern carminrot, gleichzeitig trat basischer Geruch auf. Dieses Verhalten ist leicht erklärlich. Natürliche Huminsäuren enthalten im Gegensatz zu den Zucker-Huminsäuren stets Stickstoff. Dieser wird bei der Reaktion abgespalten und bildet bei der hohen Temperatur (400⁰) mit Furan das basische Pyrrol, für das die Carminrotfärbung des Fichtenspans charakteristisch ist. Der Fischer-Schradersche Befund spricht daher eher für als gegen das Vorliegen von Furan-Kernen in der natürlichen Huminsäure.

Direkt weist auf Furan-Struktur Folgendes hin: Es ist bekannt, daß trimolekulares Benzofuran (Cumaronharz) bei der trocknen Destillation unter Bildung von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und monomolekularem Benzofuran zerfällt. Aus dem Destillat kann durch Schwefelsäure wiederum Cumaronharz abgeschieden werden. Diese Reaktion wurde auf die natürlichen Huminsäuren übertragen. Dabei wurde anstelle von Schwefelsäure für die Polymerisation des Destillates konz. Salzsäure verwandt, die nach meinen Untersuchungen Furan-Körper in Humine umwandelt. Zur Verwendung kam Wellmitzer Kohle, die (wie Kasselerbraun) größtenteils aus freien Huminsäuren besteht. Der Schwelversuch wurde so geleitet, daß die abziehenden Gase durch ein mit alkoholischer Salzsäure beschicktes Reagensglas hindurchstrichen. Die alkoholische Lösung färbte sich all-

⁴⁾ Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

mählich dunkler; sie wurde nach Beendigung des Versuches unter Zusatz von etwas konz. wäßriger Salzsäure zur Trockne gebracht. Dabei blieben feste, schwarze, alkali-unlösliche Kondensationsprodukte zurück.

Das bei dem Versuch erhaltene Schwelwasser hinterließ beim Abdampfen ein gelbbraunes Öl, welches beim Erhitzen mit Salzsäure (bis zur Trockne) alkali-lösliche Huminsäuren lieferte. Die wäßrige Lösung des Öles färbte Fuchsin-Schweflige-Säure rot, reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und gab die Anilinacetat-Reaktion auf Furan-aldehyde (Rotfärbung). Letztere Reaktion ist schon von O. Burian⁵⁾ bei der trocknen Destillation natürlicher und künstlicher Huminsäuren mit Kalk beobachtet worden; sie ist tunlichst mit frischem Schwelwasser auszuführen.

Die gleichen charakteristischen Schwelprodukte wie sie die Wellmitzer Kohle gab, lieferten aus ihr mit 3-proz. alkoholischer Salzsäure hergestellte Huminsäure-äthylester.

Gegen die Furan-Struktur der Huminsäuren ist von Fischer und Schrader noch geltend gemacht, daß diese Säuren leicht, durch Autoxydation, aus Lignin entstehen, dem aromatische Konstitution zukomme. Es ließ sich jetzt aber nachweisen, daß auch das Lignin den Furan-Kern enthält. Zur Durchführung der Versuche dienten Ligninsäuren, die aus Kienholz durch Behandeln mit Natronlauge unter Druck gewonnen waren. Die aus der alkalischen Lösung mit Mineralsäure ausgefallten Produkte wurden noch mit Äther behufs Entfernung von Fett- und Harzsäuren ausgezogen. Dann wurden die Ligninsäuren einer trocknen Destillation unterworfen. Die abziehenden Gase wurden wiederum durch alkoholische Salzsäure hindurchgeleitet, aus der dunkle, alkali-unlösliche Kondensationsprodukte gewonnen wurden. Das Schwelwasser lieferte mit Salzsäure alkali-lösliche Huminsäuren und gab die Reaktionen mit Silbernitrat, Fuchsin-Schwefliger-Säure und Anilinacetat in gleicher Weise wie das Schwelwasser der Wellmitzer Kohle.

Der neben dem Schwelwasser erhaltene Teer wurde nach dem Verfahren von Hönig und Spitz in verseifbare und unverseifbare Anteile zerlegt. Das Unverseifbare war ein rotgelbes Öl; es wurde mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war braunschwarz, halbfest. Die festen Anteile wurden durch Äther unlöslich abgeschieden, sie bestanden aus alkali-löslichen Huminsäuren.

Bei einem zweiten Versuch wurde ligninsulfonsaures Natrium geschwelt, das aus Sulfitlauge durch Aussalzen gewonnen war. Schwelwasser und Teer zeigten das gleiche Verhalten wie im Falle der Ligninsäuren.

Außer den angeführten Beobachtungen spricht auch die Tatsache, daß sowohl Lignin wie Furfurol (siehe oben) bei der Autoxydation in Gegenwart von Alkali Huminsäuren bilden, für die Furan-Struktur des Lignins.

Die aus Cellulose und Lignin in der Natur gebildeten Huminsäuren gehen unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung allmählich in Braunkohle über. Man kann den Umwandlungsprozeß im Laboratorium nachahmen durch Erhitzen der Huminsäuren auf 250° unter Luftabschluß z. B. bei Gegenwart von Mineralöl. Dabei bilden sich Pyrohuminsäure-anhydrid und Humin-keton. Die gleichen Bestandteile finden sich in der Braunkohle. Der natürliche Prozeß verläuft bei niedrigen Temperaturen, bei der Umwandlung bleibt

⁵⁾ Brennstoff-Chemie 6, 52 [1925].

der Furan-Kern erhalten. Demzufolge konnten im (frischen) Schwelwasser einer gewöhnlichen Braunkohle (Feuerkohle) Furan-aldehyde durch Farbenreaktionen und Huminsäure-Bildung (unter Einwirkung konz. Salzsäure) nachgewiesen werden.

Die Furan-Struktur der Braunkohle erklärt ungezwungen eine neuere, sehr wertvolle Beobachtung von F. Fischer⁶⁾ und M. Frey, für die bisher keine Erklärung vorlag. Von den genannten Forschern ist festgestellt, daß Braunkohlen - Halbkoks (Rückstand der Teergewinnung) beim Hydrieren mit Wasserstoff unter Druck nach Bergius erneut beträchtliche Mengen Teer liefert, der neben Kohlenwasserstoffen 20% Phenole enthält. Offenbar finden sich im Halbkoks noch kondensierte, unter Neubildung eines Sechsringes zusammengesessene Furane; durch die Hydrierung wird der Furan-Kern gesprengt, und es entstehen Phenole, aus diesen weiterhin Kohlenwasserstoffe.

Die Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle erfolgt in der Natur bei erhöhter Temperatur und höherem Druck. Es ist gelungen, die Umwandlung auch im Laboratorium zu erzielen, und zwar durch Druck-erhitzung der Braunkohle⁷⁾. Beim Übergang der Braunkohle in Steinkohle bleibt der Furan-Kern erhalten. Infolgedessen zeigen Braun- und Steinkohle analoges Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, Chlorjod, ätherische Salzsäure usw.⁸⁾. Es handelt sich im wesentlichen um Additionsreaktionen, welche durch das cyclisch gebundene Sauerstoffatom des Furan-Kerns bedingt werden.

Bei der trocknen Destillation der Steinkohle entsteht Benzofuran (Cumaron), das sich in der Fraktion 155—185° des Teeres anreichert. Man gewinnt aus dieser bis zu 40% Cumaronharz.

Der Nachweis, daß Huminsäure, Lignin, Braun- und Steinkohle den Furan-Kern enthalten, bietet ein erhebliches Argument gegen die Fischer-Schradersche Lignin-Theorie.

169. Burckhardt Helferich, Ludwig Moog und Adolf Jünger: Über den Ersatz reaktionsfähiger Wasserstoffatome in Zuckern, Oxy- und Amino-säuren durch den Triphenylmethyl-Rest.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. März 1925.)

Die Darstellung eines Triphenylmethyläthers vom α -Methylglucosid hat vor kurzem zu der Synthese eines Disaccharid-glucosids geführt¹⁾. Um diese neue Möglichkeit nach mehreren Richtungen auszu-dehnen, war es zunächst nötig, Triphenylmethyläther auch von anderen Zucker-Derivaten oder von Zuckern selbst zu gewinnen. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dieser Aufgabe.

Die Darstellung ist dieselbe wie bisher: Eine Lösung der hydroxylhaltigen Verbindung mit der äquimolekularen Menge Triphenyl-chlor-methan in absol. Pyridin wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei

⁶⁾ Brennstoff-Chemie 6, 79 [1925].

⁷⁾ vergl. Marcusson, Z. Ang. 36, 43 [1923].

⁸⁾ Z. Ang. 32, 114 [1919].

¹⁾ A. 440, 1 [1924].