

Synthese nach B: Ein Gemisch von etwa 50 g kryst. Bariumhydroxyd⁶⁾ und 200 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann langsam während 1 Stde., unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, 12,3 g Glycerin-glycid hinzugesetzt. Nach jedem Zusatz ließen wir das Gemisch sich nochmals mit dem Gase sättigen. Dann wurden die Barium-Ionen durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, schließlich im Vak. In der filtrierten Lösung konnte durch Titration mit Jodlösung festgestellt werden, daß ein Umsatz gemäß Reaktion B zu etwa 80% stattgefunden hatte. Die Substanz wurde durch Destillation isoliert: Sdp.₃ 112°. Ausbeute 68% d. Th.

0.1181 g Sbst.: 0.2545 g BaSO₄, 0.1617 g Sbst.: 0.3483 g BaSO₄. — 0.1832 g Sbst. verbraucht. 17.02 ccm, 0.1297 g Sbst. 12.06 ccm 0.0995-n. Jodlösung. — 0.1765 g Sbst.: 0.2152 g CO₂, 0.1167 g H₂O.

C₃H₃O₂S (108.12). Ber. S 29.65. Gef. S 29.60, 29.58. — 29.63, 29.66. — Ber. C 33.29, H 7.46. Gef. C 33.25, H 7.40.

$n_D^{20} = 1.5268$, $d_4^{20} = 1.2457$.

Die Dichten der beiden nach A bzw. nach B dargestellten Substanzen stimmen nicht vollkommen überein. Vielleicht läßt sich die Unstimmigkeit durch einen minimalen Wasser-Gehalt der erstgenannten Probe erklären.

132. R. S. Hilpert und S. Wisselinck: Über Dioxan-Lignin und den Farbstoff des Ebenholzes.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 21. Februar 1936.)

Unter den Methoden zur Darstellung von Cellulose und Lignin aus Holz nehmen die Verfahren eine Sonderstellung ein, bei denen das Material mit organischen Lösungsmitteln wie Phenol, Dioxan, Glykol usw., behandelt wird. Man setzt nämlich voraus, daß diese organischen Verbindungen lediglich als Lösungsmittel für Lignin und Inkrusten wirken, daß ihre Anwendung also die mildeste Form der Aufschluß-Verfahren darstellt. Man erhält so theoretisch als Rückstand die Cellulose, während sich aus den Lösungen lignin-ähnliche Substanzen isolieren lassen, die je nach der Herstellung Phenol- oder Dioxan-Lignin usw. genannt werden. Die geringen Mengen an Mineralsäure, welche für das Gelingen der Reaktion unbedingt notwendig sind, werden als Katalysatoren bezeichnet. Damit soll auch besonders die Annahme ausgedrückt werden, daß die Säure ihrer geringen Menge wegen nicht in der Lage ist, andere chemische Wirkungen zu äußern, als sie z. B. in der katalytischen Beschleunigung der Hydrolyse vorhanden sind. Bei dieser Beurteilung hat man die Empfindlichkeit einiger Zucker doch sehr unterschätzt. Wir hatten schon früher darauf hingewiesen¹⁾, daß Fructose und Xylose unter den Bedingungen dieser Cellulose- oder Lignin-Darstellung in Substanzen übergehen, welche in Eigenschaft und Zusammensetzung den Reaktionsprodukten sehr ähnlich sind, die bei der Behandlung von Pflanzenteilen mit stärkeren Mineralsäuren erhalten werden.

⁶⁾ H. Ohle u. W. Mertens, B. **68**, 2176 [1935].

¹⁾ Hilpert u. Littmann, B. **67**, 1551 [1934].

Dieser Hinweis ist augenscheinlich übersehen worden. Wir wollen daher unsere frühere Bemerkung etwas eingehender und deutlicher wiederholen.

Nach dem Dioxan-Verfahren von Engel und Wedekind²⁾ wird Holz mit dem genannten Lösungsmittel in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure auf Temperaturen unter 100° erwärmt. Diese als „wenig“ bezeichnete Menge beträgt etwa 3—5% konz. Salzsäure, deren Konzentration allerdings nicht angegeben ist. Wir nehmen an, daß sie etwa 1—2% wasser-freiem Chlorwasserstoff entspricht. Führt man die Reaktion statt mit Holz mit Xylose durch, deren Anwesenheit im Holz man a priori nicht ganz abstreiten kann, so geht nur wenig in Lösung. Der größte Teil verwandelt sich in eine pechartige Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser in ein schwarzes Pulver übergeht. Fructose geht bei der gleichen Behandlung in Lösung, färbt sich sofort braun, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Trocknen dem aus Xylose erhaltenen Produkt sehr ähnlich ist. Die erhaltenen Mengen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Mit 8-facher Menge Dioxan bei wechselndem HCl-Gehalt 7—8 Stdn. bei 80—90° behandelt. Die Zahlen geben die Menge an wasser-unlöslichem Reaktionsprodukt in % des Ausgangsmaterials.

	1% HCl	0.5% HCl	0.1% HCl
Fructose 0.5 g	—	11.7	1.8
1 g	37.1	26.4	nichts
5 g	21.4	13.2	—
Xylose 0.5 g	—	9.1	0.4
1 g	42.1	17.0	—
5 g	34.5	4.7	—

In ihrer Zusammensetzung, die je nach der Konzentration des Chlorwasserstoffes schwankt, stehen beide Reaktionsprodukte den Ligninen nahe; ein Unterschied besteht natürlich darin, daß die Reaktionsprodukte aus Holz methoxyl-haltig sind, die aus Zuckern aber nicht. Glucose gibt entsprechend ihrer größeren Beständigkeit unter den gleichen Bedingungen keine Verfärbung. Aber nach ganz kurzer Behandlungszeit ist auch dieser Zucker in der Lösung derart verändert, daß er sich durch Reduktionsvermögen oder durch die Bildung des Osazons nicht mehr nachweisen läßt.

Wie sehr man die Reaktionsfähigkeit der Kohlehydrate berücksichtigen muß, zeigt die Arbeit, die Wedekind³⁾ kürzlich über das Pigment des Ebenholzes veröffentlicht hat. Das gepulverte Holz erfährt hier folgende Behandlung: Zunächst Erwärmung mit Dioxan/Salzsäure, um das Lignin zu lösen, dann Schütteln mit 72-proz. Schwefelsäure oder überkonzentrierter Salzsäure, um die Cellulose zu entfernen. Jede dieser beiden Behandlungen genügt nach unseren Feststellungen, um die empfindlichen Zucker zu erhalten. Den dabei erhaltenen Rückstand betrachtet Wedekind als das Rohpigment des Ebenholzes, das aus der Dioxan-Lösung ausgefallte Produkt als sein Lignin. Das Rohpigment soll noch Lignin enthalten, von dem es durch Behandeln mit Phenol als Lösungsmittel befreit wird. Vergleicht man

²⁾ Angew. Chemie 46, 760 [1933]; O. Engel u. E. Wedekind, Dtsch. Reichs-Pat. 581806.

³⁾ E. Wedekind, B. 68, 2363 [1935].

nun die Zusammensetzung beider mit der der Produkte, die wir aus Fructose und Xylose bei der gleichen Behandlung erhalten haben, so kann man sich dem Eindruck, daß es sich um sehr ähnliche Substanzen handelt, doch schwer entziehen, zumal wenn man den großen Einfluß der Säure-Menge auf den Kohlenstoff-Gehalt berücksichtigt.

Tabelle 2.

	% C	H	OCH ₃
Fructose Dioxan + 1% HCl	64.83	4.19	—
Fructose Dioxan + 0.5% HCl	62.93	4.24	—
Xylose Dioxan + 1% HCl	63.38	4.24	—
Pigment des Ebenholzes	} (nach Wedekind)	64.5	3.5
dass. nach Behdlg. mit Phenol		66.7	4.0
Dioxan-Lignin des Ebenholzes		61.7	5.6
			18.0

Nach Wedekind besteht also das Roh-pigment aus dem eigentlichen Pigment und Lignin. Vergleicht man aber die Analysen-Zahlen, so ergibt sich, daß dies unmöglich der Fall sein kann, denn nach den Prozentgehalten für Kohlenstoff müssen etwa 40% Lignin vorhanden sein, nach der Methoxylzahl dagegen nur etwa 10%; der Wasserstoff ist überhaupt nicht unterzubringen, denn beide Komponenten hatten einen höheren Wasserstoff-Gehalt als das Gemisch, das eigentlich 4.6% H haben müßte. Durch das Phenol sind also andere Körper extrahiert worden als das Dioxan-Lignin. Bei dieser ganzen Überlegung muß man allerdings berücksichtigen, daß die Grenzen zwischen Identität und Verschiedenheit von chemischen Verbindungen in der Lignin-Chemie weit verschwommener sind, als es auf anderen Gebieten der Fall ist.

Im übrigen sind auch die Zersetzungsprodukte von Xylose und Fructose zum Teil in Phenol löslich. Ein wesentlicher Unterschied besteht naturgemäß in dem Methoxyl-Gehalt des aus Holz gewonnenen Präparates. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Substanzen im übrigen ganz identisch sind, denn in dem Holz sind sicher noch andere Kohlehydrate als die von uns untersuchten vorhanden, und auch ihre chemische Bindung im Holz wird auf den Verlauf der Zersetzung nicht ohne Einfluß sein. Jedenfalls ist es unmöglich, ein Ebenholz-Pigment mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften, die ihm Wedekind zuschreibt, von den Reaktionsprodukten empfindlicher Kohlehydrate zu unterscheiden oder gar zu trennen.

Übereinstimmend mit Hrn. Wedekind haben wir festgestellt, daß die Rückstände, die man nach der Behandlung von Holz mit Dioxan/Salzsäure erhält, dunkel gefärbt sind. Diese Eigenschaft führt Hr. Wedekind bei der Ebenholz-Cellulose auf „starke Sorptionsbildung“ der Cellulose gegenüber Lignin zurück.

Wir haben nun bei Stroh, Rotbuche und Fichtenholz diese Rückstände, sowie zum Teil auch die aus der Dioxan-Lösung mit Wasser ausfällbaren Lignine untersucht. Die Mengen der erhaltenen Substanzen in Prozenten des Ausgangs-Materials und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

	1% HCl		0.5% HCl		0.1% HCl	
	Rückstd.	„Lignin“	Rückstd.	„Lignin“	Rückstd.	„Lignin“
Stroh 5 g	50	11.8	66	8.9	84	3.8
Fichtenholz-Schliff 5 g	56	15.3	70	9.1	86	0.9
Rotbuche 20 g	49	28.9	—	—	—	—

Elementaranalysen:

	C	H
Lignine aus Stroh (Roggen)	63.31	4.99
Lignine aus Buchenholz	63.80	5.54
„Cellulosen“ aus Stroh	46.66	6.2
„Cellulosen“ aus Buchenholz	46.55	5.85
„Cellulosen“ aus Fichtenholz	46.62	6.3

Nach den in Tabelle 3 wiedergegebenen Zahlen stehen zunächst diese Dioxan-Lignine den Reaktionsprodukten der Zucker zum mindesten sehr nahe. Sie unterscheiden sich von ihnen nur durch einen geringen Mehrgehalt an Wasserstoff, wie dies auch bei der Ausführung der Reaktion in starken Mineralsäuren der Fall ist. Die Ausbeuten an Lignin fallen durchaus nicht mit denen zusammen, die man in reinen Mineralsäuren erhält, auch ein Beweis dafür, daß es sich nicht um Bestandteile von Stroh oder Holz, sondern um Produkte einer Reaktion handelt, die je nach den Bedingungen verschieden verläuft.

Auch die nach der Dioxan/Salzsäure-Behandlung zurückbleibenden braunen Substanzen sind keineswegs reine Cellulose, wie ihr zu hoher Kohlenstoff-Gehalt beweist. Wedekind führt, wie schon erwähnt, die Färbung auf Reste von Lignin im „Sorptionszustand“ zurück. Der größte Teil des Lignins müßte eigentlich durch das Aufschluß-Verfahren, wenn dies überhaupt seinem Zweck entsprechen soll, entfernt worden sein. Merkwürdig ist dann nur die Tatsache, daß diese Reste von Lignin das Holz und Stroh tief braun färben, während die Ausgangs-Materialien, welche doch noch die Gesamtmenge an Lignin enthalten, weißgelb sind. Diese Erklärung hat also wenig Wahrscheinlichkeit für sich, man wird aber nicht fehl gehen in der Annahme, daß die färbenden Bestandteile Zersetzungsprodukte von Kohlehydraten sind, die, wie es zum Beispiel bei der Xylose der Fall ist, in Dioxan unlöslich sind. Das Dioxan/Salzsäure-Verfahren scheint also in der vorliegenden Form für präparative Zwecke noch nicht geeignet zu sein.

Wir bemerken ausdrücklich, daß wir mit dieser Veröffentlichung nicht in das Arbeitsgebiet von Hrn. Wedekind übergreifen wollen; wir beabsichtigen auch nicht, die Versuche weiterzuführen. Wir wollen nur verhüten, daß der „Farbstoff des Ebenholzes“ und das Dioxan-Lignin in die zusammenfassende Literatur als Pflanzen-Bestandteile übergehen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches wurde getrockneter Chlorwasserstoff in Dioxan eingeleitet. Die Säure wurde durch Titration bestimmt. Die Untersuchung wurde in großen, mit Rückflußkühler versehenen Reagensgläsern vorgenommen, die im Ölbad auf 80—90° erwärmt wurden.

Dauer 7 Stdn. Bei Fructose und Xylose trat sofort Dunkelfärbung auf, etwas geringere bei Stroh und Fichtenholz. Bei Xylose pech-artiger Rückstand. Die Reaktionsprodukte wurden ohne Trennung des löslichen und unlöslichen Anteils mit 500 ccm Wasser verdünnt, nach 24 Stdn. filtriert, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Die Glucose-Lösung blieb hell und gab keinen Niederschlag. Die relativen Mengen an Reaktionsprodukt nahmen ab, wenn größere Ansätze im Kolben gemacht wurden. Wir führen das auf langsamere Wärme-Übertragung durch die kleinere Oberfläche zurück. Die Menge nimmt naturgemäß auch mit der Konzentration des Chlorwasserstoffs ab (s. Tab. 1). Bei Stroh, Fichtenholz und Rotbuche wurde in Form feiner Späne mit der 8-fachen Menge Dioxan in der gleichen Weise erhitzt, dann wurde vom Rückstand abgessen, der mit Dioxan ausgewaschen wurde. Weiterverarbeitung wie oben (s. dazu Tab. 3). Auffällig hoch ist die Menge des Reaktionsproduktes bei Rotbuche.

133. O. Ruff und M. Giese: Das Trifluor-nitroso-methan, CF₃.NO (III.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Nachdem die Bildung von Trifluor-nitroso-methan bei der Fluorierung von AgCN erwiesen war¹⁾, mußte festgestellt werden, aus welcher Quelle der Sauerstoffgehalt der Verbindung stammte (a), inwieweit die sie enthaltende Fraktion einheitlich war (b), bzw. ob sie nicht etwa ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren F₃C.NO (blau) und CO(F).NF₂ (farblos) enthält (c).

a) Um die Herkunft des Sauerstoffs zu ermitteln, mischten wir dem Fluor, das wir dem AgCN zuführten, zunächst Sauerstoff und Sauerstofffluorid zu, erzielten damit aber keine merkbare Steigerung der gewöhnlichen Ausbeute von etwa 1%. Sie ließ sich etwas erhöhen, wenn das Fluor unter vermindertem Druck (~ 20 mm) verwendet wurde, und gar auf 3—4%, wenn das AgCN einen Zusatz von AgNO₃ oder Ag₂O erhielt. AgNO₃ war bereits in dem von uns verwendeten AgCN als Verunreinigung enthalten.

Zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an der CF₃.NO-Fraktion fluorierten wir deshalb eine Mischung aus 1 Tl. AgCN, 2 Tln. CaF₂ (¹/₂—1 mm Korngröße) und 0.3 Tln. KNO₃ nebst 0.3 Tln. Ag₂O. Mit dieser Mischung erreichten wir in den Reaktionsprodukten den erwähnten Gehalt.

b) Die Einheitlichkeit der Fraktion: Die Rohgase wurden vermittelst einer Quarz-Kolonnen durch Destillation so weit getrennt, daß sich alles Blaue in der bei einem Druck von etwa 10 mm zwischen —130 und —70° übergehenden Fraktion befand. Aus dieser wurde das CF₄ bei —165° (CF₄-Druck etwa 30 mm) abdestilliert; dann wurde das Restgas mit 2-proz. eiskalter Natronlauge derart gewaschen, daß es nicht mehr als 2 Min. mit der Lauge in Berührung war. Unter diesen Bedingungen wurde die Nitrosoverbindung nicht umgelagert, aber von COF₂, CO₂ und SiF₄ befreit. Die weitere Reinigung von N₂O, CF₃.NF₂ und C₂F₆ geschah durch fraktioniertes

¹⁾ s. B. 69, 600 [1936].