

Abspaltung des Vinylbromids zu Acetylen herrühren. Daraus ergab sich eine Ausbeute von 44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid.

b) mit Natriummercaptid: 8.5 g Natriummercaptid wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und mit 18.8 g Äthylidenbromid auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus; bei der Destillation desselben gingen bei 90—91° 3 g Vinyl-äthyl-sulfid, entspr. 24.1% Ausbeute als Öl über, das Bromwasser entfärbte.

0.4314, 0.5473 g Sbst.: 1.1450, 1.4585 g BaSO₄.
C₄H₈S. Ber. S 36.39. Gef. S 36.45, 36.60.

Bei 185—187° folgten 2.5 g eines Öles, das durch seinen Siedepunkt und sein bei 75° schmelzendes Sulfon — das α, α -Diäthylsulfonyl-äthan, CH₃.CH(SO₂.C₂H₅)₂⁷⁾ — als Dithio-acetal erkannt wurde. Dieses Sulfon erhielten wir durch Oxydation mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung. Aus der Bestimmung des Broms in dem wäßrigen Anteil des Reaktionsgemisches berechnete sich die Gesamtumsetzung auf 48.7%. Die Ausbeute an Vinyl-äthyl-sulfid betrug 24.1%, die an Dithio-acetal 21.2%.

c) mit Anilin: 9.3 g Anilin und 18.8 g Äthylidenbromid wurden im Ölbad auf 120—125° erwärmt. Die Aufarbeitung ergab die Bildung von 59.6% Vinylbromid. Die Bestimmung des in Lösung befindlichen Bromions ergab die gleiche Umsetzung.

d) mit Natrium-malonester: Natrium-malonester aus 20 g Natrium und 145 g Malonester in 240 ccm absol. Alkohol wurde mit 90 g Äthylidenbromid im Autoklaven auf 110—120° bei einem Anfangsdruck von 2.5 Atm., der aber im Verlauf von 10 Stdn. auf 5.5 Atm. stieg, erhitzt. Nach dem Erkalten machte sich beim Öffnen ein Geruch nach Vinylbromid bemerkbar. Nach Abdestillieren des Alkohols schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Öl ab. Bei der Destillation desselben erhielten wir neben unverändertem Äthylidenbromid und Malonester bei 116—118° (20 mm) 19 g oder 21% Äthyliden-malonester. Aus der Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung ergab sich aber eine Gesamtumsetzung von 68.3%, der Unterschied entfiel also auf das gebildete Vinylbromid und den Destillations-Rückstand.

0.1518, 0.2124 g Sbst.: 0.3220, 0.4500 g CO₂, 0.1040, 0.1458 g H₂O.
C₈H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58. Gef. C 57.85, 57.78, H 7.67, 7.68.

165. Walter Fuchs: Über thermische Spaltungen des Fichten-Lignins; I.: Silber-Destillation von techn. Willstätter-Lignin.

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 14. Februar 1927; eingegangen am 5. März 1927.)

Wenn man annimmt, was man mit einigem Rechte tun kann, daß das Fichten-Lignin nach dem Bauplan eines großen Moleküls zusammengefügt ist, so lassen sich derzeit folgende Aussagen machen: Für einen Teil dieses Moleküls, und zwar etwa ein Viertel, kommt die Struktur eines methylierten Brenzcatechin-Derivates in Frage. Denn die bei verschiedenen Untersuchungen¹⁾ gewonnenen Substanzen Brenzcatechin, Protocatechusäure, Guajacol, Vanillin, Vanillinsäure und Eugenol bilden offenbar eine zusammengehörige Gruppe, in welcher die Protocatechusäure in der besten bisher

⁷⁾ Fromm, A. 253, 140 [1889].

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.

bestätigten Ausbeute von rund 20% gewonnen wurde, und in welcher das Eugenol bisher die komplizierteste Struktur besitzt. Für einen anderen Teil des Lignin-Moleküls, gleichfalls etwa ein Viertel, kommt sodann die Struktur eines ungesättigten Zucker-, und zwar Hexose-Komplexes, in Betracht²⁾. Die vorliegende Untersuchung enthält Anhaltspunkte dafür, daß die eben genannten beiden Komplexe trotz mancher chemischen Übergangsmöglichkeiten im Lignin voneinander unterschieden werden können oder mit anderen Worten, daß beide primär anwesend sind.

Eine Reihe von Untersuchungen der Literatur¹⁾ enthält nun Hinweise, daß sich im Molekül des Fichten-Lignins außer dem Hexal- und außer dem Eugenol-Komplex auch noch andere Bau-elemente befinden können. R. Willstätter und Kalb³⁾ haben die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor studiert und dabei eine größere Anzahl von Fraktionen flüssiger Kohlenwasserstoffe erhalten, die den Eindruck hydro-aromatischer Gemische erweckten, die Absonderung irgend eines markanten chemischen Individuums aber nicht gestatteten. Ganz ähnlich waren die Resultate, welche P. Karrer und Bodding-Wiger⁴⁾ bei der Zinkstaub-Destillation von Lignin erhielten, indem unter den Produkten nur spurenhafte Mengen von Krystallen auftraten. Ebenso lieferte die von A. Pictet und Gaulis⁵⁾ studierte Vakuum-Destillation neben Phenolen ein kompliziertes Kohlenwasserstoff-Gemisch; letzteres ließ mindestens 8 Fraktionen teils gesättigter, teils ungesättigter Körper unterscheiden, wobei als unmittelbar charakterisierbares Individuum der kristallisierte Kohlenwasserstoff Melen $C_{30}H_{60}$, sowie ein durch ein Bromderivat charakterisierbarer Kohlenwasserstoff erhalten wurde. Unter Pictets Phenolen befand sich das Eugenol. Reichliche Mengen phenolischer Produkte haben Franz Fischer⁶⁾ und H. Tropsch bei der Destillation von Lignin erhalten, wobei sie auf ein Gewirre äther-löslicher und äther-unlöslicher Phenole und Phenol-carbonsäuren stießen. Endlich sei auf die von F. Fischer⁶⁾ und seinen Mitarbeitern gewonnenen verschiedenen Carbonsäuren des Benzols bis zur Benzol-pentacarbonsäure als Abbauprodukte des Lignins hingewiesen.

Diese Befunde der Literatur ließen es zunächst als möglich erscheinen, daß das Fichten-Lignin ein höchst kompliziertes Gemenge sei. Auch in einem Gemenge können natürlich einzelne Bausteine, in diesem Falle der Hexal-Komplex und der Guajacol-Komplex, verschiedenen Komponenten in gleicher Weise zukommen. Zwischen diesen Bausteinen konnte aber experimentell gewissermaßen ein Chaos, durch den einzelnen Forscher kaum zu entwirren, herrschen. Allein die neuerliche, modifizierte Aufnahme des den eben erwähnten Arbeiten zugrunde liegenden Gedankens energischer Molekül-Sprengung ergab eine bemerkenswerte Vereinfachung des allgemeinen Eindrucks.

Als Versuchsmaterial diente technisches Willstätter-Lignin, der Rückstand der Verzuckerung des Holzes mit überkonzentrierter Salzsäure. Dieses Lignin erwies sich sowohl bei der Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure als auch mit Schwefelsäure von 70% als völlig unverzuckerbar. Die Unfähigkeit, Zucker zu liefern, blieb auch nach der Behandlung mit Benzopersäure bestehen. Bei der Kalischmelze lieferte das Lignin, wie durch eine besondere colorimetrische Bestimmung festgestellt wurde, 16–18% Protocatechusäure.

²⁾ B. 60, 776 [1927]. ³⁾ B. 55, 263 [1922].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 6, 817 [1923]. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 6, 627 [1923].

⁶⁾ Die Arbeiten finden sich in den „Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle“, 1–7, Berlin 1917 ff.

Das Präparat wurde, mit Silberpulver gemischt, bei 280–300° trocken destilliert. Das anfallende Destillat bestand aus einer wäßrigen und einer teerigen Schicht; bei gut gelungenen Versuchen wurden insgesamt etwa 10% vom Ausgangsmaterial in Form organischer Verbindungen wiedergewonnen.

Die wäßrige Schicht enthielt Brenzcatechin, welches mit Hilfe seiner Eisenchlorid-Reaktion auch quantitativ bestimmt werden konnte, sowie ferner etwas Guajacol. Auch organische Säuren fanden sich in dem Destillat. Der merkwürdigste Befund war jedoch der Nachweis von 5-Oxymethyl-furfurol, welches in einer Ausbeute von etwa 1% in der wäßrigen Lösung enthalten war. Die Substanzen des wäßrigen Destillates sind mit diesen Befunden sicher noch nicht völlig entwirrt.

Beim Studium der wäßrigen Lösung wurde folgende anregende Beobachtung gemacht: Beim Neutralisieren des Destillates mit Natriumbicarbonat schlug schon bei schwacher alkalischer Reaktion, p_H etwa 7.6, die hellgrüne Farbe der Lösung in dunkelbraun um, und die vorher wasserklare Flüssigkeit schied dunkle Substanzen aus. Letztere waren löslich in Alkali, durch Säure wieder fällbar; mit ihrem Auftreten verschwand das Brenzcatechin fast völlig aus der Lösung, und auch die Menge des Oxymethyl-furfurols nahm ab. Durch die leichte Kondensierbarkeit von Oxymethyl-furfurol mit Brenzcatechin-Körpern bei schwächster alkalischer Reaktion entstehen demnach Stoffe, die einerseits an Körper nach Art des Furfurol-Phloroglucids, andererseits an Huminsäuren erinnern. Die Beobachtung dürfte für die biologische Theorie der Humifizierung Bedeutung gewinnen. Was insbesondere die experimentellen Probleme der Lignin-Chemie betrifft, so könnte hier die Ursache so manches unbefriedigenden oder komplizierten Resultates liegen. Das Oxymethyl-furfurol oder verwandte Körper, dem Hexal-Komplex des Fichten-Lignins entstammend, wären durch die Kondensierbarkeit mit den Abkömmlingen des Brenzcatechin-Komplexes Störenfriede, deren mögliche gewordene Entfernung wohl günstigere Verhältnisse für die weitere Untersuchung schaffen wird.

Auch in dem teerigen Destillat findet sich etwas Oxymethyl-furfurol, welches auch hier zumindest in geringem Grade zur Bildung huminsäure-artiger Stoffe Anlaß gibt. Im übrigen gab jedoch auch diese teerige Schicht, welche bisher in der Höchstausbeute von etwa 7% gewonnen wurde, bei der Aufarbeitung ein verhältnismäßig einfaches Bild. Bei der Wasserdampf-Destillation des Teeres aus schwach alkalischer Lösung ging eine sauerstoff-haltige Verbindung über, welche bei einigen Versuchen in hellroten Krystallen gewonnen wurde, denen die Formel $C_{15}H_{14}O_2$ (oder ein Vielfaches) zukommt. Destilliert man aus saurer Lösung weiter, so gehen flüssige Phenole, in der Hauptsache Eugenol mit etwas Guajacol, über. Wird der isolierte, dunkle Rückstand der Dampf-Destillation mit Essigsäure-anhydrid behandelt, so hinterbleibt ein farbloser, kaum flüchtiger Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n} , der sich mit Pictets Melen $C_{30}H_{60}$ als identisch erwies. Wird die Lösung in Essigsäure-anhydrid mit Wasser zersetzt, das dunkle Produkt in Alkali gelöst und die alkalische Lösung nach Schotten-Baumann benzoyliert, so fällt nahezu die gesamte organische Substanz als hellbraunes Benzoylderivat aus der Lösung.

Es ist wohl zu berücksichtigen, daß die Gesamtausbeute an organischer Substanz bei der Silber-Destillation des Lignins nicht sehr erheblich ist. Andererseits ist aber unverkennbar, daß trotz der nicht unbeträchtlichen An-

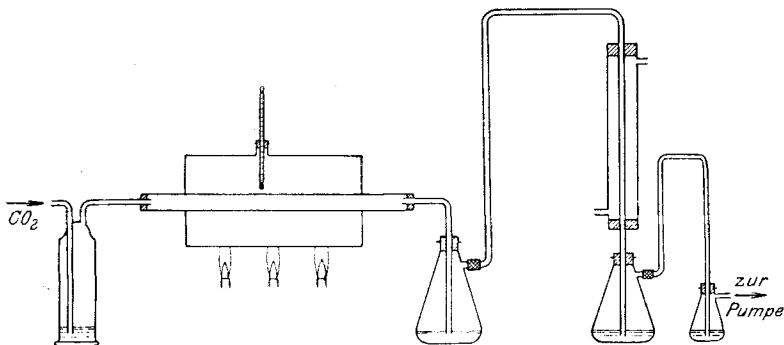
zahl aufgefundenen Substanzen die Resultate sich zu einem recht einheitlichen Bilde zusammenfassen lassen. Ein Teil der gewonnenen Substanzen läßt sich offenbar auf einen Eugenol-Komplex zurückführen. Ein anderer Teil gestattet die Herleitung aus einem (ungesättigten) Hexose-Komplex. Über die Konstitution der die restliche Ausbeute bildenden Produkte können zwar spezielle Angaben noch kaum gemacht werden; allein es spricht vorläufig alles dafür, daß hier eine Gruppe zusammengehöriger Verbindungen vorliegt, welche weder auf einen Eugenol-, noch auf einen Hexal-Komplex zurückgeführt werden kann. Es darf vielleicht vermutet werden, daß hier Sprengstücke des restlichen, noch unbekanntes Lignin-Moleküls vorliegen. Die eingangs erwähnten Arbeiten machen infolge der besonderen Kompliziertheit und schwierigen Zerlegbarkeit der Ausbeute einen zweifellos etwas entmutigenden Eindruck. Die vorliegenden Resultate ermutigen demgegenüber wohl zur Weiterverfolgung der eingeschlagenen Wege.

Beschreibung der Versuche.

Rohmaterial und Destillation.

Das verwendete technische Fichten-Lignin stammt aus dem Genfer Holzverzuckerungs-Betriebe und stand mir durch die Güte von Hrn. Generaldirektor Bergius zur Verfügung. Über die Zusammensetzung dieses mehrfach bearbeiteten Materiales vergl. W. Fuchs, die Chemie des Lignins, S. 60, Tabelle 6, Nr. 5—8. Über das Verhalten bei der Verzuckerung, sowie bei der Behandlung mit Benzopersäure vergl. die Einleitung.

Zur Durchführung der Destillation wurden jeweils 12—15 g mit dem gleichen Volumen Silberpulver gemischt aus einer eisernen Röhre im Kohlenäure-Strom bei etwa 400 mm Druck und 280—300° destilliert. Die Destillation dauerte jeweils etwa 1 Stde. Die Einzelheiten der Apparatur sind der Zeichnung zu entnehmen.



Zur Aufarbeitung wurden die Vorlagen in einen Scheidetrichter entleert, Verbindungsrohre und Vorlagen mit möglichst wenig Äther ausgespült und schließlich das Destillat im Scheidetrichter mit Hilfe dieses Spüläthers ohne starkes Schütteln in 2 Schichten getrennt. Die teerigen Bestandteile gehen fast völlig in den Äther; doch bleibt die wäßrige Schicht etwas trübe.

Die Destillate von rund 100 g Rohmaterial wurden gemeinsam aufgearbeitet.

Das wäßrige Destillat.

Es reagiert sauer; die Menge der organischen Säuren, als Essigsäure gerechnet, beträgt rund 1% vom Ausgangsmaterial.

Zum Nachweis des Brenzcatechins kocht man eine abgemessene Probe des aufgefüllten Filtrates einige Zeit mit wenig Tierkohle, filtriert und bestimmt sodann die Menge des Brenzcatechins colorimetrisch mit Hilfe der Eisenchlorid-Reaktion. Sie beträgt 0.5% vom Ausgangsmaterial. Auch geringe Mengen Guajacol sind nachweisbar.

Zum Nachweis des 5-Oxymethyl-furfurols versetzt man eine abgemessene und mit Salzsäure stark verdünnte Probe mit einigen Tropfen einer wäßrigen Resorcin-Lösung von 1%. Der nach wenigen Minuten sich zeigende rotviolette Farbton wird mit der in gleicher Weise erzeugten Färbung einer Standardlösung von Oxymethyl-furfurol verglichen. Man ermittelt so etwas über 1% Furankörper, bezogen auf das Ausgangsmaterial. Zur Isolierung des Oxymethyl-furfurols äthert man die wäßrige Lösung 10–12-mal aus, trocknet die vereinigten Äther-Auszüge mit Natriumsulfat und verdampft den Äther.

Der Rückstand ist ein gelbliches, charakteristisch riechendes Öl. Zur weiteren Reinigung nimmt man in der 50-fachen Menge Wasser auf, filtriert und versetzt mit Bleiacetat-Lösung, filtriert neuerlich und füllt auf. Die Lösung gibt folgende charakteristische Reaktionen: Phloroglucin und Salzsäure liefern ein hellbraunes, völlig in Alkohol lösliches Phloroglucid. Aceton und Salzsäure erzeugen einen rotvioletten Farbton, nicht unähnlich wie Resorcin und Salzsäure. Essigsäures Anilin färbt die Lösung orange. Casein färbt sich in der salzsauren Lösung erst rot, dann violett.

Die ursprüngliche Destillations-Lösung, aber auch die Lösung des gereinigten Oxymethyl-furfurols, färbt sich mit Salzsäure deutlich grün. Neutralisiert man das wäßrige Destillat mit Natriumbicarbonat, so fällt unter ziemlich plötzlicher Verfärbung beim Neutralpunkt eine tief dunkle Substanz von Huminsäure-Charakter aus der Lösung; diese Substanz ist löslich in Alkali und durch Säure wieder fällbar.

Furfurol ist in dem wäßrigen Destillat nicht nachzuweisen.

Das teerige Destillat.

Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Äthers in einer Menge von etwa 7% vom Ausgangsmaterial. Man destilliert zunächst aus alkalischer Flüssigkeit mit Wasserdampf; hierbei geht ein rotgelbes Öl über, welches bei neuerlicher Dampf-Destillation allmählich zu rotgelben Krystallen erstarrt. Diese werden aus sehr verdünntem Aceton vorsichtig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 63–64°. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5%.

21.305 mg Sbst.: 62.390 mg CO₂, 12.430 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂ (226). Ber. C 79.64, H 6.20. Gef. C 79.87, H 6.53.

Nach Austreibung der eben besprochenen Verbindung wird angesäuert und weiter destilliert. Flüssige Phenole gehen über. Sie riechen nach Eugenol und Guajacol, geben in alkohol. Lösung eine blaue Eisenchlorid-Reaktion und lassen sich nach Schotten-Baumann benzoylieren. Das Gemisch der Benzoylderivate liefert nach verlustreichem Umkrystallisieren das Benzoylderivat des Eugenols vom Schmp. 69–70°. Die Ausbeute an flüssigen Phenolen beträgt etwa 0.6%.

Der tief dunkle Rückstand der Dampf-Destillation wird in Äther aufgenommen, wobei er sich nicht mehr vollständig löst. Die ätherische Lösung wird filtriert, verdunstet und der Rückstand mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Hierbei bleibt eine sehr hellgefärbte Verbindung ungelöst. Diese wird mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und bildet sodann fettig sich an-

fühlende Blättchen, die im Schmelzpunkts-Röhrchen etwas durchscheinend sind und bei 59–60° klar schmelzen. Ein Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Pictet freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat von Melen aus Steinkohle, welches bei ähnlichem Verhalten bei etwa 62° klar schmolz, ergab die Identität beider Produkte; der Misch-Schmp. lag bei etwa 61°. Auch die durchgeführte Verbrennung stimmte. Ausbeute unter 1%.

Die tief dunkle Essigsäure-anhydrid-Lösung wird mit Wasser zersetzt, das amorphe Produkt in Alkalilauge gelöst und nach Schotten-Baumann benzoiliert. Fast die gesamte gelöste Substanz fällt hierbei als amorphes hellbraunes Benzoylderivat heraus. Letzteres ist zum Unterschied von dem zugrunde liegenden Phenol unlöslich in Alkohol; es ist ferner unlöslich in Petroläther, löslich jedoch in Aceton, Benzol, weniger gut in Äther. Trotz dieser nicht unangenehmen Löslichkeits-Verhältnisse konnte es bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf von 95–110°. Die Ausbeute beträgt 3–4% vom Lignin.

Das durch Verseifung des Benzoylkörpers erhaltene Phenol (oder Phenol-Gemisch) ist ein braunes, leicht schmierig werdendes Pulver. Es zeigt keine charakteristischen Reaktionen. Die Eisenchlorid-Reaktion in alkoholischer Lösung ist braun, die Reaktionen nach Berthelot-Lex, Guareschi-Lustgarten, mit Ammoniummolybdat, sowie mit Formaldehyd-Schwefelsäure sind negativ. Nur Vanillin-Salzsäure liefert eine intensive Rotfärbung.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

166. Willy Lange: Über die Vergleichbarkeit der Fluorsulfonate mit den Perchloraten in chemischer und krystallographischer Beziehung und über ein Fluorphosphat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. März 1927.)

Gelegentlich einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über Kupfer(II)-ammin-salze wurde im Verhalten der Tetrammin-perchlorate, -fluorsulfonate und -borfluoride eine weitgehende Übereinstimmung gerade in ihren markantesten Eigenschaften gefunden. So sind z. B. die 2-Äthylendiamin-salze der drei Säuren fähig, in trockenem Zustand noch 1 Mol. Ammoniak aufzunehmen und auch beim Krystallisieren aus wäßriger Lösung dieses Molekül festzuhalten. Ferner lösen sich die en-Salze und die wasser-freien Tetraammoniakate auffallenderweise in Aceton. In der Mitteilung über diese Verbindungen wies ich dann darauf hin, daß es mir gelungen sei, Fluorsulfonate und Borfluoride herzustellen, welche charakteristischen Perchloraten in der Zusammensetzung und im Verhalten analog sind. Aus diesem Befund wurde auf übereinstimmenden Aufbau und auf ein ähnliches Volumen der Anionen $[\text{ClO}_4]'$, $[\text{SO}_3\text{F}]'$ und $[\text{BF}_4]'$ geschlossen¹⁾.

Damals war mir die erste — im Chem. Zentralblatt nicht referierte — Mitteilung von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz über die Borfluorwasser-

¹⁾ W. Lange, B. 59, 2109 [1926].