

Überhitzung: 6 g Substanz wurden 13 Stdn. im Bombenrohr auf 285–295° erhitzt. Es wurde neben einer reichlichen Menge salzsäure-haltigen Wassers ein dunkles, zähes Öl erhalten, das in Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Soda eine geringe Menge *p*-Chlor-benzoesäure erhalten. Beim Verdunsten des Äthers schied sich in dem Öl etwas feste Substanz ab, die mittels Petroläthers, in welchem sich das Öl löste, in einer Menge von etwa 0.1 g isoliert wurde. Sie wurde aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 156° erhalten.

0.0796 g Sbst.: 0.2097 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₉H₁₆OCl₂. Ber. C 68.88, H 4.83. Gef. C 71.87, H 5.18.

3.922 mg Sbst. (nach nochmaligem Umkrystallisieren): 10.210 mg CO₂, 1.808 mg H₂O.

Ber. C 68.88, H 4.83. Gef. C 71.02, H 5.16.

Aus dem Öl ließ sich keine näher zu bestimmende Substanz gewinnen.

Wenn somit die erwarteten halogen-substituierten Cyclohexen-Derivate bei diesem Versuch nicht mit Sicherheit erhalten wurden, so darf doch im Hinblick auf ähnliche Verhältnisse bei der Überhitzung des entsprechenden 1.6-Diketons (s. oben) wohl angenommen werden, daß auch hier die Überhitzung unter mildernden Bedingungen den gewünschten Verlauf nehmen wird.

450. Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp:

Die Umwandlung verholzter Pflanzenmaterie in Kohle, III.: Zucker-Bildung als Zwischenstufe der Verkohlung.

[Aus d. Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.]
(Eingegangen am 21. August 1925.)

In zwei vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ haben wir Versuche mitgeteilt, die beweisen, daß man durch ein Erhitzen von Holz-Zellstoff mit konz. Salzlösung kohlen-artige Substanzen darstellen kann, die in ihrer prozentualen Zusammensetzung zwischen der Braunkohle und der Steinkohle stehen. Die Verkohlung gelingt, wie a. a. O. ausgeführt ist, mit Chlormagnesium-Lösung am leichtesten, so daß, worauf bereits hingedeutet wurde, die Möglichkeit einer hydrolytischen Wirkung der aus Chlormagnesium abspaltbaren Chlorwasserstoffsäure vorliegt. Über die Bedingungen, unter denen aus Chlormagnesium-Lösung bei Gegenwart von Pflanzenfaserstoffen Chlorwasserstoff abgespalten wird, haben wir uns in einer vorhergehenden Abhandlung in dieser Zeitschrift²⁾ geäußert.

Nach den dort mitgeteilten Versuchsergebnissen unterliegt es keinem Zweifel, daß Salzsäure durch Spaltung entsteht und diese Salzsäure hydrolytische Wirkungen auf das Pflanzenfasermaterial, in vorliegendem Falle auf Holz-Zellstoffe, ausüben kann. Da die Spaltung bei verhältnismäßig hoher Temperatur (145–180°) verläuft, ist es nicht wohl möglich, den sich bildenden Zucker abzufangen. Er unterliegt unmittelbar nach seiner Bildung der Umwandlung in Huminsäure.

Die Bildung der Huminsäure vollzieht sich aber nicht nur unter Druck, sondern auch schon unter den üblichen atmosphärischen Bedingungen, z. B. in den Torfmooren und Baumsümpfen. Nach allgemeiner Annahme ist die

¹⁾ B. 57, 319, 881 [1924]. ²⁾ B. 58, 1354 [1925].

Bildung der Huminsäure die Vorstufe der Verkohlung. Die letztere kann nach unserer Anschauung in einer Umwandlung von Huminsäure durch konz. Salzlösung bestehen.

Huminsäuren konnten in der Natur aus den durch Hydrolyse gebildeten Zuckern hervorgehen. Diese Hydrolyse kann durch organische Säuren, abgesehen von Pilzen und Bakterien, bewirkt werden. Zur experimentellen Prüfung dieser Vermutung wurden Holz-Zellstoffe mit Oxalsäure zu Traubenzucker hydrolysiert und durch nachfolgende Druck-Erhitzung in Huminsäure umgewandelt.

400 g Holz-Zellstoff wurden mit 4 l einer 2-proz. Oxalsäure-Lösung 30 Min. auf 170° erhitzt. Der Druck betrug etwa 9 Atmosphären. In der Lösung konnte nach Filtration von dem verkohlten Zellstoff und Entfernung der Oxalsäure durch Bariumcarbonat der Zucker als Phenylhydrazon isoliert und nachgewiesen werden.

4 l einer 1-proz. Traubenzucker-Lösung werden mit 80 g Oxalsäure 6 Stdn. im Bronze-Autoklaven auf 130° erhitzt. Die entstehende braune Substanz war alkali-löslich. Aus der alkalischen Lösung wurde die Huminsäure mit Salzsäure gefällt und gut ausgewaschen. Sie wurde dann mit überschüssiger 35-proz. Chlormagnesium-Lösung im Einschmelzrohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt ergab nach Auswaschen und Auskochen mit Salzsäure zwecks Entfernung von Mineralbestandteilen eine kohlenartige Substanz. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte erhalten:

0.1024 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.3404 g H₂O. — Gef. C 66.30, H 3.72.

0.1133 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.3533 g H₂O. — Gef. C 66.36, H 3.49.

Die erhaltene kohlenartige Substanz gleicht vollständig den in unserer ersten Abhandlung beschriebenen, aus Holz-Zellstoffen mit Hilfe von Chlormagnesium erhaltenen Stoffen. Sie zeigt auch deren von der gewöhnlichen Braunkohle abweichendes Verhalten bezüglich der Löslichkeit in Natronlauge und das Fehlen von größeren Mengen benzol- oder alkohol-benzol-löslicher Substanz. Aus diesen Tatsachen wird man den Schluß ziehen müssen, daß der Holz-Zellstoff für sich allein nicht zur Kohlenbildung befähigt ist. Die entstehenden kohlen-artigen Substanzen sind nicht identisch mit Braun- oder Steinkohlen. Wir haben in unserer ersten Abhandlung dies auch nicht behauptet. Wenn demnach Krönig³⁾ darauf hinweist, daß die von uns erhaltenen Produkte keine typischen Ähnlichkeiten mit Braunkohlen aufweise, so muß ausdrücklich festgestellt werden, daß wir uns dessen voll bewußt waren und darum auch den Ausdruck „kohlen-artige Substanzen“ sowohl in der Überschrift wie im Texte der Abhandlung gebraucht haben.

Nach unserer Anschauung sind bei der Kohlenbildung sowohl Lignin als auch Cellulose beteiligt. Wenn dies der Fall ist und Chlormagnesium-Lösung bei der geologischen Kohlenbildung eine Rolle gespielt hat, mußten aus der Verkohlung von Holz Produkte hervorgehen, die entweder Braun- oder Steinkohlen sind oder in ihrem Verhalten zwischen diesen Haupttypen der Kohle stehen. Wir haben deshalb Fichtenholz der Verkohlung in zwei Phasen unterzogen, indem wir zunächst mit Oxalsäure unter Druck erhitzten und das Reaktionsprodukt hierauf einer weiteren Erhitzung mit starker Chlormagnesium-Lösung unterwarfen. Die Erhitzung mit Salzlösung wurde während 8 und während 100 Stdn. durchgeführt und die so gewonnenen kohligen Substanzen untersucht. Die Versuchsanordnung war die folgende:

³⁾ Brennstoff-Chemie 5, 241 [1924].

400 g Fichtenholz wurden in 4 l einer 1-proz. Oxalsäure-Lösung 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Die beginnende Verkohlung machte sich durch Dunkelfärbung bemerkbar. Nach Zugabe von Chlormagnesium bis zu einer Konzentration von etwa 35 % wurde weitere 100 Stdn. bei 180° erhitzt. Der Druck betrug etwa 5 Atmosphären. Nach Abfiltrieren der verkohlten Masse, Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen ergab sich eine Ausbeute von 50 %.

Analyse 1. 0.1099 g Subst.: 0.2856 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — Gef. C 70.90, H 3.9.

Analyse 2. 0.1116 g Subst.: 0.2908 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — Gef. C 71.09, H 3.7.

Bei gleicher Versuchsanordnung und einer Erhitzungsdauer von nur 8 Stdn. ergeben sich geringere Werte für Kohlenstoff.

Analyse 1. 0.1793 g Subst.: 0.4094 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — Gef. C 62.2, H 3.9.

Analyse 2. 0.1243 g Subst.: 0.2829 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — Gef. C 62.1, H 4.1.

Die so gewonnene Kohle wurde außer auf prozentuale Zusammensetzung, Alkohol- und Benzol-Löslichkeit auch auf Soda-Löslichkeit und Koksbildungsvermögen untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in nachstehender kleinen Zahlentafel zusammengestellt:

	8 Stdn. (%)	100 Stdn. (%)
Gehalt an Kohlenstoff	62.2	71
Gehalt an Wasser	4	3.8
Benzol-Löslichkeit	3.4	5.6
Alkohol-Benzol-Löslichkeit	11.3	12.2
Koksausbeute	46.4	47.1
Soda-Löslichkeit (konz.)	4.9	2.2

Aus den Zahlen ergibt sich nach unserer Meinung, daß mit Hilfe des geschilderten Verfahrens kohlen-artige Substanzen entstanden sind, welche sich in ihrem Verhalten den natürlichen Kohlen eng anschließen und etwa als zwischen Braun- und Steinkohle stehend anzusprechen sind. Die bei den Braunkohlen noch beträchtliche Soda-Löslichkeit ist zu einem erheblichen Teile verschwunden. Der Bitumen-Gehalt, d. h. das Alkohol-Benzol- bzw. Benzol-Lösliche, ist bei beiden Kohlen von ziemlich gleicher Größenordnung. Von besonderem Interesse ist, wie durch die Verlängerung der Verkohlungsdauer der Kohlenstoff-Gehalt der Produkte erheblich anwächst. Wir sind der Meinung, daß bei längerer Dauer der Verkohlung die Steinkohlen-Ähnlichkeit noch mehr hervortreten wird. Die Versuche scheinen uns aber auch schon jetzt zu beweisen, daß auf dem angegebenen Wege Kohlen gebildet werden können. Wir wollen aber natürlich nicht behaupten, daß in der Natur die Kohlenbildung sich in so kurzer Zeit und bei den angegebenen Temperaturen und Drucken vollzogen hat. Wahrscheinlich wird bei längeren Zeiträumen die Temperatur niedriger sein dürfen, so daß gewaltsame Reaktionen, Erhitzung bei höherer Temperatur unter hohem Gebirgsdruck, nicht unbedingt angenommen werden müssen, um die Bildung der Kohlen zu erklären.

Die nicht völlige Identität der künstlichen Kohle mit der natürlichen kann, abgesehen von der ungenügenden Zeitdauer der Versuche, auch noch darin ihre Ursache haben, daß das Holz, welches die Hauptmenge der Kohlen gebildet hat, in seiner Zusammensetzung, insbesondere bezüglich seines Harz-Fett-Gehaltes von dem Fichtenholz abweichen mag. Wir werden die Versuche mit harz- und fettreichem Holze fortsetzen, ferner feststellen, was aus isoliertem Lignin bei der Naßverkohlung mit Chlormagnesium entsteht.