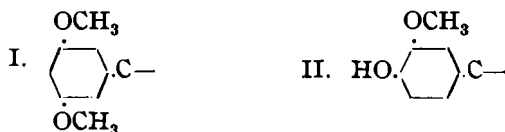


461. Anton von Wacek: Über Alkyl-Buchenholz-Lignine und ihre Spaltung.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule in Wien.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1930.)

Vor kurzem erschien in diesen Berichten¹⁾ eine Mitteilung über eine Spaltung von Primär-Buchenholz-Methyl-lignin mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Bei dieser Spaltung wurde ein Öl erhalten, das in einen neutralen und einen phenolischen Anteil zerlegt werden konnte. Bei der Oxydation des neutralen Anteils wurde 3,5-Dimethoxybenzoesäure isoliert.

In dem sauren Anteil war ein Pyrogallol-Derivat vermutet worden. Ein solches Öl mit einer freien phenolischen Gruppe konnte erst nach vollkommener Verätherung der Oxydation unterworfen werden. Um nun die sekundär (nach der Spaltung) eingeführten Äthergruppen von den bereits im Spaltstück vorhandenen unterscheiden zu können, wurde das saure Öl äthylisiert und dann der Oxydation unterworfen. Es wurde dabei aber nicht, wie erwartet, eine verätherte Gallussäure, sondern 3-Methoxy-4-äthoxybenzoesäure (Äthyläther-vanillinsäure) erhalten. Es sind also bei der Spaltung des Methyl-Buchenholz-Lignins die Bruchstücke I und II aufgefunden.



Die in den Bruchstücken vorhandenen Methoxylgruppen konnten sowohl vom genuinen Lignin stammen, als auch bei der Methylierung eingeführt sein. Zur Entscheidung dieser Frage war es notwendig, das Lignin vor der Spaltung mit Natriumalkoholat zu äthylieren, denn dadurch war eine Unterscheidungs-Möglichkeit der Äthergruppen gegeben. Da die Gewinnung des Primär-Buchenholz-Methyl-lignins aus Methyl-Buchenholz nach der in den früheren Mitteilungen angegebenen Methode einen enormen Überschuss an Alkylierungsmittel erfordert, wurde zuerst versucht, ob sich durch Methylierung von isoliertem Lignin ein Methyl-lignin von ähnlich hohem Methoxylgehalt wie das Primär-Buchenholz-Methyl-lignin, das sich auch bei der Spaltung ähnlich verhält, auf billigerem Wege erhalten läßt. Auch wurde untersucht, ob ein solches isoliertes Lignin bei der Äthylierung eine dem aufgenommenen Methyl äquimolare Menge von Äthyl aufnimmt.

Die Isolierung des Lignins aus dem Buchenholz wurde nach der von K. Freudenberg²⁾ ausgearbeiteten Methode vorgenommen. Man erhält das Lignin durch 5–7-malige abwechselnde Kochung mit 1-proz. Schwefelsäure und Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak als hell rötlich-braune Substanz von Holz-Struktur. Der maximal erreichte Methoxylgehalt eines solchen Lignins war 21.8%. Durch oftmalige Methylierung ließ sich dieser Gehalt auf 36.57% Methoxyl steigern. Das Verhältnis des

¹⁾ B. 63, 282 [1930].

²⁾ K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. 61, 1760 [1928]; K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, B. 62, 1814 [1929].

ursprünglichen Methoxyls zu dem neu eingetretenen ist 100 : 81.1 oder rund 5 : 4. Der Methoxylgehalt ist höher als der in der früheren Mitteilung³⁾ für Primär-Buchenholz-Methyl-lignin angenommene. Wie sich aus dem folgenden ergibt, ist diese Differenz durch die Isolierungsmethode des Primär-Methyl-lignins erklärlich.

Behandelt man nämlich eine Probe dieses höchstmethylierten Lignins nach Friedrich⁴⁾, so gehen nur ca. 25% in Lösung. Es zeigt sich hier schon ein Unterschied gegenüber dem Primär-Methyl-lignin. Das aus der Aceton-Lösung ausgefällte Lignin hat einen Methoxylgehalt von 32.59%. Es tritt also eine nicht unbeträchtliche Abnahme des Methoxylgehaltes ein.

Die Äthylierung des Freudenberg-Lignins wurde bei 60° vorgenommen, da erfahrungsgemäß die Äthylierung meist schwieriger verläuft als die Methylierung. Nach 8-maliger Wiederholung der Operation wurde ein Produkt mit 19.01% Äthoxyl erhalten. Der Gesamt-Alkoxylgehalt der Substanz, als Methoxyl einer methylierten Substanz berechnet, beträgt 34.17%, also weniger, als bei der gleichen Anzahl von Methylierungen.

Bei der Spaltung des methylierten Freudenberg-Lignins mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung unter Druck, die analog der Spaltung des Primär-Methyl-lignins vorgenommen wurde, wird auch ein zum Teil in Äther lösliches Öl erhalten, das sich in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegen läßt. Beide wurden — der saure Anteil nach der Äthylierung — oxydiert. Während sich bei dem sauren Anteil auf diese Weise wieder, wie bei Primär-Methyl-lignin, Äthyläther-vanillinsäure gewinnen ließ, ergibt die Oxydation des neutralen Anteils eine Säure, die wohl im Vakuum sublimierbar ist, aber erst oberhalb 240° sich zu bräunen beginnt und bei 300° noch nicht geschmolzen ist, die also keineswegs 3,5-Dimethoxy-benzoesäure ist. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das gleiche Resultat erhalten. Die Säure wurde noch nicht näher untersucht.

Das „Rest“-Lignin unterscheidet sich also auch hier von dem herausgelösten Primär-Methyl-lignin. Man gewinnt den Eindruck, als ob ein Teil des Lignins leichter in Lösung zu bringen ist. Dieser Teil wird auch bei der Hydrolyse nach Friedrich erfaßt. Bei der Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak geht dieser Teil zugleich mit der Cellulose in Lösung. (Die aus den Mutterlaugen gefällte Cellulose enthält auch immer methoxyl-haltige Anteile.) Schließlich bleibt das unlösliche Freudenberg-Lignin zurück, welches sich anders verhält als Primär-Lignin. H. Friese⁵⁾ hat bei seinen Versuchen über Acetolyse von Fichtenholz ebenfalls feststellen können, daß Freudenberg-Lignin im Gegensatz zum Lignin im Holz, das unter den von ihm angewandten Bedingungen vollkommen in lösliche Produkte übergeht, nur zu 50% gelöst wird.

Um die Spaltung eines Äthyl-lignins mit der Spaltung des Primär-Methyl-lignins vergleichen zu können war es also notwendig, auch vom Primär-Äthyl-lignin auszugehen. Zu diesem Zwecke wurde entharztes und entgummirtes Buchenholz-Mehl mit Diäthylsulfat äthyliert. Auch hier wurden die ersten 10 Äthylierungen bei 60° vorgenommen. Wie sich später zeigte, ist diese erhöhte Temperatur aber zu vermeiden, weil dadurch schon Zersetzungen hervorgerufen werden.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Monatsh. Chem. **46**, 31 ff.

⁵⁾ B. **63**, 1903 [1930].

Nach 14 Äthylierungen bei erhöhter Temperatur erhält man ein Äthyl-Buchenholz mit einem bei weiteren Äthylierungen nicht mehr ansteigendem Alkoxygehalt von 27.35% (als Methoxyl gerechnet). Bei einem ursprünglichen Methoxylgehalt des entharzten und entgummierten Buchenholzes von 6% entspricht dies einem Methoxylgehalt eines methylierten Buchenholzes von 30.46%. Auch hier sieht man, daß sich bedeutend weniger Äthyl einführen läßt als Methyl, da der Methoxylwert für erschöpfend methyliertes Buchenholz-Mehl 39.1% beträgt.

Aus diesem Äthyl-Holz nach Friedrich isoliertes Primär-Äthyl-lignin hat einen Alkoxygehalt von 29.10% (als Methoxyl berechnet). Bei einem Methoxylgehalt des Primär-Buchenholz-Lignins (mit Aceton extrahiert) von 20.5% entspricht dies einem Methoxylgehalt eines Primär-Methyl-lignins von 30.56%, gegenüber 33.6%—35.2%, die bei der Isolierung aus Methyl-Buchenholz erreicht wurden. Der Unterschied ist hier geringer als beim Holz.

Das durch Alkylieren in der Wärme erhaltene Äthyl-Buchenholz, wie auch das daraus gewonnene Primär-Äthyl-lignin sind sehr empfindlich. Sie lassen sich nur bei höchstens 70° im Vakuum trocknen, da sonst Verkohlungs-Erscheinungen auftreten. Auch aus folgenden Versuchen ergibt sich, daß das Material schon stark angegriffen ist.

Bei den wie beim Primär-Methyl-lignin mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung unter Druck vorgenommenen Spaltversuchen wird wohl auch ein Öl erhalten, das nahezu quantitativ in Äther löslich ist. Bei 0.5—1 mm destilliert, geht ein Teil bis 160—170° als leicht bewegliches Öl über, gegen 180° zeigt sich Zersetzung. Das Öl läßt sich in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegen. Bei der Oxydation des neutralen Anteils wird nur eine Spur einer krystallisierten Substanz erhalten, das äthylierte saure Öl gab bei der Oxydation überhaupt keine krystallisierte Substanz.

Die Äthylierung von Buchenholz wurde daher bei tieferer Temperatur (25—30°) wiederholt. Auch bei dieser Temperatur wird das Di-äthylsulfat — wohl infolge der feinen Verteilung auf großer Oberfläche im Holzmehl — ebenso rasch verbraucht wie Dimethylsulfat. Nach 12-maliger Äthylierung wird ein Äthyl-Buchenholz mit einem Alkoxygehalt von 30.15% (als Methoxyl berechnet) erhalten. Dies entspricht bei einem ursprünglichen Methoxylgehalt des entharzten und entgummierten Holzes von 5.77% einem Äthoxygehalt von 37.34% und einem Methoxylgehalt methylierten Holzes von 34.12%. Bei kalter Äthylierung kann man also wesentlich mehr Äthoxy in das Holz einführen als bei erhöhter Temperatur. Dieselbe Erscheinung beobachtete auch H. Urban⁶⁾ bei seinen Methylierungs-Versuchen an Fichtenholz und Fichten-Lignin. Immerhin bleibt auch hier der Alkoxygehalt hinter dem bei der Methylierung erreichbaren beträchtlich zurück. Das kalt äthylierte Holz und ebenso das daraus nach Friedrich isolierte Primär-Äthyl-lignin zeigen aber nicht die Empfindlichkeit des bei erhöhter Temperatur behandelten und dabei offensichtlich angegriffenen Holzes.

Aus diesem kalt äthylierten Material isoliertes Primär-Äthyl-lignin hat einen Alkoxygehalt (als Methoxyl berechnet) von 31.27% (entspricht 19.19% Äthoxy und 33.26% Methoxyl eines methylierten Lignins). Bei der Spaltung dieses Primär-Äthyl-lignins mit Natriumalkoholat unter Druck wird ein quantitativ in Äther lösliches Öl erhalten, das sich zum Teil

⁶⁾ H. Urban, Cellulose-Chemie 1926, 72.

bei 0.5—1 mm bis 215° ohne Zersetzungs-Erscheinungen destillieren läßt. Die Spaltung gelingt schon bei 100°, doch ist die Ausbeute an destillierbaren Öl bei 175—180° besser. Das Öl läßt sich wieder in einen neutralen und einen sauren Anteil trennen.

Der neutrale Anteil gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine geringe Menge einer sublimierbaren Säure, die durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als 3.5-Dimethoxy-benzoesäure identifiziert werden konnte. Das saure Öl wurde methyliert und dann oxydiert, es wurde aber keine krystallisierte Substanz erhalten.

Trotz des hohen Äthoxygehalts des Äthyl-Buchenholzes und des daraus isolierten Primär-Äthyl-lignins konnte die im Holz in das Lignin eingeführte Äthylgruppe in den phenolischen Spaltstücken des Buchenholz-Lignins nicht aufgefunden werden.

Freudenberg⁷⁾ hat für sein Fichtenholz-Lignin auf ganz anderem Wege die Abwesenheit phenolischer und Anwesenheit aliphatischer Hydroxylgruppen nachgewiesen. P. Klason⁸⁾ wendet dagegen ein, daß nur bei der Isolierung des Lignins nach Freudenberg die freie phenolische Hydroxylgruppe durch Reaktion mit einer Aldehydgruppe verloren gehen dürfte. Bei den oben geschilderten Versuchen trifft dieser Einwand nicht zu, da die Äthylgruppe schon vor der Isolierung des Lignins im Holze selbst eingeführt worden war. Ein solches phenolisches Halbacetal, wie P. Klason es annimmt, könnte für viele Erscheinungen der Lignin-Chemie eine Erklärung geben, es müßte aber dann schon im genuinen Lignin vorliegen.

F. Ehrlich⁹⁾ kommt bei seinen Arbeiten über das Pektin zur Schlußfolgerung, daß das Lignin mit dem Pektin in einem genetischen Zusammenhang stehen dürfte. Die zahlreichen aliphatischen Hydroxylgruppen der Tetra-galakturonsäure würden das Auftreten solcher Gruppen im Lignin begreiflich machen.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Durch Behandlung alkylierter Buchenholz-Lignine mit Natriumalkoholat unter Druck in alkohol. Lösung läßt sich eine verhältnismäßig schonende Spaltung dieser Lignine bewirken, die in qualitativer Hinsicht einige Aussagen ermöglicht. In geringer Menge konnten die schon erwähnten Bruchstücke I und II identifiziert werden, das zweite Bruchstück auch aus zuerst nach Freudenberg isoliertem und dann methyliertem Lignin.

Eine freie phenolische Gruppe scheint in den phenolischen Bausteinen des genuinen Buchenholz-Lignins, soweit sie bei der geschilderten Aufarbeitung erfaßt werden, nicht vorhanden zu sein; doch erweist der beträchtliche Eintritt von Äthylgruppen in das Lignin das Vorhandensein von anderen alkylbaren Gruppen.

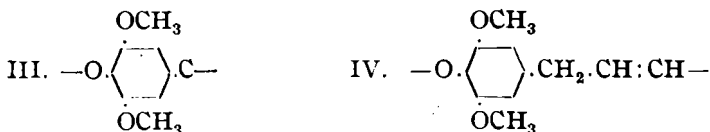
Die in den Spaltstücken nachgewiesenen Methoxylgruppen liegen schon im genuinen Lignin vor, was durch das Auffinden der 3.5-Dimethoxy-benzoesäure als Spaltstück sowohl von methyliertem, wie von äthyliertem Lignin bewiesen ist.

⁷⁾ K. Freudenberg u. Mitarbeiter, A. 448, 121 [1926]; B. 62, 1814 [1929].

⁸⁾ B. 63, 1548 [1930].

⁹⁾ Cellulose-Chemie 11, 167 [1930].

Die Konstitution der schon lange bekannten methoxylierten höheren Phenole des Buchenholz-Teeres und der bekannte Verlauf alkalischer Äther-Spaltungen bei einigen Pyrogallol-Derivaten machen es wahrscheinlich, daß die beiden Bruchstücke, zumindest teilweise, aus dem gemeinsamen Baustein III entstanden sind.



Der Methoxygehalt des isolierten Buchenholz-Lignins und des Methyl-Buchenholz-Lignins widerspricht aber der Annahme, daß das Lignin nur aus einer Verkettung des Bausteins IV besteht. Auch bei Annahme aliphatischer Hydroxylgruppen in der Seitenkette nach Art der von Freudenberg für das Fichten-Lignin angenommenen, kommt man zu viel höheren Methoxylwerten, als den praktisch gefundenen. Ob neben Pyrogallol- auch Brenzcatechin-Derivate eine solche Kette aufbauen, oder ob ein konstitutionell überhaupt verschiedener Körper am Aufbau beteiligt ist, konnte durch die alkalische Lignin-Spaltung nicht entschieden werden.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des bei der Spaltung von Methyl-lignin erhaltenen und dann äthylierten Öles.

Das nach der Spaltung von Primär-Buchenholz-Methyl-lignin¹⁰⁾ mit Natriumalkoholat erhaltene saure Öl wird in Natronlauge gelöst und mit Diäthylsulfat am Wasserbade unter öfterem Umschütteln äthyliert. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert und das nach Abtreiben des Äthers verbleibende Öl mit einer 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung am Wasserbade oxydiert. Nach Abfiltrieren des Braunsteins, Einengen und Ansäuern wird mit Äther aufgenommen und der Äther nach Zusatz von ein paar ccm Wasser abdestilliert. Es verbleibt im Wasser eine nahezu weiße Säure, die im Vakuum sublimiert und dann aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 193–194° (A); Schmp. von Äthyläther-vanillinsäure nach Literatur-Angaben 194°. Synthetisch hergestellte Äthyläther-vanillinsäure (durch Äthylieren von Eugenol und Oxydation des Eugenol-äthyläthers) hatte nach 2-maligem Umkrystallisieren (das zweitemal mit Tierkohle) den Schmp. 202°. Der Misch-Schmp. der synthetischen Säure mit A ist 197°.

Herstellung von Buchenholz-Lignin nach Freudenberg: Mit Alkohol-Benzol entharztes und dann mit 5-proz. Natronlauge 4-mal entgummirtes Buchenholz-Mehl wird 5-mal mit 1-proz. Schwefelsäure je 4 Stdn. gekocht. Nach jeder Kochung wird an der Luft getrocknet und dann 12 Stdn. mit Kupferoxyd-Ammoniak, wie bei Freudenberg angegeben (750 ccm auf 50 g Holz), geschüttelt. Die quantitativen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹⁰⁾ B. 63, 282 [1930].

Alkylierung von Freudenberg-Lignin aus Buchenholz: Die Methylierung des Lignins wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Lignin (20 g) wurde in Kalilauge 1:1 (100 ccm) suspendiert (falls die Masse zu dickflüssig war, wurde noch mit etwas Wasser verdünnt). Dann wurde unter Rühren bei 25–32° Dimethylsulfat (100 ccm) langsam zutropfen gelassen. Die Äthylierung wurde in gleicher Weise vorgenommen, nur wurde hier die Temperatur auf 55–60° gehalten, da das Diäthylsulfat meist schwerer verseift.

Anzahl der Alkylierungen	Methylierung Methoxyl-Gehalt	Äthylierung (bei 60°)		
		Alkoxy-Gehalt, als Methoxyl-Gehalt ber. ¹¹⁾	Äthoxy-Gehalt ¹¹⁾	Alkoxy-Gehalt, in Methoxyl-Gehalt methylierter Substanz umgerechnet ¹¹⁾
0	—	21.61 (Methoxyl)	—	—
2	—	30.42	15.89	32.00
4	—	31.28	17.45	33.07
6	35.60	—	—	—
7	35.74	—	—	—
8	36.04	32.15	19.01	34.17
9	36.40	—	—	—
10	36.44	—	—	—
11	36.57	—	—	—

Belegzahlen:

Substanz.....	0.2031 g,	0.1099 g,	0.1227 g,	0.1248 g,	0.1114 g,	0.1147 g,
AgJ nach Zeisel.....	0.5473 g,	0.2973 g,	0.3347 g,	0.3439 g,	0.3073 g,	0.3175 g,
—OCH ₃	35.60%,	35.74%,	36.04%,	36.40%,	36.44%,	36.57%,

Methylierung:

Substanz.....	0.1201 g,	0.1788 g,	0.1111 g,
AgJ nach Zeisel.....	0.2765 g,	0.4234 g,	0.2704 g,
—OCH ₃	30.42%,	31.28%,	32.15% Alkoxy, als Methoxyl berechnet.

Äthylierung:

Bei der Äthylierung nimmt das Lignin schon bei der ersten Operation eine sehr hellgelbe Farbe an, bei der Methylierung erst nach 5–6 Operationen eine bräunlich-gelbe. Die Ausbeute an Methyl-lignin ist gleich der theoretischen und beträgt 108% des Ausgangsmaterials. Aus der Zunahme an Methoxyl berechnet sich eine Ausbeute von 108.01%. Der oben angegebene Wert von 36.57% konnte nicht immer erreicht werden. So gab eine 2. Charge bei 17-maliger Methylierung nur einen Gehalt von 35.63% OCH₃.

¹¹⁾ Der Äthoxy-Gehalt γ berechnet sich nach der Formel: $\frac{45.04/28.03 (\beta - \alpha)}{31.02/28.03 - \alpha} = \gamma$.

Der Alkoxy-Gehalt, in Methoxyl-Gehalt methylierter Substanz umgerechnet, berechnet sich nach der Formel: $\frac{31.02/14.02 \gamma + \alpha (45.04/14.02 - 2 \gamma)}{45.04/14.02 - \gamma}$

α = Methoxyl-Gehalt der Ausgangssubstanz,

β = Alkoxy-Gehalt (nach Zeisel bestimmt) der alkylierten Substanz, als Methoxyl berechnet.

Behandlung von Methyl-Freudenberg-lignin nach Friedrich: 2 g Methyl-lignin (36.57% OCH_3) werden mit 2 ccm Salzsäure (17-proz.) durchfeuchtet und 48 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde 9 Stdn. mit 30 ccm Aceton am Rückflußkühler gekocht. Es bleiben 1.5 g ungelöst zurück (75%). Die Aceton-Lösung wurde in Wasser gegossen und das ausfallende Methyl-lignin abfiltriert und getrocknet.

o.1535, o.1315 g Sbst.: o.3783, o.3244 g AgJ nach Zeisel; gef. 32.58, 32.59 % OCH_3 .

Spaltung des Methyl-Freudenberg-lignins mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung: Das Methyl-Freudenberg-lignin ist in Alkohol, auch nach Zusatz von Natrium, nicht vollkommen löslich. Es wurde daher nach Eintragen in den Alkohol und nach Auflösung des zugesetzten Natriums das Ganze in der Bombe 12 Stdn. auf 175° erwärmt. Der Bomben-Inhalt ist dann eine homogene Lösung oder löst sich nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser klar auf. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei den Spaltungs-Versuchen des Primär-Methyl-lignins. Auch die Ausbeute an äther-löslichem Öl ist ungefähr die gleiche wie bei diesem (60–70% des Methyl-lignins).

4 g Methyl-lignin	In Äther unlöslich	1.27 g (31.75 %)
11.59 g " "	" " "	4.65 g (40.12 %)
18.99 g " "	" " "	6.30 g (33.18 %)

Bei späteren Aufarbeitungs-Chargen blieb manchmal auch ein etwas größerer Rückstand, der dann auch zum Teil in Alkohol nicht löslich war.

Das nach Abtreiben des Äthers bei 0.5 mm destillierte Öl geht innerhalb desselben Temperatur-Intervalls über, wie das aus Primär-Methyl-lignin erhaltene und läßt sich auch in einen neutralen und einen phenolischen Anteil trennen. Die phenolischen Anteile lassen sich aus sehr verd. Lauge zum großen Teil ausäthern, man muß zur Trennung mindestens 5–10-proz. Lauge verwenden und die Äther-Lösung mehrmals mit Lauge nachwaschen.

Die Oxydation des neutralen Öles mit Kaliumpermanganat ergibt eine Säure, die oberhalb 240° sich zu bräunen beginnt, aber auch bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Sie wurde noch nicht weiter untersucht.

Das phenolische Öl wurde äthylisiert und oxydiert, die erhaltene Säure sublimiert und umkrystallisiert. Schmp. 193–194°. Durch Misch-Schmp. konnte sie als Äthyläther-vanillinsäure identifiziert werden.

Herstellung von Äthyl-Buchenholz.

Charge I: 130 g (lufttrocken) entharztes und entgummiertes Buchenholz-Mehl (Methoxyl 6.0%) wurden in 250 ccm Kalilauge 1:1 suspendiert. Bei den ersten Operationen muß man mit etwas mehr, später etwas weniger Wasser verdünnen, um einen dünnen Brei zu erhalten. Zu diesem werden unter lebhaftem Rühren langsam je 250 ccm Diäthylsulfat zutropfen gelassen. Von der 6. Äthylisierung an wurden je 200 ccm Kalilauge und 200 ccm Diäthylsulfat genommen. Die ersten 10 Äthylisierungen wurden bei 50–60°, die letzten bei 35° durchgeführt. Im ganzen wurde 14-mal äthylisiert.

Charge II: 150 g (lufttrocken) entharztes und entgummiertes Buchenholz-Mehl (Methoxyl 5.77%) wurden wie bei Charge I 7-mal mit je 300 ccm Kalilauge (+ Wasser zum Verdünnen) und 300 ccm Diäthylsulfat, weiter

dann mit 200 ccm Kalilauge und 200 ccm Diäthylsulfat versetzt. Äthylirt wurde hier bei 25–30° im ganzen 12-mal.

Anzahl der Äthylirungen	Alkoxy-Gehalt, als Methoxyl berechnet		Äthoxy-Gehalt		Alkoxy-Gehalt, als Methoxyl methyl. Holzes berechnet		Bei der Methylierung erreichter Wert
	warm I	kalt II	warm	kalt	warm	kalt	
0	6	5.77	—	—	—	—	—
8	25.74	29.25	30.30	35.96	28.42	32.94	39.08
9	26.36	29.84	31.25	36.87	29.08	33.71	—
10	—	29.83	—	36.85	—	33.70	—
12	—	30.15	—	37.34	—	34.12	—
13	27.35	—	32.77	—	30.46	—	—
14	27.24	—	—	—	—	—	—

Belegzahlen:

I (warm)

Substanz.....	0.1814 g,	0.1201 g,	0.1590 g,	0.1755 g,
AgJ nach Zeisel.....	0.3534 g,	0.2396 g,	0.3292 g,	0.3619 g,
gef. Alkoxy.....	25.74 %,	26.36 %,	27.35 %	27.24 %.

II (kalt)

	a		b	
Substanz.....	0.2643 g,	0.2212 g,	0.1451 g,	0.1572 g,
AgJ nach Zeisel.....	0.5851 g,	0.4996 g,	0.3265 g,	0.3562 g,
gef. Alkoxy.....	29.25 %,	29.84 %,	29.73 %,	29.93 %,
			29.83 %	

Bei Charge I steigt der Alkoxy-Gehalt nach der 13. Äthylirung nicht mehr an, bei Charge II ist nach der 9. Äthylirung nur mehr ein minima lerAnstieg festzustellen. Charge I ist durch die wiederholten Operationen bei erhöhter Temperatur angegriffen.

Herstellung von Primär-Äthyl-lignin aus Äthyl-Buchenholz: Äthyl-Buchenholz wird mit der gleichen Menge 17-proz. Salzsäure verrieben und 48 Stdn. stehen gelassen. Dann wird 9 Stdn. unter Rühren mit Aceton (auf 100 g Äthyl-Holz 1 l Aceton) gekocht und filtriert. Die Aceton-Lösung wird auf $\frac{1}{3}$ eingengt und unter Rühren in die 10-fache Menge Wasser gegossen. Das ausgefällte Primär-Äthyl-lignin wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet (Vakuum, 75°).

I. Charge (warm äthylirt)

II. Charge (kalt)

	a		b	
Substanz.....	0.1574 g	0.3038 g	0.1622 g	0.1294 g
AgJ nach Zeisel.....	0.3356 g	0.6692 g	0.3847 g	0.3055 g
Alkoxy, als Methoxyl berechnet	28.66 %	29.10 %	31.34 %	31.19 %
			31.27 %	

Primär-Buchenholz-lignin, aus Aceton-Lösung gefällt, hat durchschnittlich einen Methoxy-Gehalt von 20.5%. Daraus berechnet sich für die oben gefundenen Werte ein Äthoxy-Gehalt des Primär-Äthyl-lignins bei Charge I a) von 14.54%, b) von 15.32%, Charge II (Mittelwert) von 19.10%.

Der Alkoxy-Gehalt, als Methoxy-Gehalt von Primär-Methyl-lignin berechnet, beträgt bei Charge I a) 30.02%, b) 30.56%, Charge II (Mittelwert) 33.26%.

Spaltung des Primär-Äthyl-lignins: Die Spaltung mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung wurde wie beim Primär-Methyl-lignin vorgenommen. Bei Charge I (warm äthylirt) zeigte sich bei der Destillation des erhaltenen Öles bei 0.5—1 mm bei 180° Zersetzung, bei einer Teilcharge wurde sogar schon bei 150° Zersetzung beobachtet, worauf die Destillationen abgebrochen wurden. Bei Charge II (kalt äthylirt) treten diese Zersetzungs-Erscheinungen nicht auf. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Primär-Methyl-lignin. Die Ergebnisse sind bereits im ersten Teil der Arbeit mitgeteilt.

Synthese der 3-Methoxy-5-äthoxy-benzoesäure.

Die bei der Spaltung des Primär-Äthyl-lignins zu erwartende 3-Methoxy-5-äthoxy-benzoesäure ist in der Literatur noch nicht beschrieben. α -Resorcylsäure wurde in Natronlauge (3.5 Mol.) gelöst und mit 1.3 Molen Dimethylsulfat methyliert. Der Monomethyläther der α -Resorcylsäure wurde durch Ansäuern ausgefällt und nach Absaugen und Trocknen in Alkohol gelöst. Nach Zusatz von ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure wurde 3—4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der entstehende Äthylester des Monomethyläthers wird durch Wasser gefällt, abfiltriert und in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wird mit Sodalösung zur Entfernung nicht veresterter Anteile extrahiert und dann mit Lauge der Ester des Monomethyläthers dem Äther entzogen. Er kann so nur mehr mit eventuell überhaupt nicht veräthertem Material verunreinigt sein. Dann wurde mit Diäthylsulfat äthylirt und mit einem Überschuß an Lauge zur Verseifung des Esters gekocht. Nach Ansäuern fällt die 3-Methoxy-5-äthoxy-benzoesäure aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (einmal mit Tierkohle) schmelzpunkts-rein ist. Schmp. 145° (korr.).

0.1327 g Sbst.: 0.3183 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 31.69% Alkoxy (als Methoxy ber.); für $C_{10}H_{14}O_4$ ber. 31.64%.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., und besonders Hrn. Prof. Dr. H. Mark, bin ich für die Überlassung einer größeren Menge von Dialkylsulfaten sehr zu Dank verpflichtet. Die sonstigen Mittel für die Durchführung der Arbeit wurden vom Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien beigestellt, wofür Hrn. Prof. Dr. H. Suida auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.