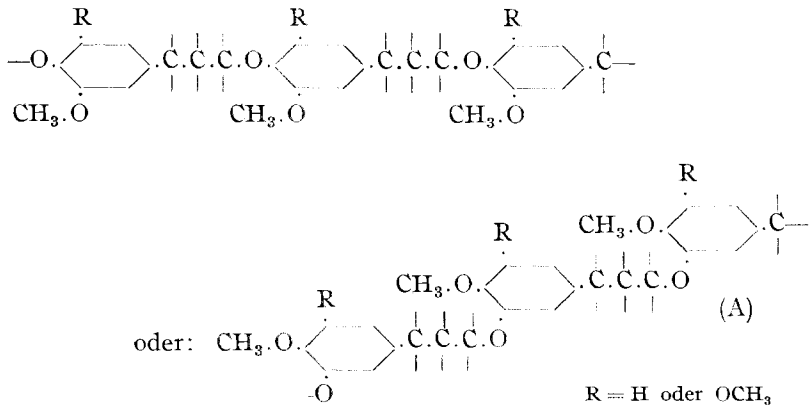


37. A. v. Wacek und I. Morghen: Spaltung von Propenyl-brenzcatechin-äthern mit Natriumalkoholat. Modellversuche zur Ligninspaltung, I. Mitteil.

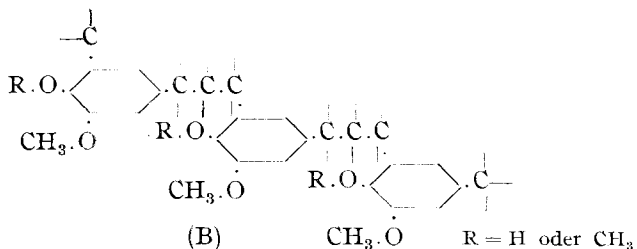
[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1936.)

Vor einigen Jahren¹⁾ waren Versuche unternommen worden, alkyliertes Buchenholz-Lignin mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung bei 150° zu spalten. Dabei wurde ein Resorcin-Derivat, allerdings in sehr geringer Menge, erhalten. Ein solches Derivat ist unter den bisher bekannten Bruchstücken und Abbauprodukten des Lignins sonst nie aufgefunden worden. Es war daher von Interesse, diese Art der Spaltung an bekannten Verbindungen zu untersuchen und nachzuprüfen, ob sie in irgendeiner Weise beeinflusst und die Ausbeute dadurch verbessert werden könnte.

Für die Verknüpfung eines einfachen Bausteins nach Art des Coniferylalkohols zum polymeren „Lignin“ stehen in großen Zügen drei Möglichkeiten zur Diskussion^{1) 2)}. Die einfachste davon ist eine direkte fortlaufende Verätherung des einen Bausteines mit dem nächsten:



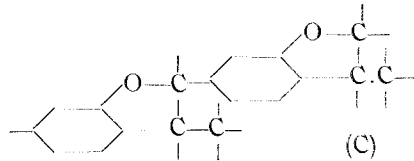
Es könnte aber auch eine —C—C-Bindung bei der Polymerisation auftreten, was dann z. B. eine Dreikohlenstoffbrücke ergeben würde.



¹⁾ A. v. Wacek, B. **61**, 1604 [1928]; **63**, 282, 2984 [1930].

²⁾ vergl. hierzu K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin (Julius Springer, Berlin 1933), S. 133 u. ff.

Eine dritte Möglichkeit besteht in der Kombination der beiden ersten, und zwar in der Weise, daß neben einer —C—C-Bindung noch eine ätherartige Bindung auftritt, was natürlich nur durch weiteren Ringschluß möglich ist, z. B.:

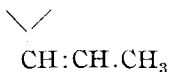
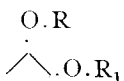


Diese dritte Möglichkeit hat manches für sich, besonders deshalb, weil in diesem Fall die bei thermischer Zersetzung nachgewiesenen Benzofuran-Derivate im Lignin schon vorgebildet wären.

Um Verbindungen der Grundform (A) zu spalten müssen Ätherbrücken gesprengt werden und zwar Ätherbrücken, die nicht gleichwertig sind. Nach allen Befunden enthalten die Lignin-Bausteine bestimmt die Gruppe —OCH₃, die also bei Verbindungen der Grundform (A) neben der Gruppe —OR' vorhanden wären. Spaltungsversuche an solchen Substanzen laufen demnach eigentlich auf die Frage nach der Spaltung gemischter Äther hinaus. Bei diesen Verbindungen wäre zur Erhaltung des Bausteins eine Sprengung der Gruppe C.OR' erwünscht, während die Gruppe C.OCH₃ womöglich erhalten bleiben soll. Unter R' ist hier das nächste Kettenglied zu verstehen.

Bei Verbindungen der Grundform (B) ist sowohl eine Ätherspaltung als auch eine Sprengung der —C—C-Bindung denkbar. Auch hier wäre zur präparativen Gewinnung des Bausteins die Erhaltung der Methoxylgruppe erwünscht, da sonst ebenso wie im ersten Fall durch Abspalten der Alkylgruppen freie phenolische Hydroxylgruppen auftreten, die zu sekundären Reaktionen und Kondensationen neigen und so eine Isolierung eines einheitlichen Bruchstückes in größerer Menge sehr erschweren.

Bei Verbindungen der Grundform (C) liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Hier wäre allerdings neben Erhaltung der Methoxylgruppe sowohl Öffnung des Furanrings als auch Sprengung der Kohlenstoffbrücke erwünscht.



Bei der Wahl von Modellsubstanzen hat man leider nicht vollkommen freie Hand, da man aus präparativen Gründen solche wählen muß, deren Synthese nicht zu große Schwierigkeiten bereitet. Für Verbindungen der Grundform (A) wählten wir daher als Modellsubstanzen Äther des Propenyl-brenzcatechins, wobei R und R₁ verschiedene Radikale waren (wechselweise Äthyl- und Methyl).

Uns interessierte vor allem: 1) in welchem Verhältnis werden die beiden Radikale abgespalten, wenn R und R₁ gleich sind (bei den Modellversuchen Methyl) und sich daher nur in bezug auf die Stellung zur Seitenkette unterscheiden; 2) in welchem Verhältnis werden R und R₁ abgespalten, wenn die beiden Radikale verschieden sind (bei den Modellversuchen Methyl- und Äthyl) und außerdem sich die Stellung zur Seitenkette auswirkt; 3) kann man durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Medium, Temperatur, Zeit) das Verhältnis willkürlich beeinflussen?

Bei mehrfach verätherten Polyphenolen ist es bekannt, daß bei Behandlung mit Alkali unter geeigneten Bedingungen eine Äthergruppe leichter abspaltbar ist. Nach allen bisherigen Erfahrungen, die auch durch uns bestätigt werden konnten, tritt in dem von uns verwendeten Temperaturbereich praktisch eine Abspaltung beider Äther-Radikale in demselben Molekül nicht auf. So erhält man z. B. aus Veratrol unter diesen Bedingungen Guajakol³⁾. Andererseits kennt man auch Fälle, in denen durch reduzierende Behandlung von Polyphenoläthern mit Natrium in alkoholischer Lösung eine vollständige Eliminierung einer Alkoxygruppe eintritt⁴⁾. Über die Spaltung von Isoeugenol- und Isochavibetol-äthern sind in den letzten Jahren mehrere Arbeiten erschienen⁵⁾. Die Bestimmung der einzelnen Spaltstücke geschah in den meisten Fällen durch präparative Isolierung (Salze, Veresterung, Umkrystallisation u. dgl.). Es ist klar, daß solche Methoden nur annähernde Werte ergeben können. Für die oben aufgeworfenen Fragen mußten wir aber diese Bestimmung mit großer Exaktheit durchführen können. Auch die in mehreren Fällen verwendete Mischschmelzpunktmethode⁶⁾, mit der wir unsere ersten Bestimmungen durchführen wollten, lieferte keine befriedigenden Ergebnisse.

Vorbedingung war also die Schaffung eines analytischen Verfahrens, welches gestattet, das Verhältnis der gebildeten Spaltprodukte auf einige Zehntel Prozent festzustellen. Dieses Ziel konnte schließlich durch die Auswertung der Löslichkeitsverhältnisse in einem ternären System (Lösungsmittel, Spaltprodukt A, Spaltprodukt B) erreicht werden⁷⁾.

Zuerst stellten wir den Einfluß der Stellung zur Seitenkette fest. Vom Isoeugenol-methyläther werden die beiden Methylgruppen ungefähr zu gleichen Teilen abgespalten. Die Äthergruppe in der *p*-Stellung ist ein wenig beweglicher. Das Verhältnis der beiden Spaltprodukte ist ungefähr 47:53.

Die Größe des Radikals spielt bei der Abspaltung eine sehr große Rolle. Das Verhältnis des abgespaltenen Äthyls zum abgespaltenem Methyl ist ungefähr 20 zu 80, wenn sich Äthyl in Stellung 4, Methyl in Stellung 3 zur Seitenkette befindet. Der Einfluß der Stellung zur Seitenkette macht sich auch hier etwas bemerkbar. Ist Äthyl in Stellung 3 und Methyl in Stellung 4, so ist das Verhältnis ungefähr 10:90.

Der Einfluß des Mediums, in dem die Reaktion vorgenommen wird, ist recht gering. Arbeitet man mit Methylalkoholat in methylalkoholischer Lösung, so wird die Äthylgruppe relativ zur Spaltung mit Äthylalkoholat in äthylalkoholischer Lösung etwas weniger gespalten (ungefähr 23% zu sonst 18%).

³⁾ Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 78910, 94852; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **4**, 122. Dtsch. Reichs-Pat. 162658, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **8**, 130.

⁴⁾ F. W. Semmler, B. **41**, 1768 [1908]; H. Thoms u. W. Siebeling, B. **44**, 2134 [1911]; St. v. Kostanecky u. V. Lampe, B. **41**, 1327 [1908].

⁵⁾ M. Imoto, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **37**, 78 B—81 B [1934]; Hirao, Nippon Kwagaku Kwaishi **52**, 266 [1931]; **53**, 702 [1932]; vergl. auch die Patente und Arbeiten der Riedel A.-G. bis C. **1933** II, 1093; C. Junge, C. **1933** II, 460; **1932** II, 2818; Boedecker u. Volk, B. **64**, 61—66 [1931].

⁶⁾ T. Hiraidzumi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **35**, 48 B—50 B [1932]; **34**, 208 B; Mc. Kie, Journ. chem. Soc. London **119**, 777—779.

⁷⁾ I. Morgnen, B. **70**, 195 [1937].

Auch der Einfluß der Temperatur im Bereich von 150—180° beläuft sich auf nur ungefähr 5%.

Von der Reaktionsdauer ist das Verhältnis der Spaltprodukte unabhängig.

Rechnet man die bei den Spaltungen erhaltenen Werte unter Annahme einer bimolekularen Reaktion durch, so erhält man brauchbare Ergebnisse. Es wurden daher auch mehrere Kontrollversuche unter exakten Bedingungen durchgeführt, die die Verwendbarkeit dieser Rechnungsweise erwiesen.

Beschreibung der Versuche.

Die verwendeten Äther, der Methyläther des *i*-Eugenols (1-Propenyl-3,4-dimethoxy-benzol), der Äthyläther des *i*-Eugenols (1-Propenyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzol) und der Äthyläther des *i*-Chavibetols (1-Propenyl-3-äthoxy-4-methoxy-benzol), wurden durch Alkylierung mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Dialkylsulfat bei 30—50° in 10-proz. Natronlauge erhalten. Die Rohprodukte wurden im Vak. destilliert und dann nochmals bis zur Schmelzpunktskonstanz aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinsten Produkten 75—80%.

Eigenschaften: Methyläther des *i*-Eugenols Sdp.₁₀ 140—142°; Äthyläther des *i*-Eugenols Schmp. 63.5°; Äthyläther des *i*-Chavibetols Schmp. 51°.

Die Mono-Äther wurden folgendermaßen erhalten: *i*-Chavibetol: Je 25 g *i*-Eugenol-methyläther wurden in Rührautoklaven mit Natriumalkoholat (15 g Na, 200 g Alkohol) versetzt und $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 170° erhitzt. Dann wurde abkühlen gelassen, sofort nach Öffnen des Autoklaven mit der berechn. Menge Salzsäure neutralisiert und der Alkohol im Wasserbade zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther eingetragen und mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Im Äther verblieb etwas ungespaltenes Ausgangsmaterial. Aus der alkalischen Lösung wurden die Phenole durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und dann in einem Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Vertreiben des Äthers von verharzten Produkten abdestilliert. Das *i*-Chavibetol wurde durch 2-maliges Umkrystallisieren des Phenolgemisches aus 70-proz. Alkohol erhalten. Es wurde in 40-proz. Alkohol gerade gelöst und von Spuren unlöslicher amorpher Substanzen abfiltriert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol erhält man die Substanz schmelzpunktsrein (96.5°).

1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzol wurde in ähnlicher Weise durch Spaltung von *i*-Eugenol-äthyläther erhalten; Schmp. 86.4°.

1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxy-benzol wurde durch Spaltung von *i*-Chavibetol-äthyläther in Duromax-Bombenrohren erhalten (10 g Äther + 3.6 g Natrium in 50 g Methylalkohol). Aufarbeitung wie oben; das Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erfolgte so, daß man eine Lösung herstellte, aus der sich die Substanz beim Abkühlen auf ungefähr 0° krystallinisch abschied. Man kühlte dann unter Umrühren langsam auf —40° ab (bei Unterkühlung und dann einsetzender rascher Krystallisation fällt die Substanz in schwer filtrierbarer Form aus). Die Verbindung zerfließt beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit zu einer hellbraunen Masse. Unter Vakuum eingeschmolzen, ist sie unbegrenzt haltbar; Schmp. 54.8°.

Die Spaltungen zu analytischen Zwecken wurden vorerst durchwegs in Duromax-Bomben ausgeführt, die in einem Schießofen in beiderseits mit Asbest abgedichteten Eisenröhren erwärmt wurden. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Luftbadtemperatur an den Eisenrohren. Bei späteren Versuchen, die zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit angesetzt wurden, erhitzen wir in einem Dampfthermostaten. Die Substanzen wurden auf 0.01 g genau eingewogen, die Natriumalkoholat-Lösung wurde immer frisch unter Feuchtigkeitsabschluß hergestellt. Der freie Raum über den Lösungen in den Bomben wurde möglichst entsprechend gleich gehalten. Für die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte hat sich schließlich die folgende Arbeitsweise am besten bewährt:

Nach Öffnen der Bomben wird sofort mit der berechneten Menge konz. Salzsäure neutralisiert, etwas Natriumbicarbonat hinzugefügt und der Alkohol abdestilliert. Im Vak. wird über Calciumchlorid zur Staubtrockne gebracht, mit verd. Lauge und Äther aufgenommen und quantitativ mit Lauge ausgeschüttelt (ungefähr 8—10-mal). Der Äther-Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ist ungespaltener Phenoläther. Die mit Salzsäure abgestumpfte alkalische Lösung wird mit Stickstoff in der Wärme ätherfrei gemacht und abfiltriert und der Rückstand mit dem ungespaltenen Äther vereinigt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gefällt und mit Äther in einem Extraktionsapparat extrahiert, die Äther-Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand quantitativ aus einem kleinen auf 0.0005 g genau gewogenen Säbelkolben vom Verharzten im Vak. abdestilliert. Die Substanzverluste bei der Destillation betragen weniger als 0.1%. Die Spaltprodukte sollen während und nach der Aufarbeitung vor Licht und Sauerstoff möglichst geschützt und sobald als möglich zur Analyse verwendet werden.

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche sind der umstehenden Tabelle zu entnehmen.

Den Einfluß der Stellung zur Seitenkette ersieht man z. B. aus den Versuchen 1 und 2, wo wir eine Abspaltung in *p*-Stellung von 53% gegenüber 47% in *m*-Stellung erhielten.

Den Einfluß der Kettenlänge des Radikals ersieht man aus den Versuchen 4—12, wo die Äthylgruppe zu ungefähr 20%, die Methylgruppe zu ungefähr 80% abgespalten wurde, und ebenso aus den Versuchen 13—15, wo die Spaltung für die Äthylgruppe ungefähr 10%, für die Methylgruppe ungefähr 90% betrug. Auch aus diesen Versuchen ersieht man den Einfluß der Stellung zur Seitenkette, weil die Äthylgruppe in der für die Abspaltung bevorzugten *p*-Stellung zu 20%, in der *m*-Stellung nur zu 10% abgespalten wird.

Den geringen Einfluß der Temperatur zeigt folgende Zusammenstellung:

Für Äthylalkohol				Für Methylalkohol			
Nr.	t°	A	B	Nr.	t°	A	B
4.....	149.5	82.85	17.15	5.....	149.5	86.0	14.0
7.....	169.5	77.28	22.72	6.....	161	81.7	18.3
11.....	170.0	77.25	22.75	10.....	170	81.68	18.32
12.....	180.0	77.5	22.5				

Nr. 1—3: Spaltung von *i*-Eugenol-methyläther (S) Subst. A = *i*-Chavibetol
 Subst. B = *i*-Eugenol
 Nr. 4—12: Spaltung von *i*-Eugenol-äthyläther (S) Subst. A = 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzol
 Subst. B = *i*-Eugenol
 Nr. 13—15: Spaltung von *i*-Chavibetol-äthyläther (S) ... Subst. A = *i*-Chavibetol
 Subst. B = 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxy-benzol

Vers.- Nr.	S Mol/l	Natrium- alkoholat Mol/l	Alkohol	Temp. °	Zeit (Min.)	Gesamt- ausbeute in % von S	Ungespal- tenes in % von S	Dest.-Rück- stand in % vom Ge- spaltenen	% A ⁹⁾ ber. auf dest. Spaltprodukt	% B
1	0.4480	2.240	Äthyl- Äthyl- Methyl-	162 189 189	280 110 110	93.9 81.2 73.2	19.6 2.8 0	6.0 7.4 18.5	47.05 47.1 49.15	52.95 52.9 50.85
2	0.4480	2.240	Äthyl- Äthyl- Methyl-	162 189 189	280 110 110	93.9 81.2 73.2	19.6 2.8 0	6.0 7.4 18.5	47.05 47.1 49.15	52.95 52.9 50.85
3	0.6070	3.035	Methyl-	189	110	73.2	0	18.5	49.15	50.85
4	0.3820	1.528	Äthyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	149.5 149.5 161 169.5 170 170 170	1365 1365 405 615 353 353 270	98.25 98.25 97.05 95.1 98.0 95.75 95.05	62.8 52.0 55.5 37.5 84.2 57.4 38.8	3.35 3.8 2.7 5 2.8 2.2 3	82.85 86.0 81.7 77.28 85.55 86.55 81.68	17.15 14.0 18.3 22.72 14.45 13.45 18.32
5	0.5215	2.090	Methyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	149.5 149.5 161 169.5 170 170 170	1365 1365 405 615 353 353 270	98.25 98.25 97.05 95.1 98.0 95.75 95.05	62.8 52.0 55.5 37.5 84.2 57.4 38.8	3.35 3.8 2.7 5 2.8 2.2 3	82.85 86.0 81.7 77.28 85.55 86.55 81.68	17.15 14.0 18.3 22.72 14.45 13.45 18.32
6	0.5215	2.090	Methyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	149.5 149.5 161 169.5 170 170 170	1365 1365 405 615 353 353 270	98.25 98.25 97.05 95.1 98.0 95.75 95.05	62.8 52.0 55.5 37.5 84.2 57.4 38.8	3.35 3.8 2.7 5 2.8 2.2 3	82.85 86.0 81.7 77.28 85.55 86.55 81.68	17.15 14.0 18.3 22.72 14.45 13.45 18.32
7	0.3820	1.530	Äthyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	169.5 170 170 170 170 170 170	615 353 353 270 270 270 100	95.1 98.0 95.75 95.05 95.4 95.55	37.5 84.2 57.4 38.8 54.5 69.5	5 2.8 2.2 3 2.6 1.5	77.28 85.55 86.55 81.68 77.25 77.5	22.72 14.45 13.45 18.32 22.75 22.5
8	0.5415	0.5415	Methyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	170 170 170 170 170 170 170	353 353 270 270 100 100 100	98.0 95.75 95.05 95.4 95.55	84.2 57.4 38.8 54.5 69.5	2.8 2.2 3 2.6 1.5	85.55 86.55 81.68 77.25 77.5	14.45 13.45 18.32 22.75 22.5
9	0.4855	1.942	Methyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	170 170 170 170 170 170 170	353 353 270 270 100 100 100	95.75 95.05 95.4 95.55	57.4 38.8 54.5 69.5	2.2 3 2.6 1.5	86.55 81.68 77.25 77.5	13.45 18.32 22.75 22.5
10	0.5210	2.086	Methyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	170 170 170 170 170 170 170	270 270 100 100 100 100 100	95.05 95.4 95.55	38.8 54.5 69.5	3 2.6 1.5	81.68 77.25 77.5	18.32 22.75 22.5
11	0.3825	1.530	Äthyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	170 170 170 170 170 170 170	100 100 100 100 100 100 100	95.4 95.55	54.5 69.5	2.6 1.5	77.25 77.5	22.75 22.5
12	0.3822	1.529	Äthyl- Methyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	180 160 169.5 171	100 340 200 338	95.55 95.9 95.9 94.4	69.5 62.0 71.4 35.6	1.5 11.2 3.9 13.3	77.5 6.0 12.75 7.4	22.5 94.0 87.25 92.6
13	0.4915	1.966	Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	160 169.5 171	340 200 338	95.9 95.9 94.4	62.0 71.4 35.6	11.2 3.9 13.3	6.0 12.75 7.4	94.0 87.25 92.6
14	0.3823	1.529	Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	169.5 171	200 338	95.9 94.4	71.4 35.6	3.9 13.3	12.75 7.4	87.25 92.6
15	0.5310	2.086	Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- Äthyl- Methyl- Methyl- ⁹⁾	171	338	94.4	35.6	13.3	7.4	92.6

⁹⁾ 90% Methylalkohol, 10% Wasser.

⁹⁾ Stereoisomere Formen der analytisch direkt bestimmten Körper: *i*-Chavibetol und 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzol, konnten nicht nachgewiesen werden. Näheres s. Dissertat. I. Morghen, Spaltung aromatisch-aliphatischer Äther in Alkohol. Natrium-alkoholat-Lösung. Techn. Hochschule Wien, März 1936.

Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, lassen sich die Ergebnisse unter Annahme einer bimolekularen Reaktion auswerten. Dafür hätte folgender Ansatz Geltung:

$$\begin{aligned} -d(a-x)/dt &= k_1(a-x-y)^2 = dx/dt \\ -d(a-y)/dt &= k_2(a-x-y)^2 = dy/dt \end{aligned}$$

Aus dieser simultanen Differentialgleichung folgt:

$$\begin{aligned} -d(a-x-y)/dt &= (k_1 + k_2)(a-x-y)^2 \\ -d(a-x-y)/(a-x-y)^2 &= (k_1 + k_2) dt \\ \int (a-x-y)^{-2} d(a-x-y) &= (k_1 + k_2)t + C \\ 1/a-x-y &= (k_1 + k_2)t + C \\ \text{für: } t=0, x=0, y=0 \quad C &= 1/a \\ x + y/(a-x-y)a &= (k_1 + k_2)t \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dx/dt}{dy/dt} &= k_1/k_2; \quad dx/dy = k_1/k_2 = K; \quad x = k_1/k_2 \cdot y + C; \quad \text{für: } x=0, y=0 \quad C=0 \\ x &= k_1/k_2 \cdot y \quad (2) \end{aligned}$$

$$\frac{y(1 + k_1/k_2)}{a^2 - ay(1 + k_1/k_2)} = (k_1 + k_2)t \quad (3)$$

$$\frac{x(1 + k_2/k_1)}{a^2 - ax(1 + k_2/k_1)} = (k_1 + k_2)t \quad (4)$$

Aus Gleichung (2) sehen wir, daß das Verhältnis der gebildeten Spaltprodukte bei konstanter Temperatur konstant ist.

Der Ansatz ist allerdings idealisiert, da er auf die Dissoziation der Alkoholate bzw. Phenolate keine Rücksicht nimmt. Für die praktische Berechnung hat er sich aber bei nicht zu geringer Anfangskonzentration des Alkoholates sehr gut bewährt¹⁰⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Zellstoffabrik Waldhof-Mannheim durchgeführt. Wir erlauben uns, auch an dieser Stelle diesem Unternehmen und besonders Hrn. Generaldirektor Dr. Deutsch unseren besten Dank auszusprechen.

¹⁰⁾ Näheres s. Dissertat. Iwan Morghen, l. c.