

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-

lagert wird, welches beim Verarbeiten Präparate gibt, die als Gemische von mit dem Sulfitlaugen-Lacton und seiner Oxysäure stereoisomeren Stoffen aufgefaßt wurden. In Übereinstimmung hiermit konnten wir sowohl durch Behandeln des dimethylierten Lactons mit Alkoholat wie durch Methylieren des Alkoholat-Produktes des Sulfitlaugen-Lactons zu einem zweiten Dimethylderivat gelangen, und es wurden auch Anzeichen für die Bildung dieses Derivates durch Erhitzen des ursprünglichen Dimethylderivates für sich (und vielleicht auch mit Alkali) gefunden. Um die beiden Verbindungen von einander unterscheiden zu können, bezeichnen wir die direkt aus dem Sulfitlaugen-Lacton erhältliche als  $\alpha$ - und das Alkoholat-Produkt als  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton.

Das  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton zeigt freilich an und für sich das Drehungsvermögen Null, ist aber keine Racemverbindung, sondern allem Anschein nach ein Diastereomeres der  $\alpha$ -Verbindung, welches zu einer optisch-aktiven, stereochemisch einheitlichen Oxysäure verseift werden kann. Auf die Möglichkeit, diese Verhältnisse in Formeln wiederzugeben, möchten wir uns jedoch noch nicht einlassen, vielmehr der Sicherheit halber nochmals hervorheben, daß nicht einmal die auf S. 2390 vorgeschlagene Auffassung der Konstitution des Sulfitlaugen-Lactons ganz sichergestellt erscheint.

Anhangsweise beschreiben wir auch einige Versuche, die Zusammensetzung des alkohollöslichen Teils des Sulfitlaugen-Ätherextraktes zu ermitteln, welche zur Entdeckung ganz kleiner Mengen Brenzschleimsäure und Vanillinsäure führten. Da aber schon längst Pentosane im Holz und Pentosen, wie auch Furfurol in der Sulfitablauge nachgewiesen wurden, ist das Vorkommen der Brenzschleimsäure begreiflich; andererseits vermag auch, mit Rücksicht auf die Konstitution und das natürliche Vorkommen des Coniferins, die Auffindung der Vanillinsäure der Ligninchemie keine neuen Gesichtspunkte zu erschließen.

## Versuche.

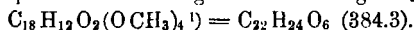
### 1. $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton.

Eine Lösung von 9.7 g Sulfitlaugen-Lacton und 8 g Ätznatron in 300 ccm Wasser wurde unter Wasserkühlung mit 18 ccm Dimethylsulfat turbiniert; nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. wurden der nunmehr neutralen Lösung noch 3 g Natron in etwas Wasser zugefügt, wobei gelatinöse oder talgartige Klumpen abgeschieden wurden. Nach weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stdn. wurde das alkalische, breiige Gemisch in eine heiße Lösung von 25 ccm konz. Schwefelsäure in 500 ccm Wasser gegossen, wobei eine voluminöse, weiße, etwas käsige Fällung entstand. Das Gemisch wurde

4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wonach die dann etwas kompaktere, aus zu Sternen und Bällen vereinigten mikroskopischen Nadeln bestehende Fällung abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 10 g, welche in 300 ccm heißem Alkohol gelöst wurden, wonach beim Erkalten 8.1 g  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton als weiße, seidenglänzende Haare vom Schmp. 179—180° erhalten wurden (Präparat 1).

Nach dem Titrieren (s. unt.) durch Erhitzen mit Salzsäure regeneriertes  $\alpha$ -Dimethyl-lacton wurde in derselben Weise umkrystallisiert und zeigte dann wieder den Schmp. 179—180° und war auch im übrigen unverändert (Präparat 2).

An der Luft getrocknete Proben verloren über Phosphorsäure-anhydrid nur 0.1—0.2% an Gewicht und gaben dann: Präparat 1: 0.2032 g Sbst.: 0.5104 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O. — 0.1880 g Sbst.: 0.4722 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst. bei der Methoxyl-Bestimmung: 18.09 ccm 0.1134-n. AgNO<sub>3</sub>. — Präparat 2: 0.2138 g Sbst.: 0.5358 g CO<sub>2</sub>, 0.1189 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 68.73, H 6.29, OCH<sub>3</sub> 32.29.

Gef. » 68.53, 68.52, 68.37, » 6.16, 6.18, 6.22, » 31.58.

Von Präparat 1 wurden 0.2879 g in 70 ccm heißem 50-proz. Alkohol gelöst, worauf die Lösung mit Phenol-phthalein und 0.1051-n. Baryt titriert wurde; dabei wurde schon nach den ersten Tropfen eine allmählich verblässende Rotfärbung erhalten, und nach Zusatz von 9.19 ccm Lauge wurde das Gemisch am folgenden Tag neutral (Umschlag gut) für 2.38 ccm 0.0930-n. HCl. — 0.3146 g Sbst. verbrauchten in ganz derselben Weise 5.73 ccm 0.1438-n. Natron.

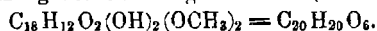
Äquiv.-Gew. Ber. 384.3. Gef. 386.9, 381.8.

Drehungsbestimmungen gaben: Präparat 1: 0.3065 g Sbst. in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{18} = -3.08^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -100.9^\circ$  und  $[M]_D^{18} = -388^\circ$ . — Präparat 2: 0.3321 g Sbst. in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{20} = -3.28^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -99.2^\circ$  und  $[M]_D^{20} = -381^\circ$ .

Das  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton ist fast unlöslich auch in heißem Wasser, schwer in absolutem, etwas leichter in schwach wasserhaltigem Alkohol und mäßig in Aceton löslich. In Laugen löst es sich nur langsam und unter Aufspaltung des Lactonringes; ist die Lösung der Base zu konzentriert, so scheidet sich das Alkalisalz der Oxysäure als salbenartige Masse aus.

Beim Erhitzen von 0.9 g  $\alpha$ -Dimethyl-lacton im Vakuum wurden weiße, krystallinische Sublimate erhalten, welche dann und wann aus-

<sup>1)</sup> Zusammensetzung des Sulfitlaugen-Lactons (a. a. O.):



gekratzt wurden. Zum Schluß wurden auch glasige Partien hinter den krystallinischen beobachtet.

Die Schmelzpunktverhältnisse der einzelnen Fraktionen zeigt die folgende Tabelle:

Dauer	Erhitzungs- Temperatur	Druck	Schmelzpunkt des Sublimates
8 Stdn.	170—201°	0.4—0.6 mm	179—180°
13 »	198—202°	0.3—0.4 »	178—180°
9 »	198—202°	0.3—0.4 »	ca. 170° nach Sintern von ca. 155° ab
7 »	198—202°	0.3—0.4 »	» 168° » » » » 149° »
7 »	198—202°	0.3—0.4 »	» 158° » » » » 149° »
9 »	198—202°	0.3—0.4 »	» 154° » » » » 147° »

Die kleine Menge einer im Erhitzungsgefäß zurückgebliebenen schwach gelblichen, glasigen Masse wurde mit heißem Alkohol herausgelöst; nach Verdunsten des größten Teils des Alkohols schieden sich dann weiße, aus Haaren oder Nadeln bestehende Büschel ab, welche unscharf bei ca. 145° schmolzen und die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes zeigten:

0.1480 g Sbst.: 0.3718 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (384.3). Ber. C 68.73, H 6.29.

Gef. » 68.54, » 6.13.

Seinem Schmelzpunkt nach dürfte das Präparat hauptsächlich aus dem weiter unten beschriebenen  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton bestanden haben. Diese Form dürfte auch in geringerem Grade in den letzten Sublimaten anwesend gewesen sein; als wir diese aber aus Alkohol umkrystallisierten, wurde die reine  $\alpha$ -Form vom Schmp. 178—179° und (wie oben)  $[\alpha]_D^{20} = -100.3^\circ$  wiedergewonnen.

Nach Erhitzen von 2 g des  $\alpha$ -Dimethyl-lactons in offenem Gefäß auf 250° während 6 Stdn. wurde unter 0.038 g Gewichtsverlust eine pechartige Masse erhalten, aus welcher keine wohldefinierten Stoffe isoliert werden konnten.

## 2. $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Oxysäure.

Bei unvorsichtigem Zusetzen von Schwefelsäure zu alkalischen Lösungen des  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lactons wurden Fällungen erhalten, welche ihren Elementaranalysen und Drehungsbestimmungen nach aus Gemischen der Oxysäure mit zurückgebildetem Lacton bestanden. Reine Präparate der Oxysäure wurden nach den folgenden Methoden erhalten:

Versuch 1: 1.0 g Sulfitlaugen-Lacton wurde in 45 ccm 1-n. Kali gelöst und mit 5.8 ccm Dimethylsulfat turbiniert. Das Methylsulfat löste sich schnell unter schwacher Wärme-Entwicklung; bald begann die Lösung sauer zu werden,

wobei sie sich gleichzeitig emulgierte, und dann schied sich eine voluminöse Masse von feinen, weißen Haaren aus, welche auch Stärkekörner-ähnliche Gebilde enthielt. Nach einiger Zeit wurde die Fällung abgesaugt und die Mutterlauge praktisch ohne erkennbare Wirkung mit Schwefelsäure erhitzt. Die Fällung wurde kurze Zeit mit heißem Wasser behandelt, und nach dem Abfiltrieren von etwas ungelöster Substanz gab das Filtrat beim Erkalten feine Haare, welche aus reiner  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlauge-Oxysäure bestanden (Präparat 1).

Versuch 2: 4.4 g  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlauge-Lacton wurden mit 20 ccm 1-n. Kali übergossen; am folgenden Tag war das Gemisch zu einem kompakten Brei erstarrt, welcher bei Behandlung mit Wasser praktisch vollständig gelöst wurde. Nach Verdünnen auf 150 ccm wurden 25 ccm 2-n. Essigsäure zugesetzt, wobei eine Emulsion entstand, welche bald in einen dünnen, aus kleinen Körnern bestehenden Brei überging. Beim Absaugen wurde die Fällung salben- oder talgartig und konnte daher nicht gut ausgewaschen werden. Das Filtrat gab beim Erhitzen mit Schwefelsäure nur 0.06 g Fällung. Die Essigsäure-Fällung löste sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, wonach beim Erkalten die  $\alpha$ -Dimethyl-oxysäure als eine Watte-ähnliche Masse feiner Haare auskrystallisierte (Präparat 2).

Versuch 3: Eine wie in Versuch 2 mit 2 g Natron in 150 ccm Wasser erhaltene Lösung der  $\alpha$ -Dimethyl-oxysäure gab mit 3 g Schwefelsäure in etwas Wasser zuerst eine Emulsion und dann einen Brei von feinen Haaren und runden, krystallinischen Aggregaten, welcher sich nur schwer absaugen und auswaschen ließ. Von der Fällung wurden 2.5 g in 30 ccm heißem Alkohol gelöst, wonach beim Erkalten 2.1 g Säure in Form einer voluminösen, aus feinen, weißen Haaren gebildeten Masse auskrystallisierten (Präparat 3).

Lufttrockne Proben der  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlauge-Oxysäure verloren je nach den äußeren Verhältnissen über Phosphorsäure-anhydrid 2.8—5.5% an Gewicht und gaben dann: Präparat 1: 0.0907 g Sbst.: 0.2187 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O. — 0.2090 g Sbst.: 0.5007 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 3: 0.1889 g Sbst.: 0.4529 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>; (402.3). Ber. C 65.65, H 6.51.

Gef. » 65.78, 65.36, 65.41, » 6.49, 6.43, 6.47.

Bei Titrierungen in wasserhaltigen Alkohollösungen wurden gute Umschläge mit Phenol-phthalein erhalten, und nach Zusatz von überschüssiger Lauge wurde nichts mehr davon verbraucht. Von Präparat 2 verbrauchten 0.2457 g Sbst. zum Neutralisieren 5.76 ccm 0.1051-n. Baryt und 0.4768 g Sbst. 8.24 ccm 0.1436-n. Natron; von Präparat 3 erforderten 0.3956 g Sbst. 9.32 ccm 0.1051-n. Baryt.

Äquiv.-Gew. Ber. 402.3. Gef. 406, 403, 404.

Drehungsbestimmungen gaben: Präparat 2: 0.1354 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{19} = +0.52^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +38.6^\circ$  und  $[M]_D^{19} = +155^\circ$ . — 0.1407 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{19} = +0.54^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +38.5^\circ$  und  $[M]_D^{19} = +155^\circ$ . — Präparat 3: 0.1470 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{20} = +0.57^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +38.9^\circ$  und  $[M]_D^{20} = +157^\circ$ .

Beim Erhitzen schmolz die Säure zuerst unter Aufschäumen bei Temperaturen zwischen  $150^{\circ}$  und  $156^{\circ}$ , oft nach vorhergegangener Sinterung, erstarrte dann wieder und verflüssigte sich dann aufs neue bei der Schmelztemperatur des Lactons,  $178-179-180^{\circ}$ .

In kaltem Wasser und auch in Äther ist die Säure sehr schwer löslich, in heißem Wasser löst sie sich einigermaßen, in kaltem Alkohol schwer, in warmem und in Aceton mäßig. Bicarbonatlösung nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf.

Die mit Natron titrierte Lösung (s. oben) gab bei freiwilliger Eindunstung Efflorescenzen und zum Schluß eine schwammige Masse von äußerst feinen, verfilzten Nadeln. Auf's neue in Wasser gelöst, gab das Natriumsalz mit Lösungen von:

Bariumchlorid zuerst klare Lösung, dann einen Brei von feinen, weißen Haaren;

Zinksulfat und Bleiacetat weiße Fällungen;

Eisenchlorid schwach gelbliche Fällungen;

Kupfersulfat hellgrüne, etwas käsige Fällungen;

Cadmiumsulfat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat weiße, gelatinöse Fällungen.

Eine alkalische Lösung der Säure verfärbte sich nicht an der Luft, und eine ammoniakalische Silberlösung blieb nach Zusatz der Natriumsalz-Lösung auch noch nach 24 Stdn. unverändert.

Aus Lösungen der Säure in Kali- oder Natronlauge werden die entsprechenden Salze von anderen Salzen des betreffenden Metalles und auch durch überschüssige Base als schwer weiter zu behandelnde, mehr oder weniger gelatinöse Massen ausgesalzen (vergl. oben bei dem Lacton).

Die mit Baryt titrierte Lösung der Säure war klar, setzte aber bald eine Baumwollen-ähnliche Masse von Haaren oder feinen Nadeln ab, welche aus dem Bariumsals bestand. An der Luft getrocknet, verlor das Salz über Phosphorsäure-anhydrid  $1.0\%$  an Gewicht und gab dann:  $0.1832$  g Salz:  $0.0450$  g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Ba}(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_7)_2$  (940.0). Ber. Ba 14.6. Gef. Ba 14.5.

Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlauge-Oxysäure mit verd. Kalilauge wurde eine Veränderung nur spurenweise beobachtet. Dabei wurden  $1.3$  g  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlauge-Lacton von  $40$  ccm  $0.5$ -n. Kali zu einer Lösung aufgenommen, welche  $2\alpha_D = +5.60^{\circ}$  (also für die freie Säure  $[\alpha]_D = +82^{\circ}$ ) zeigte; nach 10-stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad und Erkalten war  $2\alpha_D = +5.54^{\circ}$ , aber das dann durch Erhitzen mit verd. Salzsäure regenerierte Lacton schmolz etwas unscharf bei  $175^{\circ}$  und zeigte  $[\alpha]_D^{20} = -86^{\circ}$ , während das reine Lacton unter denselben Verhältnissen  $[\alpha]_D^{20} = -100^{\circ}$  gibt.

## 3. Oxydationsversuche mit dem

$\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton, bezw. seiner Oxyssäure.

Beim Behandeln des  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lactons mit Salpetersäure und beim Versetzen seiner Lösung in Kalilauge mit Permanganat traten ungefähr dieselben Erscheinungen ein wie bei den entsprechenden Versuchen mit dem nicht methylierten Lacton<sup>1)</sup>, nur verliefen die Reaktionen etwas weniger lebhaft, und der Verbrauch an Permanganat war etwas kleiner. Das einzige isolierbare Oxydationsprodukt bestand auch hier aus Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Bromlauge wurden kleine Mengen von Kohlenstoffetribromid und Oxalsäure erhalten, außerdem aber entstanden in Wasser schwerlösliche Säuren, welche einer weiteren Untersuchung wert sein dürften, wenn wir auch zurzeit noch nichts Näheres über sie mitteilen möchten, weil die Einheitlichkeit der bis jetzt erhaltenen Präparate zweifelhaft ist.

4.  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton.

Darstellung aus dem  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton: Bei einem ersten Versuch wurden 3.84 g  $\alpha$ -Dimethyl-lacton mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol übergossen. Das Gemisch erstarrte bald zu einer kompakten, weichen Masse, welche sich nach Zusatz von weiteren 10 ccm absol. Alkohol nicht merkbar veränderte. Die Alkohol-Lösung wurde abgossen und die feste Masse mit Wasser behandelt, wobei 0.9 g Substanz vom Schmp. 142—143° ungelöst blieben. Nach dem Aufnehmen dieser Substanz in 10 ccm warmem Alkohol krystallisierten beim Erkalten 0.7 g feine, weiße, seidenglänzende Haare von demselben Schmelzpunkt wie vorher aus (Präparat 1).

Die von dem festen Reaktionsprodukt abgessene Alkohol-Lösung wurde eingedunstet, wobei ein in Wasser vollständig löslicher Rückstand erhalten wurde. Seine Wasser-Lösung wurde zusammen mit der bei der Behandlung des zuerst abgeschiedenen Produktes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit in der Hitze mit Salzsäure versetzt, wobei eine kräftige Emulsion entstand, aus welcher dann seidenglänzende Nadeln und harte Klumpen, zusammen 2.9 g, ausgeschieden wurden. Die ganze Portion wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dann als weiße, flache Nadeln vom Schmp. 142—143°<sup>2)</sup> erhalten (Präparat 2).

Bei einem anderen Versuch wurde wie oben verfahren, aber es wurden 50 ccm Alkohol genommen, und das Gemisch wurde 5 Stdn.

<sup>1)</sup> B. 54, 2403 [1921].

<sup>2)</sup> Bei zwei Schmelzpunktsbestimmungen krystallisierte die Schmelze wieder, um dann aufs neue bei 156° zu schmelzen; aber bei einigen Wiederholungen dieses Versuchs konnte das Wiedererstarren nicht mehr beobachtet werden.

unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die (wahrscheinlich übersättigte) Lösung in 200 ccm verd. Salzsäure gegossen, wobei zuerst Emulsion und dann Abscheidung von 3.6 g Klumpen und körnigen Aggregaten eintrat. Beim ersten Umkrystallisieren aus Alkohol wurden flache Nadeln, spärlich mit tafelförmigen Krystallen (offenbar aus der Oxysäure bestehend, vergl. unten) gemischt, erhalten, aber bei nochmaligem Umkrystallisieren in derselben Weise entstand eine voluminöse, weiße, einheitliche Masse flacher Nadeln oder Haare vom Schmp. 142—143° (Präparat 3).

Darstellung aus mit Alkoholat behandeltem Sulfitlaugen-Lacton: 3.1 g durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Sulfitlaugen-Lacton gewonnene Präparate<sup>1)</sup> wurden mit 3 g Natron in 150 ccm Wasser in Lösung gebracht und dann unter Wasserkühlung mit 7 ccm Dimethylsulfat 3 Stdn. turbiniert. Die fortdauernd alkalische Lösung wurde dann mit 15 g Schwefelsäure in 150 ccm Wasser erhitzt, wobei zuerst Emulsion und dann weiche Klumpen und krystallinische Aggregate, zusammen 3 g, erhalten wurden. Das Produkt wurde in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten 2.2 g flacher Nadeln vom Schmp. 140—141° auskrystallisierten (Präparat 4). Beim Umlösen aus Alkohol verwandelten sich diese in eine voluminöse Masse von seidenglänzenden, haarfeinen Nadeln mit dem Schmp. 142—143° (Präparat 5).

Lufttrockne Proben des  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lactons änderten sich nicht merkbar über Phosphorsäure-anhydrid. Die Analysen gaben:

Präparat 1: 0.1461 g Sbst.: 0.3659 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 2: 0.1818 g Sbst.: 0.4550 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 3: 0.1899 g Sbst.: 0.4753 g CO<sub>2</sub>, 0.1069 g H<sub>2</sub>O. — 0.1945 g Sbst.: 0.4883 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 4: 0.2296 g Sbst.: 0.5756 g CO<sub>2</sub>, 0.1258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (384.3).

Ber. C 68.73,

H 6.29.

Gef. > 68.32, 68.28, 68.28, 68.49, 68.39, > 6.18, 6.19, 6.30, 6.29, 6.13.

Beim Titrieren verhielt sich das  $\beta$ -Lacton ganz wie das  $\alpha$ -Lacton; dabei verbrauchten: Präparat 2: 0.3964 g Sbst.: 7.21 ccm 0.1436-n. Natron. — Präparat 3: 0.4233 g Sbst.: 7.77 ccm derselben Lauge. — Präparat 4: 0.3088 g Sbst.: 7.18 ccm 0.1135-n. Baryt. — Präparat 5: 0.3706 g Sbst.: 8.71 ccm 0.1113-n. Baryt.

Äquiv.-Gew. Ber. 384.3. Gef. 383, 384, 379, 382.

Sämtliche Präparate mit Ausnahme der auch dem Schmelzpunkt nach nicht ganz reinen Probe Nr. 4 zeigten für 0.3 g in 10 ccm Aceton  $\alpha_D = \pm 0.00^\circ$ , während Nr. 4 dabei  $\alpha_D = -0.03^\circ$  gab. Auch

<sup>1)</sup> B. 54, 2405 [1921].



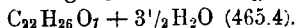
gesättigte Alkohol-Lösungen zeigten keine Drehungen. Wie aus den unten mitgeteilten Eigenschaften der entsprechenden Oxyssäure hervorgeht, beruht jedoch diese optische Inaktivität nicht auf einer Racemisierung, sondern darauf, daß eine Form mit unmerkbar kleinem Drehungsvermögen entstanden ist. Die einfachste Methode, die Umlagerung der  $\alpha$ -Verbindung in diese  $\beta$ -Form zu bewirken, ist offenbar die Einwirkung von Alkoholat, aber aus dem oben Mitgeteilten geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß auch Erwärmen mit Alkali oder ganz einfach Erhitzen des  $\alpha$ -Lactons für sich dieselbe Wirkung hervorrufen kann.

#### 5. $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Oxyssäure.

Darstellung 1: 2.0 g  $\alpha$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton wurden mit 75 ccm absol. Alkohol erwärmt, ohne sich vollständig zu lösen. Nach Zusatz von 0.13 g Natrium in 5 g absol. Alkohol klärte sich das Gemisch in einigen Minuten auf, und beim Erkalten trat keine Änderung ein. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols wurde ein farbloser, glasiger, zuweilen krystallinischer Rückstand erhalten, welcher leicht von Wasser gelöst wurde. Nach Verdünnen auf ca. 200 ccm wurde Essigsäure zugesetzt, wobei eine Emulsion entstand, aus welcher dann 2.1 g kleiner, runder Körner abgetrennt wurden. Die ganze Portion wurde in 25 ccm warmem Alkohol gelöst, wonach 50 ccm Wasser zugefügt wurden; beim Erkalten krystallisierten dann 1.8 g kleiner, farbloser, aufeinander gelagerter, quadratförmiger Täfelchen aus (Präparat 1).

Darstellung 2: 4.3 g  $\beta$ -Dimethyl-sulfitlaugen-Lacton wurden in gelinder Wärme mit 50 ccm 0.5-n. Kalilauge behandelt, wobei in etwa 30 Min. klare Lösung entstand. Nach dem Erkalten gaben 15 ccm 2-n. Salzsäure zuerst eine Emulsion und dann 5.1 g weißer Körner und kleiner Klümpchen. Die Fällung wurde in 50 ccm warmem Alkohol gelöst, worauf nach Zusatz von 100 ccm Wasser beim Erkalten 4.7 g Säure von demselben Aussehen wie oben auskrystallisierten (Präparat 2).

Die Präparate wurden zuerst lufttrocken analysiert: Präparat 1: 0.2120 g Sbst. verloren über Phosphorsäure-anhydrid 0.0286 g an Gewicht. — 0.1999 g Sbst.: 0.4158 g CO<sub>2</sub>, 0.1237 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 2: 0.3982 g Sbst.: über Phosphorsäure-anhydrid 0.0539 g Gewichtsverlust. — 0.2000 g Sbst.: 0.4133 g CO<sub>2</sub>, 0.1304 g H<sub>2</sub>O. — 0.2163 g Sbst.: 0.4514 g CO<sub>2</sub>, 0.1406 g H<sub>2</sub>O.



Ber. H<sub>2</sub>O 13.55,                      C 56.75,                      H 7.15.

Gef.   > 13.49, 13.54,   > 56.75, 56.38, 56.93,   > 6.93, 7.30, 7.27.

0.3623 g Sbst. (Präparat 2) wurden in 50-proz. Alkohol gelöst und gaben dann guten Umschlag für Phenol-phthalein und 7.04 ccm 0.1113-n. Baryt. Äquiv.-Gew. Ber. 465.4. Gef. 462.

Über Phosphorsäure-anhydrid getrocknete Proben gaben: Präparat 1: 0.1834 g Sbst.: 0.4402 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O. — Präparat 2: 0.1681 g Sbst.: 0.4033 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.3720 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 8,20 ccm 0.1113-n. Baryt.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (402.3). Ber. C 65.65, H 6.51, Äquiv.-Gew. 402.3.  
Gef. » 65.48, 65.45, » 6.34, 6.55, » 407.6.

Beim Erhitzen schmolz die getrocknete Säure unscharf bei ca. 95° zu einer trüben Schmelze, welche sich beim fortgesetzten Erhitzen aufklärte und ein paar Male wieder erstarrte, um aufs neue bei 155°<sup>1)</sup> zu schmelzen. Mitunter blieb aber das Wiedererstarren aus.

Drehungsbestimmungen gaben: Präparat 1: 0.3297 g Sbst. in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{20} = +1.71^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +52.1^\circ$  und  $[M]_D^{20} = +210^\circ$ . — Präparat 2: 0.2959 g Sbst. in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D^{20} = +1.55^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +52.6^\circ$  und  $[M]_D^{20} = +211^\circ$ .

Die  $\beta$ -Säure löst sich leichter als die  $\alpha$ -Säure in Alkohol und Aceton. Beim Erhitzen mit Wasser löste sie sich zum kleinen Teil, während der Rest sich in eine zähe Masse verwandelte, welche jedoch allmählich wieder fest wurde, dann aber aus dem Lacton bestand. Auch beim Erhitzen der Säure in Alkohol-Lösung wurde das Lacton leicht zurückgebildet. Das so regenerierte Lacton schmolz bei 141—142°; sehr langsam weiter erhitzt, erstarrte die Schmelze wieder und zeigte dann den neuen Schmp. 156—157°<sup>2)</sup>.

Die mit Baryt titrierten Lösungen der Säure gaben beim freiwilligen Eindunsten Sirupe, welche in einem Falle zu einer glasigen, in einem anderen Falle zu einer krystallinischen Masse eintrockneten.

Eine Lösung von 1.3 g  $\beta$ -Lacton in 20 ccm 1-n. Kali zeigte  $\alpha_D = +4.94^\circ$  (also für die Säure  $[\alpha]_D = +73^\circ$ ); nach 10-stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad wurde beim Erkalten  $\alpha_D = +4.93^\circ$  gefunden.

## 6. Anhang: Zur Kenntnis des alkohol-löslichen Teils des Sulfitlaugen-Ätherextraktes.

Die Alkohol-Mutterlaugen<sup>3)</sup> (nach der Isolierung des Sulfitlaugen-Lactons) aus 60 l Sulfitablauge wurden in Wasserbadhitze zuerst bei gewöhnlichem Druck und dann bei 12 mm destilliert. In den Destillaten konnten die früher in der Sulfitablauge nachgewiesenen Stoffe Furfurol<sup>4)</sup>, Ameisensäure und Essigsäure<sup>5)</sup> wiedergefunden

<sup>1)</sup> Vergl. die Fußnote S. 2413.

<sup>2)</sup> Vergl. oben und die Fußnote S. 2413. <sup>3)</sup> B. 54, 2391 [1921].

<sup>4)</sup> H. Seidel und L. Hanak, C. 1899, I 312.

<sup>5)</sup> Über die Mengenverhältnisse dieser Säuren siehe M. Hönlig, Ch. Z. 36, 889 [1912].

werden. Der Rückstand betrug 21 g und bestand aus einem dunkelbraunen, zähen Teer, welcher bei 1—2 mm im Metallbad destilliert wurde. Bei 120° (im Kolbenhals) und 230° (Bad-Temp.) ging ein gelbes, mit Krystallblättchen gemischtes Öl über, welches auf Ton aufgestrichen wurde und dabei eine weiße, lockere Krystallmasse, ca. 0.3 g, lieferte. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, und nach Abfiltrieren von einer Spur zurückgebliebenen Öles gab die Lösung beim freiwilligen Eindunsten flache Prismen oder schmale Tafeln vom Schmp. 132—133° und der Zusammensetzung der Brenzschleimsäure.

0.1539 g Sbst.: 0.3018 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1890 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 15.62 ccm 0.1051-n. Baryt.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (112.06). Ber. C 53.57, H 3.60, Äquiv.-Gew. 112.  
Gef. » 53.50, » 3.71, » 115.

Bei der fortgesetzten Destillation des obigen Rückstandes wurde andauernd ein gelbes Öl, welches sich allmählich wieder mit Kryställchen mischte, erhalten, bis bei 220° (im Kolbenhals) und 305° (Bad-Temp.) Zersetzung bemerkbar wurde. Die Verarbeitung dieses zweiten Destillates stieß hier auf Schwierigkeiten, wahrscheinlich weil störende Mengen von dem Sulfitlaugen-Lacton oder seinen Umwandlungsprodukten anwesend waren; bei einem Versuch jedoch, in welchem der größte Teil des Alkohols der ursprünglichen Mutterlaugen beim Stehen an der Luft verdunstet und das dabei abgeschiedene Lacton abgesaugt worden war, gab das entsprechende Destillat beim Behandeln mit Sodalösung, wobei sich nur ein sehr kleiner Teil des Destillates löste, und weiterer Verarbeitung der Lösung zum Schluß krystallinische Krusten, welche in Kali gelöst, beim Ansäuern mit Essigsäure flache Prismen oder Nadeln lieferten. Diese Nadeln lösten sich nur schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und krystallisierten daraus als fast farblose, seidenglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 210—212° und den übrigen Eigenschaften der Vanillinsäure.

0.1060 g Sbst.: 0.2208 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (168.1). Ber. C 57.13, H 4.80.  
Gef. » 56.83, » 4.71.

0.1358 g Sbst. gaben nur einen unscharfen Umschlag für Phenol-phthalein und 8.7 ccm (ber. 7.7 ccm) 0.1051-n. Baryt.

In ganz derselben Weise verhielt sich eine von Kahlbaum bezogene Vanillinsäure; beide titrierten Lösungen hinterließen bei freiwilligem Eindunsten glasige Rückstände, welche, wieder in Wasser gelöst, keine besonderen Färbungen mit Eisenchlorid gaben und nach dem Vermischen beim Ansäuern eine Mischprobe der Säuren vom Schmp. 210—212° lieferten.

Zahlreiche Versuche, aus den übrigen Teilen des betreffenden Äther-Extraktes wohl definierte Stoffe zu isolieren, blieben ohne nennenswerte Erfolge. Da diese Stoffe in Natronlauge löslich und daraus zum allergrößten Teil durch Kohlensäure fällbar waren, bezeichnen wir sie vorläufig als Sulfitlauge-Phenole und kommen vielleicht später auf sie wieder zurück.

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

**272. Bror Holmberg und Teodor Wintzell:  
Lignin-Untersuchungen, III: Über Alkali-Lignine.**

(Eingegangen am 19. August 1921.)

Im Vergleich zur Sulfitablauge ist bis jetzt die Abfall-Lauge des Natron-cellulose-Verfahrens, die sogenannte Schwarzlauge, nur selten Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; wir sind daher besonders über die Eigenschaften der durch das Alkali herausgelösten Ligninsubstanzen sehr wenig orientiert.

Durch Erhitzen von Eichen- und Buchenholz im Ölbad mit dem 4—5-fachen Gewicht Ätzkali und dem gleichen Gewicht Wasser auf 185° gewann Lange<sup>1)</sup> beim Ansäuern der alkalischen Lösungen »Ligninsäuren«, deren in Alkohol nicht löslicher Teil 61.5 % C und 5.5 % H enthielt, während der alkohol-lösliche Teil 59 % C und 5.3 % H gab. E. Streeb<sup>2)</sup> hat dann das Langesche Verfahren auf Fichtenholz angewendet und dabei ein braunes Pulver mit<sup>3)</sup> 64.6 % C und 5.35 % H erhalten, während er aus einer Schwarzlauge mit Salzsäure ein ähnliches Pulver bekam, welches ihm nach einigen Reinigungsverfahren Präparate mit 62.94, 63.92, 65.26 und 65.50 % C und 5.11, 5.39, 5.35 und 5.23 % H gab. P. Klason<sup>4)</sup> erhielt unter anderem aus einer Schwarzlauge in Wasser und Äther unlösliche, amorphe Stoffe, die er für mehr oder weniger unverändertes Lignin ansieht und welche 65—68 % C und ca. 6.5 % H enthielten. Das Gemisch war zum Teil in Alkohol löslich, und nach dem Herauslösen pechartiger Stoffe mit Chloroform gab es 65.22 % C

<sup>1)</sup> H. 15, 283 [1889]; zitiert nach F. Czapek, Biochemie der Pflanzen I, 688 [1913], und E. Streeb, Dissertation, Göttingen 1894, S. 4.

<sup>2)</sup> a. a. O., S. 25.

<sup>3)</sup> Alle Zahlen Streebs sind auf aschefreie Präparate umgerechnet.

<sup>4)</sup> Teknisk Tidskrift, afd. f. Kemi och Bergsvetenskap 1893, S. 17.