

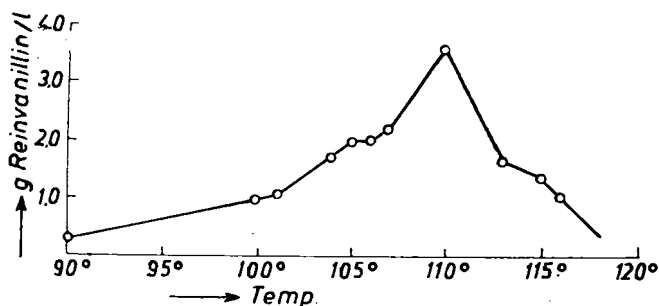
79. Hans Breneck † und Hans Friedrich Müller: Zur Kenntnis der Vanillinbildung aus Zellstoffablaugen.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim.]
(Eingegangen am 27. März 1942.)

Unterwirft man Sulfitablauge der Einwirkung von Alkali bei erhöhter Temperatur und Druck, so findet ein oxydativer Abbau der Ligninsulfonsäure statt, und man kann aus der so behandelten, bicarbonatalkalisch gemachten Lösung Vanillin durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln gewinnen. Dieser Vorgang ist besonders von M. Hönig und W. Ruziczka¹⁾ sowie von H. Hibbert und G. H. Tomlinson²⁾ eingehend untersucht worden. K. Freudenberg, W. Lautsch und Mitarbb.³⁾, setzten bei der Druckkochung Nitrobenzol zu und erhielten bedeutend größere Vanillinnengen.

Untersuchungen von verschiedener Seite⁴⁾, zuletzt von K. Freudenberg und Mitarbb.³⁾, haben zu dem Ergebnis geführt, daß man Vanillin auch ohne Anwendung von Druck aus Sulfitablauge gewinnen kann, wenn man in die siedende alkalische Ablauge Sauerstoff bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern einleitet. Als solche kommen Hydroxyde von Metallen in Frage, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten. Nach den von uns nach demselben Verfahren durchgeführten Versuchen ist vor allem Kobalhydroxyd als Katalysator wirksam. Zusatz von Kobalhydroxyd zu der Oxydationslösung erhöhte die Ausbeute an Vanillin um das 3-fache des Betrages bei der Kochung ohne Katalysator; wir erhielten bei 12-stdg. Kochung statt 1.0 bis 1.25 g/l etwa 3 g/l an reinem Vanillin.

Führt man die Oxydation der Ablauge ohne Zusatz von Katalysatoren durch, so zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Vanillinbildung von der Versuchstemperatur und der Einwirkungsdauer des Sauerstoffs. Wir führten zunächst 12-stdg. Kochungen bei verschiedenen Temperaturen durch, wobei die Temperaturerhöhung durch Zusatz von anorganischen Salzen erreicht wurde. Den Verlauf der Ausbeutekurve an reinem Vanillin/l Sulfitablauge ersieht man aus der folgenden Abbildung.



Abbild. 1. Etwa 12-stdg. Kochungen von Fichtenablauge bei Temperaturen von 90—116° ohne Zusatz von Katalysatoren.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **44**, 845 [1931].

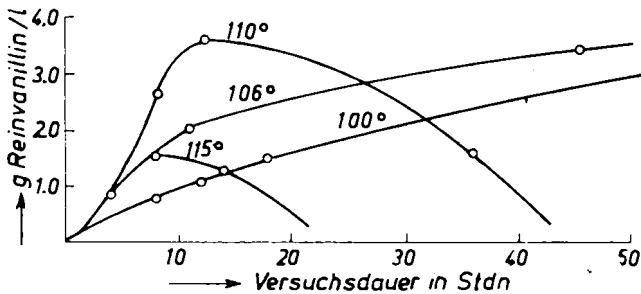
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348 [1936]; **59**, 2447 [1937]; Amer. Pat. 2069185 (C. 1937 I, 4294).

³⁾ Naturwiss. **27**, 227 [1939]; B. **73**, 167, 317 [1940]; Angew. Chem. **53**, 450 [1940].

⁴⁾ K. Kürschner u. W. Schramek, Journ. prakt. Chem. **118**, 238 [1928]; Pauly u. Feuerstein, Engl. Pat. 319747; Norw. Pat. 47843 (C. 1932 II, 4421); C. Rang, Schwed. Pat. 86430 (C. 1937 I, 722); E. Hägglund, Svensk Papperstidn. **40**, 236 [1937].

Man sieht, daß die Menge des erhaltenen Vanillins sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Bei Zimmertemperatur wird praktisch kein Vanillin gebildet. Ab 90° steigt die Ausbeute mit zunehmender Temperatur und erreicht bei 110° ihr Maximum. Bei dieser Temperatur konnten wir ohne Katalysator mehr Vanillin als bei einer Temperatur von 100° mit Katalysator gewinnen. Bei höheren Temperaturen ist die Ausbeute wieder geringer.

Diese Werte gelten nur für 12-stdg. Kochungen. Variiert man auch die Versuchsdauer, so bekommt man bei gleichen Temperaturen je nach der Versuchsdauer verschiedene Vanillinwerte. Es besteht zwischen Versuchsdauer und Versuchstemperatur eine gegenseitige Abhängigkeit (s. Abbild. 2).



Abbild. 2. Kochungen von harter Fichtenablauge bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten ohne Katalysator.

Wir möchten besonders folgendes hervorheben:

Die maximale Ausbeute an Vanillin wird bei den einzelnen Temperaturen zu verschiedenen Zeiten erreicht:

bei 100°	in über 60 Stdn.	bei 110°	in 12 Stdn.
bei 106°	in 45—50 Stdn.	bei 115°	in 8—10 Stdn.

Das Maximum der Vanillinausbeute wendet sich also mit steigender Temperatur immer kürzeren Zeiten zu. Die günstigsten Bedingungen, die wir zur Darstellung des Vanillins ohne Katalysatoren ermitteln konnten, liegen bei 110° und 12 Stdn. Kochdauer. Zur Erzielung einer solchen Temperatur im offenen Gefäß ist es notwendig, zu der 10-proz. alkalischen Oxydationslösung noch beträchtliche Mengen anorgan. Salze zuzusetzen. Man kann dies vermeiden, wenn man die Sulfitablauge entsprechend einengt. Dabei ist zu beachten, daß je Gramm Trockensubstanz der eingedickten Abblauge dieselbe Menge Alkali wie bei gewöhnlicher Abblauge zugesetzt werden muß, sonst sinkt die Vanillinausbeute stark ab. Bei 115° treten neben der Vanillinbildung noch Nebenreaktionen auf, weshalb die maximale Ausbeute wesentlich geringer ist.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Gewinnung von Vanillin aus Sulfitabblauge sind die Bedingungen, unter denen die Sulfitkochung selbst vorgenommen wurde. Bei kurzer Kochung bekommt man sog. harte Fichtenablaugen. Diese eignen sich am besten zur Vanillinherstellung und werden auch bei unseren Versuchen benutzt. Bei längerer Sulfitkochung tritt anscheinend gegen Ende eine Schädigung des gelösten Lignins ein; die so er-

haltene „weiche“ Fichtenablauge gibt, unter denselben Bedingungen wie harte Ablauge behandelt, nur $\frac{1}{3}$ des Vanillins.

Die bei der Sulfatzellstofffabrikation anfallende Ablauge (Schwarzlauge) besitzt für die Vanillinherstellung den großen Vorteil, daß sich der Alkalizusatz vor der Oxydation erübrigt. Man erhält aus der bei 102—103° siedenden Schwarzlauge ungefähr ebensoviel Vanillin wie unter denselben Bedingungen aus Sulfitablauge. Dagegen führt vorheriges Einengen zu schlechten Ergebnissen. Buchenablauge gibt nur wenig Vanillin, nämlich etwa $\frac{1}{4}$ der bei Fichtenablauge erhaltenen Werte.

Beschreibung der Versuche.

Vanillingewinnung aus Fichtenablauge bei 100°.

1 l Fichtenablauge (d 1.048, Trockengehalt 10.5%) wird mit 100 g Kaliumhydroxyd versetzt, zum Sieden erhitzt und unter starkem Rühren Sauerstoff eingeleitet. Man erhält Vanillin nur dann in befriedigender Ausbeute, wenn der Sauerstoff möglichst fein in der Lösung verteilt wird. Dies wird durch intensives Rühren der Flüssigkeit und Anwendung eines Gaseinleitungsrohres mit Glasfilterplatte (Schott u. Gen., Glasfilterstäbchen 91 G 3) erreicht. Luft an Stelle von Sauerstoff zu verwenden, hat sich nicht bewährt. Auch ist es unmöglich, statt Kalium- oder Natriumhydroxyd Kalkmilch zu verwenden. Bei Zusatz von Kalkmilch zur Ablauge fällt das Calciumsalz der Ligninsulfonsäure aus, und die Lösung schäumt so stark, daß die Durchführung der Oxydation schwierig ist. Auch sind die Vanillinausbeuten nur gering.

In die oxydierte Lauge wird so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis die Lösung gegen Phenolphthalein nicht mehr alkalisch reagiert. Dann extrahiert man mit Äther und erhält nach Abdampfen des Äthers ein Öl, das bald krystallin erstarrt. Die Krystalle werden mit kochendem Ligroin behandelt, wodurch das Vanillin von anhaftendem ungelöstem Öl abgetrennt werden kann. Aus dem Ligroin krystallisiert das Vanillin schon in recht reinem Zustand aus. Will man es noch von Spuren anhaftender Verunreinigungen trennen, so destilliert man im Vak. (Sdp.₁₁ 150—153°) und krystallisiert unter Anwendung von Tierkohle aus Wasser um. Das so erhaltene Vanillin ist rein weiß und besitzt einen milden Geruch und Geschmack. Sublimation ist nicht zu empfehlen, da das Vanillin einen bitteren Geschmack beibehält.

Die Vanillinausbeute beträgt bei 12-stdg. Kochen 1.8—2.27 g Rohvanillin/l, das nach Reinigen und Umkrystallisieren aus Ligroin 1.0—1.25 g Reinvanillin ergibt.

Tafel 1.

Kochungen bei Anwesenheit verschiedener Katalysatoren.

Katalysator	Versuchsdauer, Stdn.	Rohprodukt g/l	Reinvanillin g/l
Ohne Katalysator	12	1.8—2.27	1.0—1.25
Braunstein	12	1.8—2.5	1.0—1.1
Manganomanganit	11.5	2.63	1.38
Kupferhydroxyd	12	2.1—2.3	1.04—1.08
Eisenhydroxyd	12	1.20	0.15
Kobalhydroxyd	12	3.28—3.47	2.59—2.92

Um die Wirkung von Katalysatoren zu prüfen, setzten wir je 1 Ablauge 10 g der frisch gefällten Metallhydroxyde zu. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 enthalten.

Vanillingewinnung aus Fichtenablauge bei Temperaturen über 100°.

Die zu diesen Versuchen nötige Erhöhung des Siedepunktes der Ablauge wurde durch Zusatz von Salzen wie Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd erreicht. Bei Temperaturen von 110° und höher steigt dabei die Kalium-Ionen-Konzentration so stark an, daß ein Teil der Ligninsulfonsäure als unlösliches Kaliumsalz ausfällt. In diesem Falle führt man die Versuche in folgender Abänderung durch. Um z. B. eine Temperatur von 110° zu erreichen, versetzt man 1 l Ablauge mit 100 g Kaliumhydroxyd und 770 g Kaliumcarbonat. Man kocht unter kräftigem Einleiten von Sauerstoff und starkem Rühren. Nach einiger Zeit fällt das Kaliumsalz der Ligninsulfonsäure aus, das sich zu einer zähen Masse zusammenballt. Diese erstarrt an der Luft vollständig und läßt sich gut pulvern. Das Pulver setzt man in Anteilen der Oxydationslösung wieder zu. Sollte sich nochmals festes Kaliumsalz abscheiden, muß es aus der Lösung entfernt und nach dem Pulvern in Anteilen zugesetzt werden. Nach beendeter Kochung und Abkühlen der Lösung säuert man mit verd. Schwefelsäure an, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt, der aus Kaliumsulfat und Ligninsulfonsäure besteht. Diese Ligninsulfonsäure ist wahrscheinlich durch Abspaltung eines Teiles der Sulfogruppen in Wasser unlöslich geworden. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit Bicarbonat versetzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfindet. Die so behandelte Lösung wird mit Äther extrahiert und das Vanillin wie vorher beschrieben aufgearbeitet. Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte sind in Tafel 2 enthalten.

Tafel 2.

Kochungen bei Temperaturen von 20—116°, etwa 12 Stdn., unter Einleiten von Sauerstoff ohne Katalysatoren.

Temp.	Versuchsdauer, Stdn.	Auf 1 l Ablauge zugesetzt	Vanillin (g/l)	
			roh	rein
20°	30	100 g KOH	0	0
90°	17	100 g KOH	0.53	0.32
100°	12	100 g KOH	0.73	1.00
101°	12	100 g KOH	2.50	1.03
104°	12	100 g KOH + 300 g KCl	2.23	1.75
105°	12	100 g KOH + 330 g KCl	3.03	2.00
106°	12	100 g KOH + 600 g KCl	2.60	2.00
107°	11	100 g KOH + 670 g K ₂ CO ₃	2.80	2.20
110°	12	100 g KOH + 770 g K ₂ CO ₃	4.30	3.61
113°	12	100 g KOH + 920 g K ₂ CO ₃	2.71	1.65
115°	14	100 g KOH + 1000 g K ₂ CO ₃	2.53	1.35
116°	13	100 g KOH + 540 g KOH	2.33	1.02

Ändert man neben der Temperatur auch die Versuchsdauer, so kommt man zu den in Tafel 3 enthaltenen Vanillinausbeuten.

Tafel 3.

Kochungen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten unter Einleiten von Sauerstoff ohne Katalysator.

Temp.	Versuchs- dauer, Stdn.	Rohvanillin g/l	Reinvanillin g/l
100°	8	2.07	0.77
	12	2.50	1.03
	18	2.70	1.47
106°	11	2.60	2.00
	45	4.17	3.42
110°	8	3.63	2.60
	12	4.30	3.61
	36	1.87	1.59
115°	4	1.12	0.81
	8	2.07	1.48
	14	2.53	1.32

Vanillingewinnung mit eingedickter Fichtenablauge.

Fichtenablauge mit 10—11% Trockensubstanz engten wir im Vak. auf einen Trockengehalt von 40% ein. Setzt man zu dieser eingedickten Ablauge 100 g Kaliumhydroxyd zu und kocht 12 Stdn., so bekommt man aus 1 l nur 0.28 g Vanillin. Setzt man dagegen auf 1 l 400 g Kaliumhydroxyd zu (d. i. ebensoviel Alkali/g Trockensubstanz wie bei den Versuchen mit gewöhnlicher Fichtenablauge), so erhält man 11.2 g Vanillin bei einer Versuchstemperatur von 110°.

Vanillingewinnung aus Sulfatablauge.

1 l Sulfatablauge (Schwarzlauge) ohne Alkalizusatz 30 Stdn. bei 103° unter Einleiten von Sauerstoff und starkem Rühren gekocht, gibt 1.2 g Reinvanillin/l. Die Oxydationslösung wurde nach der Extraktion des Vanillins angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Man bekam dann noch 24 g saure Produkte in der Hauptsache Essigsäure.

Engt man Schwarzlauge so lange ein, bis die Neutralsalze auskristallisieren und verwendet diese zähe Flüssigkeit zur Vanillingewinnung, so bekommt man aus der bei 108—109° siedenden Lösung nach 20 Stdn. nur 0.3 g Vanillin.

80. Karl Weber: Über die Luminescenz des Luminols, I. Mitteil.: Einfluß der Acidität und die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Fluorescenz des Luminols.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 11. März 1942.)

Seit der ersten Veröffentlichung H. O. Albrechts über die Luminescenz des Luminols (3-Amino-phthalsäurehydrazid) wurde besonders die sehr helle Chemiluminescenz dieses Stoffes von verschiedenen Forschern z. Tl. recht eingehend untersucht, wobei allerdings qualitative Untersuchungen, die keine Messung der Helligkeit und des Abklingens der Lichtemission bezweckten, überwiegen und die bisher durchgeführten quantitativen Arbeiten nicht annähernd alle Fragen, die mit dieser sicher sehr verwickelt verlaufenden