

4.155 mg Subst. (bei 70° im Hochvak. getr.): 12.070 mg CO₂, 3.290 mg H₂O.
 C₁₈H₂₄O₂. Ber. C 79.36, H 8.89. Gef. C 79.23, H 8.86.

Benzoat: 32 mg Oestradiol aus Cholesterin wurden in 20 ccm 5-proz. Kalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst und nach Schotten-Baumann mit 0.3 ccm Benzoylchlorid benzoylet. Das ausgefallene Benzoat wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach wiederholtem Umlösen aus Methanol-Wasser erhielt man das Benzoat in schönen Nadeln vom Schmp. 192—193°. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Oestradiolbenzoat (Schmp. 192—193°) zeigte keine Erniedrigung. Die Ratten-Einheit im Allen-Doisy-Test betrug 0.225 γ und zeigte mit den Daten des entsprechenden Esters aus natürlichem Oestradiol volle Übereinstimmung (0.225 γ).

[α]_D²⁰: +53.2° (Dioxan).

4.248 mg Subst. (bei 100° im Hochvak. getr.): 12.390 mg CO₂, 2.830 mg H₂O.
 C₂₈H₃₈O₂. Ber. C 79.74, H 7.50. Gef. C 79.55, H 7.46.

Diacetat: 35 mg Oestradiol aus Cholesterin wurden mit 1.5 ccm Essigsäureanhydrid 25 Min. gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde im Vak. verdampft und der Rückstand aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt farblose Blättchen vom Schmp. 126°, die mit natürlichem Oestradioldiacetat (Schmp. 125—126°) gemischt keine Schmelzpunkts-erniedrigung gaben.

5.114 mg Subst. (bei 70° im Hochvak. getr.): 13.935 mg CO₂, 3.670 mg H₂O.
 C₂₈H₃₈O₄. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.31, H 8.03.

270. Hermann Suida und Vinzenz Prey: Über den Aufschluß von Säure-Lignin.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule, Wien.]
 (Eingegangen am 17. September 1941.)

Wenn man Säure-Lignin einer Hitzebehandlung unterwirft, z. B. einer trocknen Destillation ohne Wasserstoffzufuhr, so erhält man etwa 10—14% Teer und etwa 50% koksartigen Rückstand.

Tafel 1.

	Ausbeute in %		Literatur
	Teer	Rückstand	
Destillation	14.4	57.2	F. Fischer u. H. Schrader ¹⁾
Destillation	8.0	—	M. Phillips ²⁾
Destillation	13.0	50.0	P. Klason ³⁾
Destillation	13.3	44.3	E. Heuser u. Mitarb. ⁴⁾
Vakuum-Destillation	11.6	55.0	F. Fischer u. H. Tropsch ⁵⁾
Vakuum-Destillation	15.0	52.0	A. Pictet u. M. Gaulis ⁶⁾
Destillation mit überhitztem Wasserdampf	13.4	66.0	W. Fuchs ⁷⁾

¹⁾ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 5, 55, 106 [1920].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2420 [1929].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 22, 1205 [1909]; 23, 1522 [1910].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 41 [1919]; Papierfabrikant 23, 69 [1925].

⁵⁾ Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 7, 84, 181 [1923].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 6, 627 [1923]. ⁷⁾ B. 60, 957 [1927].

Wesentlich besser sind die Ausbeuten an Teer, wenn man Säure-Lignin im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von Katalysatoren destilliert. In diesem Falle erhält man nach H. E. Fierz-David und M. Hannig⁸⁾ 18% Teer, nach K. Freudenberg und Adams⁹⁾ sogar 40% niedrigmolekularen Teer.

Die so erhaltenen Liguinteere sind ein Gemisch verschiedener Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen, sowohl mengenmäßig als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung, wechseln. In allen Teeren können aber drei Körperklassen festgestellt werden: alkalilösliche Verbindungen (Phenole), alkalicarbonatlösliche Verbindungen (Säuren), und Neutralöle.

Säure-Lignine sind hochmolekulare Stoffe, von denen man annimmt, daß sie aus einfachen Grundbausteinen wie Brenzcatechin- bzw. Pyrogallol-Derivaten durch Polymerisation bzw. Kondensation entstanden sind^{10) 11) 12)}; am wahrscheinlichsten ist es wohl, daß eine Kondensationspolymerisation vorliegt. Die Überführung solcher hochmolekularer Körper in niedrigmolekulare Spaltstücke erfolgt bei Stoffen, die durch Polymerisation entstanden sind, durch Erhitzen (Depolymerisation), bei Kondensationsprodukten oder durch Kondensationspolymerisation entstandenen Produkten durch Hydrolyse¹³⁾ bzw. durch Hydrolyse und Erhitzen.

In Gegenwart eines Lösungsmittels verläuft die Depolymerisation bei wesentlich niedrigerer Temperatur, wobei zunehmende Verdünnung die Reaktion begünstigt¹⁴⁾.

Unter der Annahme, daß Lignin durch Kondensationspolymerisation entstanden sei, wurde versucht, Lignin durch Hitzebehandlung in einem Lösungsmittel mit hydrolysierenden Eigenschaften (z. B. Wasser, Alkohol) aufzuspalten. Gleichzeitig wurde auch der Einfluß von hydrolysierend wirkenden Zusätzen zum Lösungsmittel untersucht. Richtungsgebend für diese Versuche war der Gedanke, Säure-Lignin unter Erzielung einer möglichst großen Ausbeute in möglichst niedrigmolekulare Spaltstücke überzuführen und die Bildung von Koks, Wasser und Gas weitgehend zu vermeiden.

In zwei Versuchsreihen wurde Säure-Lignin einmal mit Wasser, ein andermal mit Methanol bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und die Ausbeuten an löslichen Produkten bestimmt (Tafel 2 u. 3). Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Anwesenheit von Wasser die Ausbeuten an löslichen Produkten beim Aufschluß von Säure-Lignin mit Methanol bei 300° erhöht (Tafel 4). Dies fanden auch schon Th. Kleinert und Tayenthal¹⁵⁾ beim Aufschluß des Holzes mit Alkohol-Wasser-Gemischen bei 180–200°. Die Tafel 4a gibt einen Vergleich der löslichen Produkte, welche beim Auf-

⁸⁾ Helv. chim. Acta 8, 900 [1925].

⁹⁾ B. 74, 387 [1941].

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. Mitarbb., Angew. Chem. 48, 668 [1935]; B. 69, 1415 [1936]; 71, 1821 [1938].

¹¹⁾ H. Hibbert u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2447 [1937]; Canad. Journ. Res. 15, B. 38 [1937]; 16, B. 69 [1938]; Journ. Amer. chem. Soc. 60, 565 [1938].

¹²⁾ H. Friese, B. 70, 1059 [1937].

¹³⁾ W. H. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2548 [1929]; 54, 761, 1559 [1932]; 55, 5031, 5043 [1933]; 57, 929 [1935]; Angew. Chem. 49, 61 [1936].

¹⁴⁾ K. Hess u. Cl. Uibrig, B. 50, 361 [1917].

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 788 [1931].

schluß mit Methanol, Methanol-Wasser und Wasser gewonnen wurden. Wasser allein führte nicht nur zu schlechteren Ausbeuten, sondern die Produkte zeigten überdies wesentlich höhere Molekulargewichte.

Durch Behandeln des Lignins mit Methanol bei 300° wurde eine größere Menge Teer hergestellt und dieser auf seine Zusammensetzung untersucht (Tafel 5). Dabei zeigte sich, daß verhältnismäßig niedrigmolekulare Stoffe vorliegen, die den schon erwähnten drei Körperklassen angehören. Eine weitere Untersuchung wurde unterlassen, da auch bei dieser Arbeitsweise noch 50% des Lignins ungelöst blieben. Die Untersuchung dieses Rückstandes (I) ergab; daß es sich dabei keineswegs um Ligninkoks handelte, sondern z. Tl. um wenig veränderte Ligninanteile, welche bei der Destillation ihrerseits wieder Teer unter Bildung von Ligninkoks (Rückstand II) lieferten. Es wurde daher versucht, durch Zusatz von Hydrolyseierungsmitteln auch diese schwer aufschließbaren Anteile in lösliche Form überzuführen. In mehreren Versuchsreihen wurde der Einfluß kleiner Mengen von Säuren und Basen auf die Teerausbeute studiert (Tafel 6—9). Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß der Zusatz kleiner Mengen Hydrolyseierungsmittel keine wesentliche Steigerung der Ausbeute bewirkt. Der Zusatz von Säuren fördert außerdem das Auftreten hochmolekularer Produkte.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Beeinflussung der Teerausbeute durch den Zusatz verschieden großer Mengen Natriumhydroxyd untersucht (Tafel 10 u. 11). Bei Anwendung von Alkalimengen zwischen 50 und 100% vom Lignin im Temperaturbereich über 200° wird Lignin vollkommen gelöst; allerdings gehen etwa 30% vom Lignin als gasförmige Zersetzungsprodukte verloren. Die so gewonnenen löslichen Endprodukte zeigten einen geringen Methoxylgehalt, ihr Molekulargewicht lag jedoch über 2000, und die Destillation ergab nur ganz geringe Ausbeuten an niedrigmolekularen Stoffen, während der Rest unter Gas- und Wasserbildung verkockte. Da die Einwirkung von Alkali sowohl in wäßr. als auch in alkohol. Lösung annähernd zu denselben Ergebnissen führte (Tafel 12 u. 13), wurde Lignin durch Behandlung mit Wasser bei Gegenwart von Alkali bei 200° und 250° in Lösung gebracht und versucht, die alkohollöslichen Produkte durch Druckerhitzung mit Methanol auf etwa 300° in niedrigmolekulare Stoffe überzuführen (s. Versuchsteil).

Schließlich wurde die Wirkung von Calciumhydroxyd als Zusatz bei der Druckerhitzung von Säure-Lignin mit Alkoholen untersucht. Das Lignin wurde vollständig gelöst unter Bildung von niedrigmolekularen Produkten, welche zu einem großen Teil auch in Äther löslich sind. Wurde an Stelle von Alkoholen Wasser als Lösungsmittel benutzt, so trat in der Zusammensetzung des Teers eine Verschiebung ein; es entstanden weniger ätherlösliche, dafür aber mehr alkohollösliche, höhermolekulare Stoffe (Tafel 14). Eine Untersuchung des beim Kalk-Alkohol-Aufschluß entstandenen Teers ergab Neutralöle, Phenole und Säuren (Tafel 15).

Durch die Behandlung von Säure-Lignin mit etwa 50% Kalkhydrat und Alkoholen bei ungefähr 300° gelang es also erstmals, die Ligninsubstanz restlos in lösliche Stoffe von relativ niedrigem Molekulargewicht überzuführen^{1a)}. Durch Neutralisation der Aufschlußmasse mit Salzsäure nach

^{1a)} Vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 709943 v. 29. 6. 1939.

Abdestillieren des Lösungsmittels und Anrühren mit Wasser wurde so ein Rohteer (I) gewonnen; er enthält noch höhermolekulare Verbindungen und kann von diesen vor seiner weiteren Aufarbeitung getrennt werden. Wie aus Tafel 15 zu ersehen ist, sind 60% dieses Rohteers niedrigmolekular, gut destillierbar und in Äther löslich. Da eine Abtrennung der niedrigmolekularen Anteile durch Herauslösen mit Äther technisch nicht in Frage kommt, wurden Versuche angestellt, durch Destillation von den hochmolekularen Anteilen zu trennen. Wie Tafel 16 zeigt, wurden dabei nur bis 30% an niedrigmolekularen Anteilen erhalten.

Es wurde daher versucht, durch Erhitzen des Rohteers I in Alkohol mit und ohne Zusatz von Natriumhydroxyd einen weiteren Abbau der höhermolekularen Anteile herbeizuführen; auf diese Weise gelang es, die Ausbeuten an leicht destillierbarem niedrigmolekularem Reinteer beträchtlich zu erhöhen (Tafel 17 u. 18).

Da die Vermutung nahe lag, daß bei der Neutralisation der Reaktionsmasse mit Mineralsäure neuerlich Kondensations- und Polymerisationsreaktionen eintraten, wurde durch Einpressen von Kohlendioxyd und Erhitzen zu neutralisieren versucht (Tafel 19). In diesem Falle gelang es, einen Rohteer II zu erhalten, der zu 75% destillierbar war und 65% Reinteer (vom Lignin) ergab. Eine Untersuchung dieses Reinteers zeigte jedoch, daß in seiner Zusammensetzung, eine Verschiebung der Anteile der 3 Hauptkörperklassen eingetreten war.

Da höhere Ausbeuten an Phenolen angestrebt waren, wurden die Versuche an dem phenolreicheren Rohteer I fortgesetzt. Dabei führte eine Hitzebehandlung des Rohteers I mit wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen zu einem weitgehenden Abbau. Über diese Versuche werden wir an anderer Stelle berichten.

Beschreibung der Versuche.

Zu den hier beschriebenen Versuchen wurde Scholler-Lignin verwendet. Das Lignin war nicht gleichmäßig.

Verschiedene Analysen ergaben: Feuchtigkeit: 6.28 %, Asche: 0.7—1.05 %, Schwefelsäure: 1.25—1.49 %, Kohlenhydrate: 5.09—5.76 %, Methoxylgehalt: 12.75 bis 12.95 %, Elementaranalyse (Durchschnitt): C 64.4 %, H 5.7 %.

Das oben beschriebene Lignin wurde aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre in einem Luftbad destilliert, wobei die Temperatur innerhalb 75 Min. von 20° auf 505° gesteigert wurde. Das Destillat wurde in 2 eisgekühlten hintereinander geschalteten Vorlagen aufgefangen:

Teer	Rückstand	Wäßr. Destillat	Säuren	Gas und Verlust
14.0 %	51.8 %	24.6 %	1.0 %	8.5 %

Je 1 Gew.-Tl. Lignin und je 20 Gew.-Tle. Wasser wurden im Drehautoklaven 3 Stdn. verschieden hoch erhitzt. Die wäßr. Lösung wurde vom ungelösten Anteil abfiltriert und nach Eindampfen das Wasserlösliche bestimmt. Der ungelöste Anteil wurde in einem Soxhlet-Apparat mit Alkohol extrahiert und nach Verdampfen des Alkohols das Alkohollösliche bestimmt.

Tafel 2.

Temperatur	100°	150°	200°	250°	300°
Wasserlösliches*)	5.0	5.1	6.5	8.4	10.4
Alkohollösliches*)	6.4	6.4	5.8	7.8	16.3
Gesamtlösliches*)	11.4	11.5	12.3	16.2	26.7

*) % Ausbeute ber. auf Lignin.

Je 1 Gew.-Tl. Lignin und je 30 Gew.-Tle. Methanol wurden im Drehautoklaven 3 Stdn. verschieden hoch erhitzt. Sodann wurde der Autoklaveneinhalt von ungelösten Anteilen abfiltriert und diese in einem Soxhlet-Apparat mit Methanol erschöpfend extrahiert. Aus den vereinigten methylalkohol. Lösungen wurde nach Verdampfen des Methanols und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz das Lösliche bestimmt.

Tafel 3.

Temperatur	120°	150°	200°	250°	300°
Lösliches, % Ausb. ber. auf Lignin	11.9	15.8	20.1	31.4	44.0

Je 1 Gew.-Tl. Lignin, absolut trocken, mit 10 % Wasser-Gehalt und 50 % Wasser-Gehalt wurden mit 20—30 Gew.-Tln. Methanol im Drehautoklaven je 3 Stdn. auf 300° erhitzt. Den Einfluß des Wassers auf die Ausb. an löslichen Produkten zeigt Tafel 4.

Tafel 4.

Angewendetes Material	Lösl. Produkte % Ausb.	Rückstand I % Ausb.
Lignin, absol. trocken	29.4	57.3
Lignin, absol. trocken	29.7	57.3
Lignin, 10 % H ₂ O-Gehalt	44.0	50.0
Lignin, 50 % H ₂ O-Gehalt	39.2	41.2

Je 1 Gew.-Tl. Lignin mit je 8 Gew.-Tln. Methanol, Methanol-Wasser (1:1) und Wasser wurden im Drehautoklaven 1 Stde. auf 300° erhitzt. Den Einfluß von Wasser auf die Ausb., den Methoxylgehalt und das Mol.-Gew. der löslichen Produkte sowie den Anfall an Rückstand zeigt Tafel 4a.

Tafel 4a.

Lösungsmittel	Lösliches % Ausb.	Methoxylgehalt d. Lösl. in %	Mol.-Gew. d. Lösl.	Rückstand I % Ausb.
Methanol	35.9	11.0	370	49.5
Meth.-H ₂ O 1:1	40.0	9.6	346	43.6
Wasser	26.7	5.6	—*)	54.6

*) Konnte nicht bestimmt werden, da nur zu einem kleinen Teil löslich.

In 2 Versuchen wurden 100 g (135 g) Lignin von 10 % Wasser-Gehalt und 1600 ccm (1215 ccm) Methanol im Drehautoklaven 1 Stde. auf 300° erhitzt. Nach dem Abtrennen der alkohol. Lösung verblieben 50 g (69 g) bzw. 50 % (50 %) ungelöste Anteile (Rück-

stand I). An alkohollöslichen Produkten wurden 38.4 g (50.7 g) bzw. 38.4 % (37.5 %) erhalten. Der dunkle, zähe, kreosotartig riechende Teer wurde in üblicher Weise über die Phenolate und Alkalisalze der Säuren in Neutralöle, Phenole und Säuren getrennt.

Tafel 5.

	Neutralöl	Äther-lösl. Phenole	Äther-unlösl. Phenole	Äther-lösl. Säuren	Äther-unlösl. Säuren
% Ausb., ber. auf Lignin	7.7 (6.8)	8.5 (9.0)	4.7 (5.0)	4.8 (5.1)	6.2 (6.0)
Mol.-Gew. in Dioxan	267	275	554	292	642
Destillierbar, 13 mm, bis 300°, % Ausb.	88.3	75.2	21.7	68.4	21.4

Die Untersuchung des Rückstands I bei der Druckerhitzung mit Methanol auf 300°, ergab: Methoxylgehalt 14.0 %, C 70.2 %, H 5.3 %. Der Rückstand I wurde trocken destilliert, wobei die Temperatur innerhalb 75 Min. von 20° auf 505° gesteigert wurde. Die dabei gewonnenen Produkte in % Ausb. vom Rückstand I (in % Ausb. vom Lignin) zeigt folgende Aufstellung

Teer	Rückstand II	Wäßr. Destillat	Säuren	Gas und Verlust
7.2 % (3.9 %)	62.6 % (34.4 %)	13.0 %	0.2 %	17.0 %

Eine Untersuchung des anfallenden Rückstands II ergab: Methoxylgehalt 0.0 %, C 88.6 %, H 2.8 %.

Aus Methoxylgehalt und Elementaranalyse ist zu ersehen, daß der Rückstand II Ligninkoks ist; der Rückstand I besteht aus schwer aufschließbaren Lignin-Anteilen.

Zur Aufschließung dieser Anteile wurden die folgenden Versuche unter Zusatz kleiner Mengen Hydrolysierungsmittel durchgeführt.

1 Gew.-Tl. Lignin, 6.5 % Wasser enthaltend, und 8 Gew.-Tle. Methanol wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure oder Natriumhydroxyd 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die alkohollöslichen Produkte wurden isoliert und davon der Methoxylgehalt und das mittlere Mol.-Gew. bestimmt.

Tafel 6.

Zusätze von Lignin	Lösliches in % vom Lignin	Mol.-Gew.	Methoxylgehalt in %
3.2 % H ₂ SO ₄	16.6	544	6.0
1.5 % H ₂ SO ₄ *)	15.1	550	6.9
Neutral**)	16.4	529	6.7
1.6 % NaOH	14.2	559	6.7

*) Der natürliche Säuregehalt des Lignins.

**) In diesem Fall wurde das Lignin mit Wasser säurefrei gewaschen und die dabei ausgewaschenen 5.7 % Kohlenhydrate zur Gesamtausbeute zugeschlagen.

Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurde Lignin im Drehaufkochen in 45 Min. auf 280° erhitzt und dann 2 Stdn. abkühlen gelassen.

Tafel 7.

Zusätze von Lignin	Lösliches in % vom Lignin	Mol.-Gew.	Methoxylgehalt in %
3.2% H_2SO_4	20.6	693	10.4
1.5% H_2SO_4	19.6	579	11.4
Neutral	19.1	561	10.8
1.6% NaOH	31.0	539	11.5

Unter gleichen Bedingungen wie oben wurde Lignin im Drehautoklaven in 45 Min. auf 300° erhitzt und in 2 Stdn. abgekühlt.

Tafel 8.

Zusätze von Lignin	Lösliches in % vom Lignin	Mol.-Gew.	Methoxylgehalt in %
3.2% H_2SO_4	27.7	703	12.7
1.5% H_2SO_4	31.0	487	11.7
Neutral	29.9	495	11.5
1.6% NaOH	33.9	473	11.4

Unter gleichen Bedingungen wie oben wurde Lignin im Drehautoklaven in 45 Min. auf 300° erhitzt, 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen und in 2 Stdn. abgekühlt.

Tafel 9.

Zusätze von Lignin	Lösliches in % vom Lignin	Mol.-Gew.	Methoxylgehalt in %
3.2% H_2SO_4	33.5	—*)	12.8
1.5% H_2SO_4	35.9	370	11.0
Neutral	40.6	384	11.7
1.6% NaOH	32.0	361	2.7

*) Konnte nicht bestimmt werden, da nur zu einem kleinen Teil löslich.

In demselben Temperaturbereich bewirkt der Zusatz kleiner Mengen Hydrolyse-
rungsmittel keine Ausbeutesteigerung an Löslichem; das Mol.-Gew. und der Methoxyl-
gehalt der gelösten Produkte sind untereinander annähernd gleich. Mit zunehmender
Temperatur steigt die Ausbeute an Teer; dabei fällt das Mol.-Gew. des Teers, während der
Methoxylgehalt fast gleich bleibt. Wird die Druckerhitzung bei 300° längere Zeit fort-
gesetzt, so führt die Gegenwart von Säuren zu Verharzungen, während Alkalien eine
teilweise Entmethylierung bewirken.

In den folgenden Versuchen wurde der Einfluß größerer Mengen Natriumhydroxyd
auf die Ausbeute an löslichen Produkten näher untersucht.

1 Gew.-Tl. Lignin mit 6.5% Wasser-Gehalt und 8 Gew.-Tle. Methanol wurden
im Drehautoklaven unter Zusatz von 10% (100%) Natriumhydroxyd 1 Stde. auf
280° erhitzt.

Tafel 10.

Zusätze von Lignin	Lösliches in % vom Lignin	Mol.-Gew.	Methoxylgehalt in %	Rückstand in % vom Lignin
10% NaOH ..	29.5	549	8.8	60.1
100% NaOH ..	62.0	>2000	3.2	0.0

1 Gew.-Tl. Lignin mit 5.5 % Wasser-Gehalt, 1 Gew.-Tl. Natriumhydroxyd und 8 Gew.-Tle. Methanol wurden je 1 Stde. auf 100°, 170°, 250° und 280° erhitzt.

Tafel 11.

Erhitzungstemperatur	100°	170°	250°	280°
Lösliches in % vom Lignin ..	12.0	14.0	66.5	62.0
Mol.-Gew.	—	—	>2000	>2000
Methoxylgehalt in %	—	—	2.5	3.2
Rückstand in % vom Lignin ..	81.0	79.0	0.0	0.0

Die Ausbeute an löslichen Produkten ist sowohl von der Menge des zugesetzten Natriumhydroxyds als auch von der Temperatur abhängig, bei der aufgeschlossen wird. Mit steigenden Zusätzen an NaOH und steigender Temperatur verschwindet allmählich jeglicher Rückstand.

Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob die Ausbeuten an alkohollöslichen Produkten durch das verwendete Lösungsmittel (Alkohol, Wasser) beeinflusst werden.

Je 1 Gew.-Tl. Lignin mit 6.5 % Wasser-Gehalt, je 0.02 Gew.-Tle. Natriumhydroxyd und 8 Gew.-Tle. Methanol, Methanol-Wasser (1:1) und Wasser wurden jeweils im Drehautoklaven 1 Stde. auf 300° erhitzt.

Tafel 12.

Lösungsmittel	Methanol	Methanol-Wasser 1:1	Wasser
Lösliches in % vom Lignin	32.0	40.3	33.1
Mol.-Gew.	361	384	—*)
Rückstand in % vom Lignin	46.8	25.1	45.8

*) Konnte nicht bestimmt werden, da nur zu einem kleinen Teil löslich.

Je 1 Gew.-Tl. Lignin, je 0.5 Gew.-Tle. Natriumhydroxyd und 8 Gew.-Tle. Methanol, Methanol-Wasser (1:1) und Wasser wurden im Drehautoklaven jeweils 1 Stde. auf 250° erhitzt.

Tafel 13.

Lösungsmittel	Methanol	Methanol-Wasser (1:1)	Wasser
Lösliches in % vom Lignin	66.5	72.0	72.0
Rückstand in % vom Lignin	0.0	0.0	0.0

Das Mol.-Gew. des Löslichen lag durchweg über 2000.

Weder bei großen, noch bei kleinen Zusätzen von Natriumhydroxyd sind die Ausbeuten an alkohollöslichen Produkten wesentlich davon abhängig, ob Wasser oder Alkohol verwendet wurden.

Durch nachfolgende Druckerhitzung mit Methanol bei 300° wurde versucht, die gewonnenen alkohollöslichen Produkte (Mol.-Gew. >2000) weiter abzubauen. Auf diese Weise wurde Lignin in 2 Arbeitsstufen vollkommen gelöst und gleichzeitig in niedrigmolekularen Teer übergeführt.

1 Gew.-Tl. Lignin, 0.5 Gew.-Tle. Natriumhydroxyd und 8 Gew.-Tle. Wasser im Drehautoklaven 1 Stde. auf 200° erhitzt, ergaben 78 % (vom Lignin) alkohollösliche Produkte mit einem Mol.-Gew. von über 2000. Eine Destillation bei 13 mm bis 400° ergab nur geringe Mengen Destillat. Die alkohollöslichen Produkte wurden in Methanol gelöst und im Drehautoklaven 1 Stde. auf 300° erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols

wurden 34.3 % (vom Lignin) Teer, Mol.-Gew. 395, erhalten, welcher sich bei 13 mm bis 400° zu 75 % destillieren ließ.

100 Gew.-Tle. Lignin → 78 Gew.-Tle. lösl. Prod. → 34.3 Gew.-Tle. Teer.

Lignin, unter denselben Bedingungen wie oben bei einer Temperatur von 250° behandelt, ergab nur 72 % alkohollösliche Produkte vom Mol.-Gew. >2000. Mit Methanol 1 Stde. auf 300° erhitzt, bildeten sich 52.6 % Teer vom Mol.-Gew. 397. Bei 13 mm war dieser Teer bis 400° zu 75 % destillierbar.

100 Gew.-Tle. Lignin → 72 Gew.-Tle. lösl. Prod. → 52.6 Gew.-Tle. Teer.

Gegenüber den 40 % an niedrigmolekularen, löslichen Produkten, die beim Aufschluß des Lignins mit Methanol bei 300° erhalten wurden, bedeuten die oben stehenden Ergebnisse keinen wesentlichen Fortschritt.

Je 10 Gew.-Tle. Lignin, je 5 Gew.-Tle. Ätzkalk (mit 7.5 Gew.-Tln. Wasser gelöscht) und 8 Gew.-Tle. Alkohol, Alkohol-Wasser (1:1) und Wasser wurden im Drehautoklaven jeweils 1 Stde. auf 300° erhitzt; die löslichen und unlöslichen Anteile wurden in bekannter Weise bestimmt.

Tafel 14.

Lösungsmittel	Alkohol	Alkohol-Wasser (1:1)	Wasser
Gesamtlösliches in % vom Lignin	84.0	91.6	67.5
Ätherlösliches (Mol.-Gew.)	56.0 (378)	64.5 (386)	24.8 (384)
Alkohollösliches (Mol.-Gew.)	26.4	27.1	42.7 (678)
Rückstand in % vom Lignin ...	—	0.0	13.1

100 Gew.-Tle. Lignin mit 6.5 % Wasser-Gehalt, 50 Gew.-Tle. Ätzkalk, 400 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol wurden im Drehautoklaven in 45 Min. auf 300° erhitzt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen. Nach Abdampfen des Alkohols wurden das überschüssige Calciumhydroxyd, Calciumphenolate und Calciumsalze der Säuren mit verd. Salzsäure zersetzt. Der so erhaltene zähflüssige, schwarze Teer wurde in bekannter Weise in Neutralöle, Phenole und Säuren getrennt.

Tafel 15.

	Neutralöl	Ätherlösliche Phenole und Säuren	Ätherunlösliche Phenole und Säuren
% Ausb., ber. auf Lignin	11.0	49.5	24.0
Mol.-Gew. in Dioxan	371	495	675
Methoxylgehalt in %	6.09	4.24	4.0
Destillierbar, 13 mm bis 400°, % Ausb.	70.0	61.9	18.7

Zur Gewinnung größerer Mengen Rohteer für die weiteren Untersuchungen wurden jeweils 250 Gew.-Tle. Lignin mit 6.5 % Wasser-Gehalt, 125 Gew.-Tle. Ätzkalk (mit 150 Gew.-Tln. Wasser gelöscht) und 1350 ccm Alkohol im Drehautoklaven in 1½ Stdn. auf 300° erhitzt und 1 Stde. bei 300—320° belassen. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmasse vom überschüss. Alkohol befreit und mit Salzsäure neutralisiert. Die entstandene dickflüssige, schwarze Masse wurde in Benzol aufgenommen, mit Wasser säurefrei gewaschen und ergab nach dem Abdampfen des Benzols etwa 200 Gew.-Tle. dicken, schwarzen Rohteer I.

Je 100 Gew.-Tle. Rohteer I wurden einer trocknen Destillation bis 400°, einer Vakuum-Destillation bei 13 mm bis 300° und einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf (320°) unterworfen.

Tafel 16.

	Trockne Destillation	Vakuum- Destillation	Wasserdampf- Destillation
Reinteer: Ausb., ber. auf Rohteer	25 %	30 %	25 %

Um einen weiteren Abbau des Rohteers herbeizuführen, wurden 200 Gew.-Tle. Rohteer I in 1500 ccm Äthylalkohol aufgenommen und im Drehautoklaven jeweils 1 Stde. auf 300°, 350° und 400° erhitzt. Danach wurde vom Alkohol befreit und der zurückgebliebene Teer einer Vakuum-Destillation bei 13 mm bis 300° unterworfen. Die Ausbeuten an Reinteer zeigt die Tafel 17.

Tafel 17.

Temperatur:	300°	350°	400°
Reinteer: Ausb., ber. auf Lignin	36 %	60 %	55 %

Ein Versuch, bei dem an Stelle von Alkohol mit Wasser 1 Stde. auf 300° erhitzt wurde, führte zu starker Koks-Bildung.

Je 100 Gew.-Tle. Rohteer I wurden in 1000 ccm Äthylalkohol aufgenommen und unter Zusatz von 5, 15, 100 Gew.-Tln. Natriumhydroxyd im Drehautoklaven jeweils 1 Stde. auf 350° erhitzt. Sodann wurde mit Säure vorsichtig neutralisiert und vom Alkohol befreit. Der zurückgebliebene Teer wurde bei 13 mm bis 300° im Vak. destilliert.

Tafel 18.

NaOH vom Lignin	5 %	15 %	100 %
Reinteer: Ausb., ber. auf Lignin	50 %	63 %	40 %

Zur Vermeidung des störenden Einflusses starker Mineralsäuren bei der Neutralisation wurde an Stelle von Salzsäure Kohlensäure verwendet.

Je 250 Gew.-Tle. Lignin wurden mit 125 Gew.-Tln. Ätzkalk (mit 150 Gew.-Tln. Wasser gelöscht) und 1350 ccm Alkohol im Drehautoklaven jeweils 1 Stde. auf 320° (350°) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Kohlensäure auf 35 atü aufgepreßt und neuerdings auf 300° erhitzt. Die Reaktionsmasse ergab nach Abtrennung der alkohol. Lösung und Extraktion des Kalkschlammes mit Benzol 219 (186) Gew.-Tle. Rohteer II. Eine Vakuum-Destillation des Rohteers II bei 13 mm bis 300° führte zu 100 (125) Gew.-Tln. Reinteer.

Tafel 19.

Temperatur	Rohteer Gew.-Tle.	Reinteer Gew.-Tle.	% Ausb. vom Lignin (% Ausb. vom Rohteer)
320°	219	100	40 (46)
350°	188	125	50 (67)

Ein Versuch unter denselben Bedingungen, aber 5 Stdn. bei 320°, ergab 214 Gew.-Tle. Rohteer II (85 % vom Lignin). Eine Vakuum-Destillation bei 13 mm bis 300° ergab 160 Gew.-Tle. Reinteer, d. s. 65 % vom Lignin (75 % vom Rohteer II).

Die Untersuchung des Reinteers zeigte, daß dieser aus 36.5 % Neutralstoffen, 24.2 % Phenolen und 2.3 % Säuren bestand.