

270. Bror Holmberg: Lignin-Untersuchungen, I.:
Über das Sulfitlaugen-Lacton.

(Eingegangen am 4. August 1921.)

Seit fünf Jahren — anfangs in Zusammenarbeit mit dem damaligen Reymersholms-Institute — mit Untersuchungen der Sulfitcellulose-Ablauge beschäftigt, habe ich diese Lauge auch Extraktionen mit Äther (und Benzol) unterzogen, wobei ich, ähnlich wie früher J. B. Lindsey und B. Tollens¹⁾, als schwerflüchtigen Extrakt eine teerige, ein feinkrystallinisches Pulver enthaltende Masse in einer Menge von 0.06 % der Lauge erhielt. Wie ich schon vorläufig mitgeteilt habe²⁾, gelingt es leicht, durch Herauslösen der teerigen, hauptsächlich aus höheren Phenolen bestehenden Beimischung mit Alkohol das Pulver in praktisch reiner Form und in einer Ausbeute von ca. $\frac{1}{3}$ des Extraktes zu isolieren; da nun schon eine oberflächliche Untersuchung der pulverigen Substanz ihren Lacton-Charakter erwies, habe ich ihr provisorisch den Namen Sulfitlaugen-Lacton gegeben.

Dem Sulfitlaugen-Lacton kommen die Elementarzusammensetzung und Molekulargröße $C_{20}H_{20}O_6$ zu, und da es zwei Methoxye, zwei acetylierbare Hydroxye und eine Lacton-Bindung enthält, kann die

Formel sogleich zu $C_{17}H_{12}(OH)_2(OCH_3)_2$ $\begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix}$ aufgelöst werden.

Außerdem zeigt es Phenol-Eigenschaften und verhält sich gegen konz. Schwefelsäure und anscheinend auch gegen Brom gesättigt, wodurch die Annahme zweier aromatischer Kerne motiviert erscheint. Um über die restierenden Kohlen- und Wasserstoff-Atome verfügen zu können, ohne zu Doppelbindungen greifen zu müssen, scheint mir die Annahme eines Tetramethylen-Ringes am nächstliegenden. Die von F. Tiemann und W. Haarmann ermittelte Konstitution der Alkoholkomponente des im Cambialsaft der Nadelbäume vorkommenden Coniferins, des Coniferylalkohols, als Guajacol-allylalkohol, ferner die von P. Klason³⁾ beim »Lignin« beobachtete und von K. H. A. Melander⁴⁾, sowie von M. Hönig und W. Fuchs⁵⁾ bei Ligno-

¹⁾ A. 267, 353 [1892].

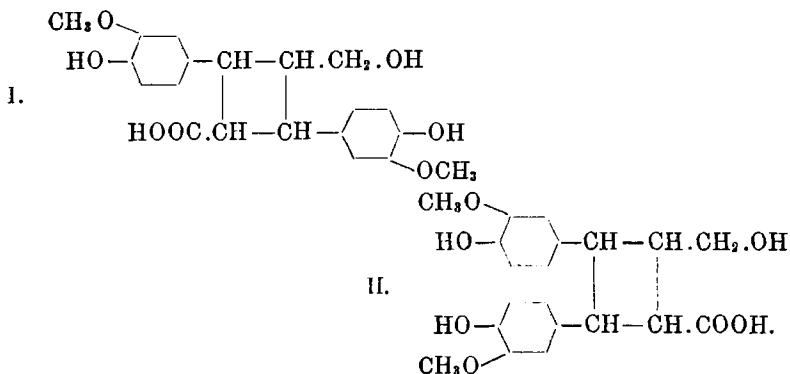
²⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 32, 56 [1920]; C. 1920, IV 753.

³⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 29, 47 [1917]; Arkiv för Kemi usw. 6, Nr. 15 [1917].

⁴⁾ Dissertation, Lund 1919; C. 1919, I 863. — Von Melander wurde hauptsächlich — offenbar als Endprodukt — Brenzcatechin, aber auch Vanillinensäure und Protocatechusäure gewonnen.

⁵⁾ M. 40, 341 [1919]; C. 1920, I 423.

sulfonsäuren der Sulfitablauge exakt nachgewiesene Bildung von Protocatechusäure¹⁾ bei der Alkalischmelze²⁾ rechtfertigen außerdem einigermaßen die Auffassung, daß das Sulfitlaugen-Lacton Vanillin-Reste enthält, und so ergibt sich die schon in meiner oben zitierten Mitteilung vorgeschlagene Konstitution des Lactons als Diguajacoltetramethylen-carbinol-carbonsäure-lacton, während der zugehörigen Oxysäure dann die Formel I oder II zuzuschreiben ist:



Diese Säure steht somit in demselben Verhältnis zu dem Conierylalkohol und der entsprechenden Säure wie die Truxill- oder Truxinsäuren zu den Zimtsäuren, aber sie kann nicht direkt durch Anlagerung jener Äthylenderivate aneinander entstanden sein, da sowohl das Sulfitlaugen-Lacton als auch seine Oxysäure optisch-aktiv sind und daher in nächster Beziehung zu anderen aktiven Stoffen, bezw. zu den Lebensvorgängen der Bäume, stehen müssen. Abgesehen von dem Vorkommen des Sulfitlaugen-Lactons in allen bis jetzt von mir³⁾ untersuchten Sulfitablaugen ist es mir übrigens bisher noch nicht gelungen, es in irgend einer anderen Weise mit echten Ligninsubstanzen zu verknüpfen; aber sowohl seine Elementarzusammensetzung wie fast sein ganzes chemisches Verhalten erinnern so stark an diese Stoffe, daß ich gern die Bemühungen, seine Konstitution zu ermitteln, in meine übrigen, nach mehreren Richtungen hin betriebenen Lignin-Untersuchungen einreihen möchte.

¹⁾ Daß dieselbe Säure auch beim Schmelzen der Ligninsubstanzen der Natroncellulose-Ablauge mit Kali entsteht, werde ich in einer späteren Mitteilung zeigen.

²⁾ Erwähnt seien auch die Spuren von Vanillin, welche H. Seidel, Papier-Ztg. 23, 75 [1898] und V. Grafe, M. 25, 987 [1903], bei Behandlung der Sulfitablauge mit Calciumhydroxyd erhielten.

³⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Vergleiche jedoch S. V. Hintikka, Cellulose-Chemie 2, 87 [1921].

Von den in meiner oben zitierten Mitteilung genannten Mitarbeitern hat mir Hr. Privatdozent Dr. Sten Kallenberg auch bei der Fortsetzung der Untersuchung durch Ausführung vieler Elementaranalysen geholfen. Auch Hrn. Zivilingenieur Peter Fitger bin ich für mehrfache Hilfe zu Dank verpflichtet.

Versuche.

1. Elementarzusammensetzung usw. des Sulfitlauge-Lactons.

Nach mehreren Versuchen, das Verfahren bei der Extraktion der Sulfitablauge zu variieren, bin ich bei dem folgenden einfachen Vorgehen stehen geblieben:

Die Lauge wird direkt in Portionen von je 2 l mit 600 + 500 ccm Äther geschüttelt; oft bildet sich dabei eine gelbliche Gallerte, die sich dann als Mittelschicht ausbildet und gewöhnlich in dem Maße, wie man die geklärte Wasser-Lösung entfernt, schnell wieder verschwindet¹⁾. Nach Verarbeiten von 10 l Lauge wird der Äther abdestilliert und der sauer und aromatisch riechende Rückstand, welcher aus einem gelbbraunen oder braunen, dickflüssigen Teer und einer mehr oder weniger zu Krusten ausgebildeten oder als Pulver abgeschiedenen, weißen, festen Substanz besteht, in der Hitze mit 50 ccm Alkohol in mehreren Portionen extrahiert, bzw., soweit der feste Stoff in Betracht kommt, auch ausgespült. Nach dem Erkalten wird das Ungelöste, bzw. die beim Erkalten auskrystallisierte Substanz abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen, wonach sie aus praktisch reinem, weißem oder sehr schwach graugelblichem, krystallinischem Sulfitlauge-Lacton (Präparat 1) besteht²⁾. Die Ausbeute an Lacton hat immer beim Verarbeiten verschiedener Laugen auch verschiedenen Alters³⁾ 0.2 g pro Liter Lauge betragen. Nur einmal erhielt ich doppelt so viel, aber als ich ganz kurze Zeit darauf von derselben Fabrik eine neue Sendung einer in — so viel man weiß — ganz derselben Weise hergestellten Lauge bekam, war die Ausbeute an

¹⁾ Nötigenfalls kann die Gallertbildung durch Zusatz von etwas Alkohol beseitigt werden.

²⁾ Beim Extrahieren mit Benzol wird das Lacton, der höheren Temperatur beim Abdestillieren des Lösungsmittels wegen, stärker gefärbt. Wie man aber auch auf diesem Wege ein völlig reines Präparat darstellen kann, habe ich a. a. O. beschrieben. Das Benzol ist jedoch kaum dem Äther vorzuziehen.

³⁾ Besonders bin ich Hrn. Oberingenieur Sixten Sandberg in Skutskär für die Übersendung großer Mengen Sulfitablauge zu Dank verpflichtet.

Lacton wieder die normale¹⁾. Beim Aufbewahren der Ätherlösungen während der Extraktionen scheidet sich oft etwas Lacton in Form rein weißer, aus kleinen Täfelchen gebildeter Krusten an Boden und Wänden des Gefäßes aus (Präparat 2).

Das Lacton löst sich äußerst schwer in Wasser und schwer in Benzol, etwas leichter, aber immer noch wenig in Äther, Methyl- oder Äthylalkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme; in den Alkoholen ist es leichter löslich, wenn diese etwas wasserhaltig als wenn sie absolut sind. In Aceton ist das Lacton mäßig, etwa 1 g in 25 ccm, bei gewöhnlicher Temperatur, und leichter beim Erwärmen löslich. Es kann aus Alkohol (Präparat 3) oder durch Fällen mit Benzol (Präparat 4) oder Wasser (Präparat 5) aus Aceton-Lösung umkrystallisiert werden, wobei man es als fast mikroskopische, weiße und schwach seidenglänzende, schmale, 6—8-seitige Täfelchen oder flache, schräg abgeschnittene oder keilförmig oder 3-seitig zugespitzte Prismen erhält²⁾.

Auch eine zur Alkohol-Darstellung benutzte Lauge, also eine Sulfit-spiritus-Schlempe³⁾, gab beim Verarbeiten wie oben die gewöhnliche Ausbeute an Lacton, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde (Präparat 6).

Beim Erhitzen schmilzt das Sulfitlauge-Lacton nach geringer Sinterung und Mißfärbung bei oder einige Grade über 250° (unkorr.) zu einer mehr oder weniger braunen Schmelze. Durch langsames Erhitzen kann der Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt werden, was (vergl. unten) in Zusammenhang mit einer Umlagerung stehen dürfte.

Lufttrocken ändert das Lacton über Phosphorsäure-anhydrid kaum merklich sein Gewicht, und bei den Analysen zeigte es sich frei von Stickstoff, Schwefel, Halogen und Asche. Im übrigen ergaben die Verbrennungen:

Präparat 1: 0.1844 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.2108 g Sbst.: 0.5182 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — Präparat 2: 0.1749 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0719 g H₂O. —

¹⁾ Hieraus geht zum mindesten hervor, daß meine ursprüngliche Annahme, die Sulfitablauge sei eine gesättigte Lösung des Lactons mit 0.25—0.3 g im Liter (die Ausbeute, welche man bei erschöpfender Extraktion und beim Verarbeiten der Mutterlauge erhalten kann) nicht richtig war. Das Suchen nach eventuell beim Kochen gebildetem und dann an irgend einer Stelle, wie z. B. in dem rohen Zellstoff, abgeschiedenem Lacton ist ebenfalls ergebnislos geblieben.

²⁾ Wird das Wasser in zu großen Portionen der Aceton-Lösung zugesetzt, so fällt das Lacton als sehr feinkörniges Pulver, mitunter sogar von beinahe gelatinöser Konsistenz, aus.

³⁾ Die ich dem Obergeringieur der Sulfitcellulose-Fabrik in Bergvik, Hr. Gunnar Sundblad, verdanke.

0.1394 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — Präparat 3: 0.1780 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — Präparat 4: 0.1946 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — Präparat 5: 0.2063 g Sbst.: 0.5080 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — Präparat 6: 0.2429 g Sbst.: 0.5958 g CO₂, 0.1222 g H₂O. — 0.1823 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₆ (356.3). Ber. C 67.39, H 5.66.

Gef. C 67.26, 67.06, 67.23, 67.24, 67.36, 67.13, 67.57, 67.18, 66.92, 67.56.
» H 5.60, 5.80, 5.79, 5.56, 5.58, 5.73, 5.72, 5.74, 5.63, 5.79.

Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.1826 g Sbst. in 14.90 g Aceton: Siedep.-Erhöh.: 0.063°, Mol.-Gew. ber. 356, gef. 350. — 0.2334 g Sbst. in 18.83 g Aceton: Siedep.-Erhöh. 0.090°, Mol.-Gew. ber. 356, gef. 248.

Hierdurch wird also die Molekulargröße C₂₀H₂₀O₆ = 356 wahrscheinlich gemacht; durch die unten mitgeteilten Bestimmungen am Acetylderivat wird sie weiterhin bestätigt.

Methoxyl-Bestimmungen nach Zeisel bzw. A. Kirpal und Th. Bühn¹⁾, mit Phenol als Lösungsmittel, gaben für das Lacton:

Präparat 1: 0.2091 g Sbst.: 10.33 ccm 0.1134-n. AgNO₃. — Präparat 3: 0.2229 g Sbst.: 12.70 ccm 0.0978-n. AgNO₃. — Präparat 5: 0.2825 g Sbst.: 15.95 ccm 0.0978-n. AgNO₃.

C₁₈H₁₄O₄(OCH₃)₂. Ber. OCH₃ 17.41. Gef. OCH₃ 17.38, 17.29, 17.13.

Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens²⁾ gaben:

Präparat 1: 0.3783 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{18} = -2.00^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -53.1^\circ$ und $[M]_D^{18} = -189^\circ$.

Präparat 2: 0.3595 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{18} = -1.95^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -54.5^\circ$ und $[M]_D^{18} = -194^\circ$.

Präparat 5: 0.3504 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{18} = -1.91^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -54.7^\circ$ und $[M]_D^{18} = -195^\circ$.

Präparat 6: 0.3034 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = -1.66^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -54.9^\circ$ und $[M]_D^{20} = -196^\circ$.

Von Kali- oder Natronlauge wird das Sulfitlaugen-Lacton leicht gelöst. Die Lösungen, die von Kohlensäure nicht gefällt werden, färben sich an der Luft graugelblich-braun, welche Färbung jedoch um so langsamer bemerkbar und weniger intensiv wird, je sorgfältiger das Lacton gereinigt worden ist. Bezüglich seines Verhaltens gegen Alkali vergleiche im übrigen die ausführliche Beschreibung weiter unten. Von Soda-Lösung wird das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam angegriffen, in der Hitze löst es sich jedoch

¹⁾ B. 47, 1084 [1914].

²⁾ Das Auflösen des Lactons wurde stets durch gelindes Erwärmen beschleunigt.

ziemlich schnell zu einer infolge der Einwirkung der Luft rötlich-braunen Lösung, welche sich gegen Säuren wie die Lösungen in freiem Alkali verhält. In Alkohol-Lösung wird das Lacton von Eisenchlorid grün gefärbt, aber die Farbe schlägt allmählich in bräunlich um. Mit Nitrit und konz. Schwefelsäure gibt es eine braune Lösung, welche allmählich grünlich und dann violett wird. Phloroglucin (+ Salzsäure) gibt keine Reaktion, aber eine bereits von der Luft angegriffene Lösung des Lactons in Alkali gibt mit dem genannten Reagens eine schöne, intensiv kirschrote Färbung¹⁾. Eine alkalische Lösung des Lactons gibt mit ammoniakalischer Silberlösung schnell Spiegelbildung, reduziert aber nicht die Fehlingsche Lösung.

Da das Sulfitlauge-Lacton in Alkali löslich ist, wurden einige Versuche zur Bestimmung seines Äquivalentgewichtes gemacht. Es zeigte sich dabei, daß es seinen gleichzeitigen Phenol und Lacton-Eigenschaften zufolge direkt zuerst nur wenig, dann aber langsam mehr und mehr Lauge verbraucht. Der Umschlag ist auch bei direkter Titrierung sehr unscharf und allmählich verblassend, und nach Zusatz von überschüssiger Lauge wird er beim Zurücktitrieren mit Säure durch die schwer zu vermeidende Färbung der Lösung durch die Luft verwischt. Werden die rückwärts mit Säure neutralisierten Lösungen mit überschüssiger Säure versetzt, so emulgieren sie sich und scheiden dann weiße Fällungen aus, welche gewöhnlich aus Mischungen von Haar- oder Nadelbüscheln mit kleinen runden Körnern bestehen und je nach Konzentrationen und Temperaturen Zusammensetzungen zwischen $C_{20}H_{30}O_6$ und $C_{20}H_{22}O_7$ aufweisen.

Von den genannten Versuchen seien nur die beiden folgenden näher beschrieben:

1. 0.4477 g Lacton wurden mit 20.11 ccm 0.1440-n. Natron geschüttelt, wobei sie sich schnell lösten. Nach einigen Stunden wurde die gelblich-grünbraune Lösung mit Phenol-phthalein und 0.1109-n. Salzsäure versetzt, wobei ein ziemlich guter Umschlag für 14.6 ccm Säure erhalten wurde: Äquiv.-Gew. ber. 356, gef. 350. Nach Zusatz von 10 ccm der Säure wurde die dann stark opaleszierende Lösung sogleich mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim freiwilligen Verdunsten eine zum Teil körnige, hauptsächlich aber glasige Masse, welche nach dem Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_7$ zeigte. Die mit Äther extrahierte Lösung wurde in der Hitze mit mehr Säure versetzt, wobei bald 0.2 g ganz reines Lacton als kristallinisches Pulver regeneriert wurden.

¹⁾ Ein analoges Verhalten hat P. Klason, Arkiv för Kemi usw. 6, Nr. 15 [1917]; Svensk Kemisk Tidskrift 29, 47 [1917] bei Lignosulfonsäuren der Sulfitablauge gefunden.

2. 0.3721 g Lacton wurden in 25 ccm warmem Alkohol gelöst; nach Zufügen von ebensoviel Wasser und etwas Phenol-phthalein gab die Lösung eine schwach rötliche Färbung für 1.4 ccm 0.1436-n. Natron. Beim Zusatz von mehr Lauge wurde die Farbe nur sehr allmählich intensiver; zusammen wurden 10.90 ccm zugegeben, und am folgenden Tag wurde die Lösung schwach rötlich-graugelb für 3.92 ccm und blaß-graugelb für 4.17 ccm 0.1163-n. Salzsäure: Äquiv.-Gew. ber. 356, gef. 335 bzw. 345.

2. Sulfitlaugen-Oxysäure.

Wenn eine passend verdünnte Lösung des Sulfitlaugen-Lactons in Kali- oder Natronlauge mit Essigsäure versetzt wird, so hält sie sich zuerst klar, aber allmählich beginnt die dem Lacton entsprechende Sulfitlaugen-Oxysäure sich in Form weißer, aus Haaren oder feinen Nadeln bestehender Büschel abzuscheiden. In konzentrierterer Lösung zeigt sich zuerst eine Emulsion, und dann entsteht eine gallertartige Fällung von sehr kleinen Sphärokrystallen und runden, strukturlosen Körnern, welche fast unmöglich abzunutschen und auszuwaschen sind, während in zu verdünnten Lösungen keine Fällung entsteht, sondern die Säure in kolloidaler Form gelöst bleibt; sie kann jedoch daraus durch Salze, und zwar wirksamer durch Kalium- als durch Natriumsalze¹⁾, zur Fällung gebracht werden. Mineralsäuren zeigen ungefähr dieselben Phänomene mit den Ausnahmen, daß das Wasserstoff-Ion noch energischer koagulierend als die genannten Metall-Ionen zu wirken scheint, und daß ein zu großer Gehalt an freier Säure die Rückwärtsbildung des Lactons verursachen kann.

Von den zahlreichen Versuchen, die Verhältnisse bewältigen zu lernen, mögen die folgenden beschrieben werden: 4.5 g Sulfitlaugen-Lacton wurden in 35 ccm 1-n. Kali und Wasser gelöst; nach dem Verdünnen auf 500 ccm wurden dann 25 ccm 2-n. Essigsäure zugesetzt. Am folgenden Tage hatten sich 1.1 g weißer, aus feinen Haaren bestehender Büschel abgesetzt, welche abgesaugt und mit 100 ccm Wasser gewaschen wurden. Mutterlauge und Waschwasser wurden mit 10 g Chlorkalium versetzt, wobei sich sogleich wieder weiße Flocken abzuscheiden begannen; wie vorher am nächsten Tage isoliert: 1.8 g. Filtrat und Waschwasser gaben mit 20 g Chlorkalium noch 0.4 g Fällung, und das Filtrat davon beim Erhitzen mit Salzsäure etwas graubraun verfärbtes Lacton. Von den Essigsäure-Fällungen, welche ziemlich aschehaltig waren, wurden die beiden ersten, also 2.9 g, in 300 ccm heißem²⁾ Wasser gelöst, worauf nach dem Erkalten langsam 1.75 g zu Bündeln und Sternen vereinigter Nadeln auskrystallisierten (Präparat 1).

¹⁾ Bei im übrigen identischen Verhältnissen kann es daher passieren, daß eine Lösung in Kalilauge von Essigsäure gefällt wird, während eine gleich konzentrierte Lösung in Natronlauge durch die gleiche Säure scheinbar nicht verändert wird.

²⁾ Zu langdauerndes Erhitzen ist zu vermeiden, damit nicht Lacton in merkbarer Menge zurückgebildet wird.

1.0 g Lacton wurde in 15 ccm 1-n. Kali gelöst, wonach 50 ccm Wasser und 25 ccm 2-n. Schwefelsäure zugesetzt wurden. Dabei trat starke Emulsion ein, und bald schieden sich weiße Flocken aus, welche sich beim Umrühren zu anfangs weichen, aber allmählich hart werdenden Klumpen zusammenballten. Nach einigen Stunden wurden 0.8 g einer Fällung abgesaugt, welche sich beim Behandeln mit Bicarbonat-Lösung nicht vollständig löste, sondern noch nach 24 Stdn. 0.35 g ungelösten Rest zurückließ und mithin auch Lacton enthielt.

3.0 g Lacton wurden in 30 ccm 1-n. Kali gelöst; nach dem Verdünnen mit 250 ccm Wasser wurden dann 14.3 ccm 2.1-n. Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung emulgierte sich stark und schied dann ein voluminöses Pulver in verschiedenen Weisen vereinigter, mikroskopischer Nadelchen aus. Nach dem Absaugen am folgenden Tage wurde die Mutterlauge mit mehr Mineralsäure versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, wobei 0.5 g Lacton regeneriert wurden. Die Säurefällung löste sich vollständig in 300 ccm Wasser in der Hitze, nach dem Erkalten schied die Lösung im Laufe von ein paar Tagen 1.6 g lockerer Aggregate von mikroskopischen, prismatischen Nadelchen aus (Präparat 2). Ein Teil von diesem Präparat wurde in schwach erwärmtem Aceton gelöst, wonach mit viel Benzol allmählich eine aus weißen, seidenglänzenden Haaren oder Nadelchen bestehende Fällung entstand (Präparat 3).

Die Sulfitlaugen-Oxysäure löst sich etwas weniger schwer als das Lacton in Wasser und Alkohol; in Aceton ist sie mäßig löslich. In Bicarbonat-Lösung löst sie sich leicht unter Kohlensäure-Entwicklung. Der Übergang in das Lacton geht, wie aus dem oben Mitgeteilten ersichtlich, nicht allzu schnell vor sich; von starken Säuren wird er normalerweise beschleunigt. An der Luft ändert die Säure ihr Gewicht etwas je nach den atmosphärischen Verhältnissen und verliert daher wechselnde Mengen, 0.5—1.5 %, Wasser über Phosphorsäureanhydrid. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen kann man oft ein Sintern oder sogar ein Aufschäumen bei ca. 185° beobachten, wonach Schmelzen wie bei dem Lacton erfolgt. Offenbar ist die Säure dann in das Lacton übergegangen; und wenn die Temperatur nur langsam gesteigert wird, zeigen sich nur die bei diesem beschriebenen Erscheinungen.

Die folgenden Analysen und Bestimmungen wurden sämtlich mit Phosphorsäureanhydrid-trockenen Proben ausgeführt.

Präparat 1: 0.1504 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — Präparat 2: 0.2201 g Sbst.: 0.5167 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — Präparat 3: 0.1850 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.0981 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₇ (374.3). Ber. C 64.15,

H 5.92.

Gef. > 64.25, 63.99, 64.04, 64.66, > 6.11, 5.54, 5.78, 5.93.

Bei Titrierungen wurden ziemlich gute Umschläge gegen Phenol-phthalein erhalten. Dabei verbrauchten: Präparat 1: 0.3298 g Sbst., in fester Form mit Wasser übergossen und mit 0.1440-n. Natronlauge bis zu Lösung und Umschlag versetzt, 6.05 ccm Lauge. — Präparat 2: 0.4044 g Sbst., in heißem Wasser gelöst, 7.44 ccm derselben Lauge. — Präparat 3: 0.2558 g Sbst., in heißem Wasser gelöst, 6.37 ccm 0.1072-n. Baryt.

Ber. Äquiv.-Gew. 374.3. Gef. Äquiv.-Gew. 378, 377, 375.

Drehungsbestimmungen ergaben: Präparat 1: 0.2630 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D^{21} = +1.76^\circ$; $[\alpha]_D^{21} = +67.2^\circ$. — Präparat 2: 0.3346 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D^{18} = +2.50^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +75.0^\circ$ und $[M]_D^{18} = +281^\circ$. — Präparat 3: 0.3126 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D^{18} = +2.31^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +74.2^\circ$ und $[M]_D^{18} = +278^\circ$.

0.300 g Sbst., Präparat 1, wurden in 6.0 (ber. 5.6) ccm 0.1440-n. Natronlauge und Wasser zu 10 ccm gelöst; die praktisch farblose Lösung zeigte dann $\alpha_D^{20} = +2.90^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$ und $[M]_D^{20} = +360^\circ$.

1.0 g Sulfitlauge-Lacton wurde in 16 ccm 1-n. Kali zu einer sehr schwach gelblich-braunen Lösung gelöst, welche $\alpha_D^{18} = +2.37^\circ$ zeigte, woraus sich für die Säure $[\alpha]_D^{18} = +36^\circ$ ergibt. Nach 10-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad zeigte die Lösung beim Erkalten ganz dasselbe Drehungsvermögen. Die sterischen Verhältnisse der Sulfitlauge-Oxysäure dürften also ziemlich unempfindlich gegen wäßriges Alkali sein. (Vergleiche jedoch S. 2399.)

Eine mit Natron titrierte Säurelösung gab beim freiwilligen Eindunsten eine gallertartige Masse, welche dann zu schwach graulich-gelben Krusten eintrocknete. Eine Lösung der Säure in kaust. Ammoniak gab im Vakuum über Schwefelsäure einen glasigen, mit Ausnahme einiger Spuren pulveriger Substanz, in Wasser leichtlöslichen Rückstand. Mit Baryt titrierte Lösungen gaben beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur Gallerten, aber in gelinder Wärme gaben sie bald farblose, feine Nadeln des wasserfreien Bariumsalses.

0.2073 g Sbst.: 0.0540 g BaSO_4 .

$\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_7)_2$ (884.0). Ber. Ba 15.5. Gef. Ba 15.3.

Die mit Natron titrierte Lösung der Säure gab mit verdünnten Lösungen von:

Silbernitrat: eine weiße Gallerte, welche bald braun und dann grau und feinkörnig wurde;

Eisenchlorid: eine sehr feinkörnige, graublaue, dann graue und zum Schluß graubraune Fällung;

Bleiacetat: eine weiße, feinkörnige Fällung;

Quecksilberchlorid: erst allmählich trat eine weiße Trübung ein;

Kupfersulfat: eine hellgrüne, etwas flockige Fällung;

Zinksulfat: eine weiße, feinkörnige Fällung;

Magnesiumchlorid (in nicht zu verdünnter Lösung): eine farblose Gallerte.

3. Sulfitlaugen-Oxysäure-amid.

Beim Schütteln mit konz. kaustischem Ammoniak wurde das Sulfitlaugen-Lacton langsam gelöst. In dem Maße, wie das überschüssige Ammoniak abgedunstet wurde (am besten im Vakuum über Schwefelsäure, um die Oxydationswirkung der Luft möglichst auszuschließen), schied sich das gemäß dem Lacton-Charakter des Ausgangsstoffes gebildete Oxysäure-amid als ein aus kleinen Sphärokrystallen und Stärkekörner-ähnlichen Gebilden bestehendes Pulver aus, das Spuren von Oxydationsprodukten enthielt und deshalb schwach graugelb verfärbt erschien. Ausbeute 2.4 g Amid aus 3 g Lacton und 50 ccm Ammoniak. Schmp. 139—140°, bei 143° Aufschäumen. An der Luft verhält sich das Amid wie die Säure und verliert lufttrocken über Phosphorsäure-anhydrid 3—4 % an Gewicht.

Die Analysen und Drehungsbestimmungen wurden mit Phosphorsäure-anhydrid-trocknen Proben ausgeführt.

0.1099 g Sbst.: 0.2590 g CO₂ (die Wasser-Bestimmung verunglückt). — 0.1301 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 0.4714 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.2263 g Sbst.: 7.60 ccm N (20°, 757 mm, über Wasser). — 0.4410 g Sbst.: 15.20 ccm N (23°, 765 mm, über Wasser).

C₂₀H₂₃O₆N (373.3). Ber. C 64.32, H 6.21, N 3.75.

Gef. » 64.29, 63.87, 63.76, » 6.60, 6.31, » 3.81, 3.89.

0.1761 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D^{20} = +1.49^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +85^\circ$ und $[M]_D^{20} = +317^\circ$.

Die polarisierte Lösung gab beim Verdunsten des Acetons ein gelbliches, zuweilen opakes Glas.

Das Amid löst sich merkbar in heißem Wasser und ziemlich leicht in Alkohol; aber es konnte nicht in wohlausgebildeten Krystallen und auch nicht ganz farblos erhalten werden. In wäßriger Kalilauge löste es sich leicht, und beim Erhitzen auf dem Wasserbad entwickelte die Lösung Ammoniak. Nach erfolgter Hydrolyse wurden durch Essigsäure erst Spuren von grauen Flocken (Oxydationsprodukte) und dann weiße Haarbüschel der Oxysäure abgeschieden. Die Oxysäure wurde dann durch Erhitzen mit Salzsäure in das Lacton, Schmp. 250—252°, ber. C 67.39, H 5.66, gef. C 67.01, H 5.82, übergeführt.

4. Diacetylderivat des Sulfitlaugen-Lactons.

3 g Sulfitlaugen-Lacton wurden mit 30 g Essigsäure-anhydrid im Schwefelsäure-Bad bei ca. 145° gehalten, wobei es sich leicht löste. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Lösung sich selbst in einer offenen Schale überlassen, wobei allmählich Aggregate von wasserhellen, flächenreichen, prismatischen Tafeln auskrystallisierten. Nach

Abscheidung von 1.1 g (Präparat 1) wurden mit Wasser noch 2.4 g eines weißen Pulvers ausgefällt, welches nach dem Lösen in 125 ccm warmem Alkohol beim Erkalten der Lösung 1.8 g millimetergroßer, farbloser, glänzender Krystalle gab (Präparat 2). Schmp. beider Präparate 221—222°.

Lufttrockne Proben änderten sich nicht über Phosphorsäure-anhydrid und gaben: Präparat 1: 0.1771 g Sbst.: 0.4225 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1978 g Sbst. bei der Methoxyl-Bestimmung: 8.95 ccm 0.0978-n. AgNO₃. — Präparat 2: 0.1922 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₆ (440.3).

Ber. C 65.44, H 5.49, OCH₃ 14.09.

Gef. » 65.08, 65.13, 65.36, » 5.48, 5.53, 5.52, » 13.73.

Molekulargewichts-Bestimmungen in 30.25 g Eisessig gaben: 0.2470 g Sbst.: Gefrierp.-Depr. 0.075°. — 0.4840 g Sbst.: Gefrierp.-Depr. 0.155°.

Ber. Mol.-Gew. 440. Gef. Mol.-Gew. 425, 401.

Drehungsbestimmungen gaben: Präparat 1: 0.2368 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D^{20} = -1.74^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -73.8^\circ$ und $[M]_D^{20} = -325^\circ$. — Präparat 2: 0.2347 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst: $\alpha_D^{20} = -1.71^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -73.2^\circ$ und $[M]_D^{20} = -322^\circ$.

Von Kali wurde das Acetylderivat bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen, aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad lösten sich 1.2 g davon in 40 ccm 1-n. Kali in $\frac{1}{2}$ Stde. Nach weiteren 4 Stdn. wurde die Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, wobei regeneriertes Sulfitlaugen-Lacton vom Schmp. 246—248° und wie üblich $[\alpha]_D = -45.5^\circ$ erhalten wurde. Durch Lösen in Kali, Ausfällen mit Essigsäure, Umkrystallisieren der dabei erhaltenen Oxysäure aus Wasser und Erhitzen derselben mit Salzsäure wurde das Lacton völlig rein erhalten: Schmp. 250—252°; ber. C 67.39, H 5.66, gef. C 67.19, H 5.57 und $[\alpha]_D^{21} = -54.5^\circ$ für 0.26 g, in Aceton zu 10.04 ccm gelöst. Es erscheint also nicht ganz ausgeschlossen, daß eine kleine Veränderung der Grundsubstanz während des Erhitzens mit der Lauge eingetreten ist (vergl. oben unter Nr. 2 und unten unter Nr. 10).

Versuche, Kondensationsprodukte aus dem Sulfitlaugen-Lacton mit Phenyl-hydrazin oder Semicarbazid darzustellen, blieben erfolglos, da das Lacton unverändert zurückgewonnen wurde. Nur mit Hydroxylamin wurden kleine Mengen schlecht definierter, stickstoff-haltiger Produkte gebildet, welche durch Einwirkung des Hydroxylamins auf die Lacton-Bindung entstanden sein dürften, aber im übrigen verursachte das Erhitzen mit der Base nur Hydrolyse dieser Bindung.

5. Sulfurierung des Sulfitlaugen-Lactons.

2.4 g Lacton wurden mit 15 g konz. (97-proz.) Schwefelsäure versetzt, wobei es sich unter gelinder Wärme-Entwicklung teilweise löste, teilweise zu zähen, klebrigen Klumpen zusammenbackte, welche jedoch dann auch ziemlich glatt in Lösung gingen. Das völlig homogene Gemisch war bräunlich, geruchlos, und veränderte sich auch am folgenden Tag nicht. Es wurde dann vorsichtig unter Kühlung mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei zum Schluß nach Emulgieren ein feinkrystallinisches Pulver abgeschieden wurde. Bei gelindem Erhitzen entstand eine klare, gelbbraune Lösung, welche nach dem Erkalten allmählich ein schwach gelbliches, aus sechseitigen Tafeln, Drusen und Sphärokrystallen¹⁾ bestehendes Pulver absetzte. Das Pulver wurde abgesaugt, was nicht ganz leicht gelang; als dann versucht wurde, es mit Wasser zu waschen, ging es sogleich in eine klebrige Masse über, welche sich in etwas mehr Wasser löste. Die Lösung wurde verdünnt, die beigemischte Schwefelsäure genau mit Chlorbarium ausgefällt, das Filtrat eingedunstet und der Rückstand im Vakuum abwechselnd über Natron und Schwefelsäure getrocknet, wozu nach 1.4 g einer Säure erhalten wurden, welche sich fast vollständig klar in 25 ccm Aceton löste. Durch Benzol wurde aus der Aceton-Lösung eine Monosulfonsäure der Sulfitlaugen-Oxysäure als grobkristallinisches Pulver ausgefällt, welches hygroskopisch war und beim Liegen an der Luft außerdem oberflächlich graubraun wurde. Nach dem Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid schmolz die Säure bei 172—173° unter Aufschäumen zu einer braunen Schmelze.

0.2180 g Sbst.: 0.4246 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.2114 g Sbst.: 0.1086 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₁₀S (454.3). Ber. C 52.85, H 4.88, S 7.06.
Gef. » 53.13, » 4.96, » 7.06.

0.3282 g Sbst. gaben guten Umschlag mit Phenol-phthalein und 13.37 ccm 0.1072-n. Baryt.

Ber. Äquiv.-Gew. 227.2. Gef. Äquiv.-Gew. 229.0.

Während des Titrierens wurde ein weißes Pulver abgeschieden. Dann wurde ein Überschuß an Lauge zugesetzt, aber beim Zurücktitrieren am folgenden Tag praktisch der ganze Überschuß wiedergefunden. Wie hieraus und aus den Elementaranalysen hervorgeht, hat sich die Lacton-Sulfonsäure während der Behandlung mit Wasser zu der Oxysäure-Sulfonsäure hydratisiert, woraus sich auch ergibt, daß der Lacton-Ring nicht besonders beständig ist. Ob dies der Dia-

¹⁾ Als bei einem anderen ähnlichen Versuch so viel Wasser zugesetzt wurde, daß sofort Lösung entstand, gab diese bei freiwilliger Verdunstung außer Tafeln auch feine Haare (Sulfonsäure des Lactons?).

gonalstellung der beteiligten Säure- und Alkoholgruppen (Formel I.), ihrer *trans*-Stellung oder der Kombination eines Vier- und eines Fünfringes (Formel II.) zuzuschreiben ist, mag mit Rücksicht auf den hypothetischen Charakter dieser Formel vorläufig dahingestellt bleiben.

Von dem bei dem Titrieren mit Baryt ausgeschiedenen, lufttrocknen Bariumsulfat verloren 0.3979 g über Phosphorsäure-anhydrid 0.0129 g an Gewicht (= 3.24 %, ber. für 1 H₂O 2.96 %), wonach 0.3767 g Salz 0.1458 g BaSO₄ gaben.

C₂₀H₂₀O₁₀SBa (589.7). Ber. Ba 23.29. Gef. Ba 22.78.

Um möglicherweise zu einer Disulfonsäure zu kommen, löste ich 3 g Lacton wie oben in 22 g Schwefelsäure und setzte nach 2 Tagen unter Kühlung 8 g krystallisierte, 50 % Anhydrid enthaltende Schwefelsäure hinzu. Nach zwei weiteren Tagen wurde dann die braunschwarze Lösung mit Wasser verdünnt, wobei ein homogenes Gemisch entstand, aus dem jedoch nur braune, sirupöse Massen gewonnen werden konnten.

6. Bromierung des Sulfitlaugen-Lactons.

1.0 g Lacton wurde in 100 ccm absol. Äther teils gelöst, teils aufgeschlämmt und mit einigen Tröpfchen Brom versetzt. Da keine unmittelbare Reaktion zu bemerken war, wurde nach einiger Zeit nunmehr 1 ccm Brom zugefügt, wonach das Gemisch im geschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde. Allmählich machte sich eine sehr schwache Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar, und das Pulver ging in eine krystallinische Abscheidung über. Nach drei Tagen wurde die noch stark bromhaltige Ätherlösung abgegossen und der Bodensatz mit einer mäßigen Quantität Aceton gelöst. Die Aceton-Lösung gab beim Zusatz von Wasser 0.75 g eines weißen, voluminösen Pulvers, das aus kleinen, zu Sternen und Blättern vereinigten, nadelförmigen Prismen vom Schmp. 238—240° unter Aufschäumen nach Braunfärbung (Sinterung von ca. 230° ab) bestand. In Bicarbonat-Lösung schien der Stoff nicht löslich zu sein, aber von Soda-Lösung wurde er aufgenommen und von Essigsäure daraus wieder gefällt.

An der Luft getrocknete Proben verloren über Phosphorsäure-anhydrid 0.3 % oder weniger an Gewicht und gaben dann:

0.1577 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.2096 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.2138 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.1156 g AgBr.

C₂₀H₁₉O₆Br₃ (595.0). Ber. C 40.35, H 3.22, Br 40.30.

C₂₀H₁₇O₆Br₃ (593.0). » » 40.49, » 2.89, » 40.43.

Gef. » 40.48, 40.38, 40.58, » 2.78, 3.14, 3.02, » 40.13.

0.2937 g Sbst. wurden in der Wärme in Aceton gelöst, nach dem Erkalten und Verdünnen auf 10.04 ccm zeigte die Lösung: $\alpha_D^{22} = + 0.60^\circ$; $[\alpha]_D^{22} = + 20.5^\circ$.

Die Reaktion dürfte in der Substitution von drei Wasserstoffatomen gegen Brom:



bestanden haben; da aber die Analysen nicht ganz beweiskräftig sind, können erst weitere Untersuchungen über die Funktionen der Bromatome Auskunft geben.

Die von dem ausgeschiedenen Niederschlag abgeessene Äther-Lösung gab beim Eindunsten zuerst an der Luft und dann auf dem Wasserbad einen rotbraunen Rückstand, welcher ziemlich leicht von Aceton gelöst wurde. Wasser gab mit der Aceton-Lösung 0.7 g Krusten und Klumpen, welche aus Aceton + Alkohol umkrystallisiert wurden, wobei kleine, schwach bräunlich gelbe Krystalle erhalten wurden. Schmp. 260° unter Aufschäumen, nach Sinterung und Dunkelfärbung von ca. 255° ab. Die Substanz löste sich nicht in Bicarbonat, und lufttrockne Proben änderten sich nicht über Phosphorsäure-anhydrid.

0.1300 g Sbst.: 0.1728 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . — 0.1702 g Sbst.; 0.1868 g AgBr.

$C_{20}H_{16}O_6Br_4$ (671.9). Ber. C 35.74, H 2.40, Br 47.58.
Gef. » 36.26, » 2.93, » 46.71.

0.2700 g Sbst., bei gewöhnlicher Temperatur in Aceton zu 10.04 ccm gelöst, zeigten: $\alpha_D^{23} = + 0.83^\circ$; $[\alpha]_D^{23} = + 30.9^\circ$.

Auch dieses Produkt und die Verhältnisse bei den Bromierungen überhaupt müssen natürlich künftig noch näher untersucht werden.

7. Kuppelungsversuche mit Diazoniumsalzen.

3.7 g Benzidin wurden mit 50 ccm Salzsäure und 2.8 g Natriumnitrit diazotiert; nach dem Neutralisieren der Diazolösung mit Soda wurde $\frac{1}{6}$ davon zu einer mit Kohlensäure gesättigten und mit 80 ccm Wasser verdünnten Lösung von 1.2 g Sulfitlaugen-Lacton in 20 ccm 1-n. Kali gegeben, wobei sogleich ein braunes Pulver ausgefällt wurde. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid enthielt das Produkt 63.13 % C, 4.98 % H und 7.27 % N. Das Filtrat gab mit derselben Menge der Diazolösung eine neue Fällung eines braunen Pulvers, das jedoch nur 5.79 % N enthielt. Damit war das Lacton, bezw. die Oxyssäure, verbraucht; denn das farblose Filtrat veränderte sich auch beim Erhitzen mit Salzsäure nicht mehr.

Die Kuppelungsprodukte gaben mit Alkalien tiefbraune Lösungen, welche jedoch Wolle gar nicht und Baumwolle nur schwach braungelb anfärbten.

Auch andere diazotierte aromatische Amine gaben ähnliche Fällungen mit der Sulfitlaugen-Oxysäure und, wie E. Öman¹⁾ gefunden hat, geben auch die Lignosulfonsäuren der Sulfitablauge braune bis rote Kupplungsprodukte mit Diazolösungen.

8. Behandeln des Sulfitlaugen-Lactons bezw. seiner Oxysäure mit Oxydationsmitteln.

Konzentrierte, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure wurde in kleineren Portionen, zusammen 8 ccm, zu 1 g Sulfitlaugen-Lacton gesetzt. Die Reaktion war anfangs sehr heftig und von einer Entwicklung von Wärme und nitrosen Gasen begleitet. Beim Eindampfen der erhaltenen rotbraunen Lösung im Vakuum über gebranntem Kalk blieb eine in Wasser leicht lösliche, schwammige, gelbbraune Masse zurück, welche große Krystalle von Oxalsäure — durch qualitative Reaktionen, Schmp. ca. 102°, und Äquivalentgewicht (ber. 63.0, gef. 63.3) identifiziert — enthält.

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in 4.2-proz. Lösung auf eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von 2 g Sulfitlaugen-Lacton in stark verdünnter Kalilauge wurde das Permanganat schnell und unter Wärme-Entwicklung und Abscheidung von Mangansuperoxyd verbraucht. Unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure wurde weiterhin Permanganat-Lösung zugefügt, bis 5 ccm davon während 24 Stdn. nicht mehr entfärbt wurden. Hierzu wurden nicht weniger als 430 ccm (= 18 g Permanganat) verbraucht, doch konnten aus dem Filtrat nach dem Absaugen des Braunsteins nur Oxalsäure und kleine Mengen schmieriger oder glasiger Massen isoliert werden.

Bei Behandlung einer Lösung des Sulfitlaugen-Lactons in verdünnter Kalilauge mit Bromlauge, aus 15 g Natron, 6 ccm Brom und 300 ccm Wasser bereitet und in mehreren Portionen zugesetzt, färbte sich die Lösung anfangs unter schwacher Wärme-Entwicklung intensiv braun, aber allmählich verblaßte die Farbe und ging in schwach Gelblichgrün über. Am folgenden Tag wurden 0.3 g weißes Pulver, welches sich abgeschieden hatte, abfiltriert und nach Umsublimieren durch den Schmp. 92—92.5° und eine Brom-Bestimmung (ber. Br 96.3, gef. Br 96.8) als Kohlenstofftetrabromid identifiziert. Das Filtrat gab nach Zusatz von wäßriger Schwefligsäure-Lösung mit Schwefelsäure keine Fällung und nach Extrahieren mit Äther im Hagemannschen Apparat eine grobkristallinische Masse von Oxalsäure in einer gelbbraunen, sirupösen Mutterlauge, welche beim Verarbeiten nichts Erquickliches ergab.

Das Verschmelzen des Sulfitlaugen-Lactons mit Kali, das bis jetzt allerdings nur mit kleinen Quantitäten und bei ziemlich niedrigen Temperaturen ausgeführt wurde, lieferte ebenfalls nur Oxalsäure als faßbares Produkt. Außerdem wurden in Wasser schwer lösliche, humus-ähnliche und leicht lösliche, 'glasige Massen erhalten. Spuren von kristallisierten, Eisenchlorid in verschiedenen Weisen färbenden Stoffen wurden freilich auch beobachtet, aber nur in winzigen Mengen.

¹⁾ C. 1919, IV 149.

Auch Versuche mit Bichromat und Schwefelsäure und mit ammoniakalischer Silberlösung wurden angestellt, aber ohne nennenswerte Erfolge.

Die Oxydationsversuche haben also den in der Einleitung vorgeschlagenen Formeln keine neuen Stützen gegeben, wenn auch nichts herausgekommen ist, das gegen sie spricht.

9. Einwirkung der Wärme auf das Sulfitlaugen-Lacton.

In einem Schiffchen wurden bei 0.3—0.4 mm Druck 0.69 g reines Sulfitlaugen-Lacton in einem Glasrohr erhitzt. Bei 220° begann ein weißes Sublimat sichtbar zu werden; aber da es sich nur sehr langsam vermehrte, wurde die Temperatur auf 230° gesteigert und auf dieser Höhe gehalten, bis nach ca. 35 Stdn. (in mehreren Abschnitten) nur 6 mg eines teerigen Belags im Schiffchen zurückgeblieben waren. Das Sublimat bestand aus rein weißen, grobkristallinischen Krusten, von denen mehrere Millimeter lange, flache Prismen ausstrahlten. Es wurde mehrmals mit warmem Alkohol aufgenommen und ausgespült; nach dem Verdunsten des größten Teils des Alkohols wurden 0.6 g reines Lacton zurückgewonnen. Schmp. 250° nach Sinterung und Braunfärbung; C 67.12, H 5.70 % (ber. C 67.39, H 5.66 %) und $[\alpha]_D^{20} = -54.7^\circ$ für 0.3 g in Aceton (zu 10 ccm gelöst).

Während also das Lacton praktisch ohne Veränderung eine Temperatur von 220—230° vertrug, erlitt es bei mehrstündigem Erhitzen auf 250—260° sowohl in mäßigem Vakuum wie unter gewöhnlichem Druck, im letzteren Falle unter Schwarzfärbung, aber ohne wesentliche Gewichtsverminderung, eine eigentümliche Umwandlung, welche zu Produkten führte, die mit den unten durch Alkoholat-Behandlung erhaltenen Präparaten anscheinend identisch sind. Da aber die Natur dieser Produkte noch nicht endgültig festgestellt werden konnte, möchte ich jetzt nicht näher auf die betreffenden Versuche eingehen.

Schließlich wurde auch ein Versuch angestellt, durch hinreichend hohe Temperatur eine wirkliche Zersetzung des Sulfitlaugen-Lactons zu bewirken, indem 8 g Lacton im Metallbad bei 15—17 mm Druck erwärmt wurden. Bei 300°¹⁾ begann eine langsame Gasentwicklung, welche bei 350° ziemlich lebhaft wurde; gleichzeitig begann ein gelbes, dickflüssiges, beim Erkalten glasig erstarrendes Öl überzudestillieren, und dann und wann wurden auch in dem Ansatzrohre des Reaktionskolbens kristallinische Sublimate sichtbar, welche von dem Öl mitgeführt wurden. Nach 1 Stde. bei 350—360° betrug das Destillat 4.2 g, und als Rückstand wurde eine schwarze, nach dem Erkalten glasige

¹⁾ Temperatur des geschmolzenen Lactons.

oder pechartige Masse erhalten, welche sich in Kalilauge löste und daraus durch Essigsäure als schwarze, voluminöse und amorphe Fällung wieder abgetrennt wurde. Das Destillat gab mit 35 cm 1-n. Kali eine grünbraune, schwach emulgierte Lösung, welche mit 25 cm 2-n. Essigsäure zuerst eine Emulsion und dann 3 g weiche, braune Klumpen gab. Beim Versuch, diese Klumpen unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, trat bald Zersetzung ein, und bei 220° wurden nur einige Tropfen eines grünbraunen, dickflüssigen Destillates erhalten, während der Rückstand schwarz und schaumig erschien, so daß er sich der näheren Untersuchung entzog. Die Mutterlauge nach der Essigsäure-Fällung wurde mit Salzsäure versetzt, wobei wiederum Emulsion entstand und dann weiche, rotbraune Klumpen abgetrennt wurden, welche sich nur zum Teil in Soda-Lösung lösten; der ungelöste Rest zeigte sich mit den bei 250—260° erhaltenen Umwandlungsprodukten identisch.

10. Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Sulfitlauge-Lacton.

Während eine nur mäßig intensive Behandlung des Sulfitlauge-Lactons mit wäßrigem Alkali keinen anderen Einfluß als die Verseifung des Lactons ausübt, ruft Alkoholat sogleich eine eigentümliche Wirkung hervor, indem das ursprüngliche Sulfitlauge-Lacton dadurch in eine stereoisomere Form umgewandelt zu werden scheint. Es ist mir freilich noch nicht gelungen, die Anhydrierungsverhältnisse der zugehörigen Oxysäure klar zu stellen bzw. diese oder ihr Lacton in einheitlicher Form zu erhalten; aber da die angedeutete Auffassung einer sterischen Umlagerung¹⁾ durch die in der nachstehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche mit dem dimethylierten Sulfitlauge-Lacton bestätigt wird, so teile ich schon jetzt eine kurze Beschreibung einiger meiner Beobachtungen mit.

Wenn das Sulfitlauge-Lacton mit einer Lösung von Natrium (auf 1 Mol. Lacton wurden bisher 3 Atome Natrium genommen, um auch die freien Hydroxyle mit in Rechnung zu ziehen) in der 100-fachen Menge absol. Alkohol übergossen wird, so löst es sich zum Teil sogleich auf, ballt sich aber teilweise auch zu lockeren und klebrigen Klumpen zusammen, welche jedoch nach dem Zerdrücken und Umrühren ziemlich schnell in Lösung gehen. Bald nach der Auflösung, in der Hitze sehr schnell, scheidet sich eine schwach graue Fällung von kleinen, runden oder unregelmäßigen Körnern aus. In einem Falle wurde das Pulver abgesaugt und die alkalische, gelblich-grau-

¹⁾ Dieselbe Umwandlung dürfte auch durch Erhitzen auf 250—260° bewirkt werden können, vgl. S. 2404.

braune Mutterlauge (von 3 g Lacton) in 200 ccm stark verdünnte Salzsäure gegossen, wobei eine Emulsion entstand und dann eine voluminöse Masse von in verschiedener Weise vereinigten und verzweigten, farblosen Haaren oder Nadeln abgeschieden wurde. Proben der abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Fällung verloren nach dem Trocknen in der Luft über Phosphorsäure-anhydrid in einem Falle 1%, in einem anderen Falle 5% an Gewicht und schmolzen dann bei 210—211°; sie enthielten 64.8% bzw. 64.8% C und 6.1% bzw. 5.9% H und zeigten (0.23 g in 10 ccm Aceton) $[\alpha]_D^{20} = +28^\circ$.

Die abgesaugte Alkoholat-Fällung löste sich vollständig in Wasser zu einer alkalischen Lösung, welche mit Schwefelsäure eine ähnliche Fällung wie die Alkoholat-Mutterlauge oben gab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol verlor der ausgefällte Stoff beim Trocknen an der Luft über Phosphorsäure-anhydrid 1% seines Gewichtes und zeigte dann den Schmp. 210—212°; C 65.5% bzw. 66.0%, H 6.1% bzw. 5.9% und (wie oben) $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$.

Nach mehrfachem Behandeln der Alkoholat-Produkte mit Laugen und Säuren und Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton + Wasser wurden stets Präparate erhalten, welche mit den eben beschriebenen bezüglich des Schmelzpunktes und Drehungsvermögens übereinstimmen; aber die Zusammensetzung einiger dem Aussehen nach völlig einheitlicher Proben schwankte zwischen der des Lactons und der der Oxysäure. Hoffentlich wird die fortgesetzte Untersuchung zeigen, ob man es mit Gleichgewichtsgemischen zu tun hat, oder ob Beimischungen von wesentlich anderer Zusammensetzung mit im Spiel sind.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Juli 1921.

271. Bror Holmberg und Martin Sjöberg: Lignin-Untersuchungen, II.: Dimethyl-sulfitlaugen-Lactone.

(Eingegangen am 11. August 1921.)

In der voranstehenden Mitteilung hat der eine von uns über die Isolierung und allgemeinen chemischen Eigenschaften des in der Sulfitablauge vorkommenden sog. Sulfitlaugen-Lactons berichtet. Durch Behandlung dieses Lactons mit Dimethylsulfat haben wir nun ein entsprechendes Dimethylderivat dargestellt und dieses, wie auch die zugehörige Oxysäure, etwas näher charakterisiert.

In der zitierten Abhandlung findet sich auf S. 2405 erwähnt, daß das Sulfitlaugen-Lacton durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder durch Erhitzen auf 250—260° in ein eigentümliches Produkt umge-