

228. W. Nippe: Trennung der mit Aminen fällbaren Lignosulfonsäuren.

[Aus d. Laborat. d. Trickzellstoff G. m. b. H., Kehl a. Rh.]

(Eingegangen am 15. April 1936.)

Beim Sulfitkochprozeß des Fichtenholzes geht das Lignin als Lignosulfonsäure in Lösung. Es ist schon länger bekannt, daß diese Lignosulfonsäure ein Gemisch verschiedener Säuren darstellt, ohne daß es bisher gelang, die einzelnen Säuren so zu trennen, daß man die Fraktionen als einheitlich ansprechen konnte.

Im Zusammenhang mit Studien über den Sulfitkochprozeß unternahmen wir es, die mit Aminen fällbaren Säuren, die von Klason als α -Lignosulfonsäuren bezeichnet wurden, zu trennen. Unsere Versuche führten zu dem Ergebnis, daß wir dieses α -Lignosulfonsäure-Gemisch in drei einheitliche Sulfonsäuren aufteilen konnten. Die Einheitlichkeit ist damit erwiesen, daß 1) die Prozentgehalte von C, H, OCH_3 , OH, S und Na stöchiometrische Verhältnisse aufweisen, 2) die hergestellten Toluolsulfo-ester und Phenolate ebenfalls stöchiometrisch stimmen, und 3) trotzdem die verschiedenen Ablaugen untersucht wurden, die Analysen der isolierten Säuren übereinstimmten. Hierbei sind jedoch die Ablaugen von sehr stark aufgeschlossenen, hochbleichfähigen Zellstoffen auszunehmen. In diesen dunklen, hochoerhitzten Ablaugen haben bereits sekundäre Reaktionen, wie Abspaltung des Methoxyls, eingesetzt, so daß die Analysen unscharf werden. Die Einheitlichkeit der drei Säuren bezieht sich auf ihre quantitative Zusammensetzung. Es ist jedoch möglich, daß es sich um Gemische von Isomeren handelt. Beispielsweise kann die schweflige Säure beim Öffnen einer Bindung diese in zwei Richtungen lösen, so daß jeder Eintritt einer Sulfogruppe zu zwei Isomeren führt. Bei einer Verbindung mit 4 Sulfogruppen sind mithin 8 Isomere möglich. Das Vorliegen derartiger Isomere ist sogar wahrscheinlich.

Die Methode der Trennung war folgende. Frische Ablauge einer festen oder schwer bleichfähigen Sulfitkochung aus reinem Fichtenholz wurde durch Aussalzen mit Kochsalz in der früher bereits beschriebenen Weise¹⁾ von der aussalzbaren Lignosulfonsäure befreit, die im Gegensatz zu den Befunden Melanders²⁾ sich als einheitlich erwies, wenn man gewisse Vorsichtsmaßregeln walten ließ. Aus dem Filtrat konnte nach Zusatz von schwefligsaurem Aminsalz — wir wählten α -Naphthylamin in schwefligsaurer Lösung — das Salz einer zweiten Säure ausgesalzen werden. Mit salzsaurem Amin — wir wählten Benzidin — ließ sich dann in schwach salzsaure Lösung eine dritte Säure aus dem Filtrat in Form ihres Aminsalzes fällen.

Wir nennen die drei Säuren α_1 -, α_2 - und α_3 -Lignosulfonsäure in der Reihenfolge ihrer Fällbarkeit, um der Einteilung Klasons in α -Lignosulfonsäure = fällbare Lignosulfonsäure und β -Lignosulfonsäure = nicht fällbare Lignosulfonsäure zu folgen.

Die Bindung der fallenden organischen Basen war bei den α_2 - und α_3 -Lignosulfonsäuren rein salzartig. Cyclische Bindungen oder Kondensationen wurden nicht beobachtet. Von den drei fest gebundenen Sulfogruppen (Formeln siehe unten) der α_2 -Lignosulfonsäure wurde bei der Naphthylaminfällung nur eine durch Naphthylamin abgesättigt, die übrigen durch Natrium. Beim Ausfällen der Verbindung aus konzentrierter (kochsalz-haltiger) Lösung mit

¹⁾ Cellulosechem. 11, 38 [1930].

²⁾ Cellulosechem. 2, 41, 57 [1921].

Alkohol wurde auch das eine Naphthylamin durch Na ersetzt, und es fiel eine vollkommen stickstofffreie Verbindung. Im Gegensatz zur α -Naphthylaminfällung der α_2 -Lignosulfonsäure sättigte das Benzidin alle Sulfonsäuren Gruppen der α_3 -Lignosulfonsäure ab. Zur Vermeidung von Komplikationen durch die organischen Basen wurde jedoch nicht das α -Naphthylamin bzw. Benzidinsalz der Lignosulfonsäuren isoliert, sondern deren Natriumsalze.

Für die Reindarstellung der α_2 - und α_3 -Lignosulfonsäure ist wichtig, daß sie beide im Gegensatz zur α_1 -Lignosulfonsäure schweflige Säure in loser Form zu binden vermögen und in der Form, in der sie in der Ablauge vorliegen, gebunden enthalten. Die α_2 -Lignosulfonsäure vermag auf 10 Methoxylgruppen 1 Sulfogruppe lose zu binden, die α_3 -Lignosulfonsäure auf 10 Methoxylgruppen 2 Sulfogruppen. Die Gruppen lassen sich zwar sowohl mit Säuren als auch mit Alkali abspalten. Wählt man zur Abspaltung der Sulfogruppen Natronlauge oder Baryt, so erhält man leicht oxydierte Produkte, da alle Lignosulfonsäuren in alkalischem Medium begierig Sauerstoff aufnehmen. In mineralsaurer Lösung besteht gleichfalls die Gefahr der Kondensation. In den Fällen, in denen die lose gebundene schweflige Säure bei den weiteren Operationen ohnehin abgespalten wird — wie Darstellung der Toluolsulfester —, gingen wir deshalb von den noch nicht von den losen Sulfogruppen befreiten Säuren aus. Für die Reindarstellung selbst hat sich die Abspaltung durch Alkali bei 25° unter Luftabschluß als am günstigsten erwiesen. Aber auch bei dieser Methode konnten wir das α_2 -lignosulfonsaure Na — wie der Vergleich mit der Toluolsulfo-Verbindung zeigte — nur in bereits teilweise oxydierter Form isolieren. Das α_2 -lignosulfonsaure Natrium läßt sich durch Umfällen mit Kochsalz ebenso wie das α_1 -lignosulfonsaure Na reinigen. Bei der α_3 -Lignosulfonsäure ist diese Art der Reinigung nicht möglich, da sich die Säure nicht aussalzen läßt. Auch Dialyse führt nicht zum Ziel, da starke Oxydation und Kondensation zu dunkelbraunen Produkten eintritt. Wir führten daher nach doppelter Fällung mit Benzidin das Benzidinsalz in das Natriumsalz über, entfernten die schweflige Säure in salzsaurer Lösung durch Vakuumdestillation und wuschen in der späteren Fällung das Kochsalz mit 90-proz. Alkohol aus.

Die Zahl der Methoxyle, die in ganzzahligem Verhältnis zur Zahl der Sulfogruppen und der Hydrolyse steht, betrug in den drei Lignosulfonsäuren als niedrigste Einheit 5 bzw. 2×5 . Wir stellten deshalb für alle 3 Verbindungen die Formeln auf der Grundlage von 10 Methoxylen auf und erhielten: α_1 -lignosulfonsaures Natrium = $C_{106}H_{120}O_{44}S_4Na_4$, α_2 -lignosulfonsaures Natrium = $C_{95}H_{110}O_{37}S_3Na_3$, α_3 -lignosulfonsaures Natrium = $C_{90}H_{102}O_{39}S_4Na_4$. Nach Feststellung der Hydroxyle ergeben sich folgende aufgelöste Formeln: α_1 -lignosulfonsaures Na = $C_{96}H_{82}O_{14}(OH)_4(OH)_4(OCH_3)_{10}(SO_3Na)_4$, α_2 -lignosulfonsaures Na = $C_{85}H_{71}O_9(OH)_4(OH)_4(OH)(OCH_3)_{10}(SO_3Na)_3$, α_3 -lignosulfonsaures Na = $C_{80}H_{62}O_7(OH)_4(OH)_4(OH)_2(OCH_3)_{10}(SO_3Na)_4$.

Die Gesamtzahl von 8—10 Hydroxylen wurde durch Darstellung der Tosyl-Verbindungen festgelegt. Übereinstimmend sind in allen Verbindungen 4 aliphatische und 4 aromatische Hydroxyle (Methylierung mit Diazomethan, Darstellung der Phenolate) gefunden worden. Darüber hinaus enthält die α_2 -Lignosulfonsäure ein, und die α_3 -Lignosulfonsäure zwei weitere Hydroxyle, die ebenfalls sauren Charakter tragen. Ihre Zahl stimmt mit derjenigen der lose gebundenen SO_3H -Gruppen in den beiden Säuren, so wie man sie aus der schwefligsauren Kocher-Ablauge isolieren kann, überein. Es ist

sehr wahrscheinlich, daß die Fähigkeit zur Bindung von schwefliger Säure in loser Form durch eine Umlagerung dieser zuletzt genannten Hydroxyle in Carbonyle ermöglicht wird. Echte Carbonyle, die das Auftreten der lose gebundenen schwefligen Säure erklären könnten, ließen sich weder durch Oxim- noch Hydrazon-Bildung nachweisen. Man erhält bei den entsprechenden Reaktionen nur Verbindungen mit sehr niedrigem Stickstoffgehalt.

Auch gewisse Farbreaktionen der α_3 -lignosulfonsauren Salze weisen auf Enolat-Bildung hin. Die Salze der α_3 -Lignosulfonsäure sind in alkalischer Lösung gelbgrün gefärbt, in saurer Lösung rot. Der Umschlag erfolgt allmählich zwischen p_H^9 und p_H^6 , entspricht also einer elektrolytischen Dissoziation. In diesem Falle könnte es sich um die Dissoziation des Enolats eines stark sauren Enols handeln. Geht man bei der Isolierung des α_3 -lignosulfonsauren Natriums (durch Eintropfen der konz. Lösung in Alkohol) von der gelbgrünen Lösung ($p_H = 9$) und von der roten Lösung ($p_H = 5$) aus, so erhält man in beiden Fällen analytisch die gleichen Produkte. In der Farbe sind sie verschieden. Erst nach nochmaligem Auflösen im Wasser und Fällen sind die Farbtöne ebenfalls gleich. Leitet man in die rote Lösung schweflige Säure ein, so geht die rote Farbe im Laufe eines Tages in die goldgelbe Farbe der Sulfitablage über. Es läßt sich leicht nachweisen, daß Aufnahme von schwefliger Säure in loser Bindung erfolgt ist.

Wie bereits früher³⁾ an der α_1 -Lignosulfonsäure gezeigt wurde, besitzt diese Säure eine sehr starke blauviolette Fluoreszenz im ultravioletten Licht. Beim Alkalischemachen geht die Fluoreszenzfarbe in ein helles Grün über. Die beiden neuen α -Lignosulfonsäuren schließen sich in ihrem Verhalten der früher untersuchten Säure an. Der Farbumschlag der Fluoreszenz tritt übereinstimmend bei einem p_H von über 9 ein. Der Umschlag der Fluoreszenzfarbe hängt bei der α_3 -Lignosulfonsäure nicht mit dem oben beschriebenen Farbumschlag der Lösung zusammen, der bei einem $p_H = 9$ bereits beendet ist. Wie schon früher bei der α_1 -Lignosulfonsäure wahrscheinlich gemacht wurde, ist als Ursache des Umschlags der Fluoreszenzfarbe der Übergang in die Phenolate anzusehen.

Ob und inwieweit die drei isolierten Säuren in einem genetischen Zusammenhang stehen, ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung. Insbesondere interessiert, ob die α_2 -Lignosulfonsäure im Kochprozeß weiter zur α_3 -Lignosulfonsäure umgebildet wird, da durch die Auffindung eines derartigen Übergangs — Aufnahme einer Sulfogruppe unter gleichzeitiger Neubildung einer Hydroxylgruppe — die Aufklärung des Kochprozesses wesentlich gefördert würde.

Während in neuerer Zeit von Hilpert⁴⁾ dem Lignin eine mehr zufällige Entstehungsweise zugeschrieben wird, bei der auch Substanzen mit ganz unregelmäßiger Zusammensetzung resultieren, stellte Freudenberg⁵⁾ fest, daß dem Lignin ein einheitliches Bauprinzip der Pflanze zugrunde liegt, daß aber die Bausteine selbst in gewissen Grenzen variieren. Die Molekülgröße ist nach den Anschauungen Freudenbergs unregelmäßig. Durch unsere Untersuchungen an den Lignosulfonsäuren wird die Auffassung Freudenbergs von der Einheitlichkeit des Bauprinzips gestützt. Durch die Auffindung der stöchiometrischen Verhältnisse auf der Grundlage von

³⁾ l. c.

⁴⁾ B. 68, 371, 380 [1935].

⁵⁾ K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1935.

einheitlich 10 Methoxylen bei 3 verschiedenen Sulfonsäuren ist darüber hinaus erwiesen, daß nicht nur im Bauprinzip sondern auch in der Molekulargröße selbst eine sehr große Regelmäßigkeit besteht.

Interessanterweise kommen F. Brauns und Harold Hibbert⁶⁾ durch Versuche an Ligninen, die sie nach verschiedenen Verfahren gewannen, zu ähnlichen Resultaten wie wir. Sie stellten bei all ihren isolierten Ligninen und Lignin-Derivaten die Aufbaueinheit $C_{42}H_{32}O_6(OH)_5(OCH_3)_5$ fest. Die Ähnlichkeit ihrer Formel mit denjenigen der von uns isolierten α_2 - und α_3 -Lignosulfonsäuren ist sehr groß. Abweichungen bestehen in der Deutung des Charakters der Hydroxyle insofern, als ein größerer Teil der Hydroxyle der von uns isolierten Säuren sauren Charakter besitzt. Brauns und Hibbert fanden auf 5 Methoxyle eine saure Hydroxylgruppe. Nach Freudenberg besitzt das genuine Lignin überhaupt keine saure Hydroxylgruppe, jedoch sind solche auch nach Freudenberg in der Lignosulfonsäure nachweisbar.

Beschreibung der Versuche.

Fällung des α_2 -lignosulfonsauren Natriums.

1.51 nach einem früher beschriebenen Verfahren⁷⁾ ausgesalzene Ablauge einer festen Kochung werden auf 40° erwärmt und mit 450 ccm einer frisch bereiteten 1-proz. Naphthylaminsalz-Lösung versetzt, die durch Aufschäumen von 10 g α -Naphthylamin in 500 ccm 2-proz. schwefliger Säure, Erwärmen bis zur Lösung und Verdünnen mit 500 ccm Wasser erhalten wird. Beim Versetzen der Ablauge mit der Naphthylaminsalz-Lösung fällt ein hellgelber Niederschlag, der durch Zugabe von 150 g Kochsalz und Abkühlen vermehrt wird. Der Niederschlag wird mit 25-proz. Kochsalzlösung, die 1% SO_2 enthält, gewaschen und aus 300 ccm 2-proz. schwefliger Säure mit Kochsalz umgefällt und nochmals mit 25-proz. Kochsalzlösung gewaschen. Nun wird in 300 ccm Wasser gelöst, mit frisch destilliertem Äther überschichtet und mit 50 ccm 18-proz. Natronlauge versetzt. Das sich ausscheidende Naphthylamin wird in Äther aufgenommen, die Lösung vom Äther getrennt und, mit Benzol überschichtet, bei 25° so lange aufbewahrt, bis sich kein lose gebundenes SO_2 mehr nachweisen läßt. Die vom Benzol getrennte Lösung wird mit 1-n. HCl gegen Lackmus neutralisiert. Das lignosulfonsaure Natrium wird aus dieser Lösung ausgesalzen und einmal aus Wasser umgesalzen. Zum Schluß wird es in wenig Wasser gelöst und in 90-proz. Alkohol getropft, abgenutscht und bis zur Chlorid-Freiheit mit 90-proz. Alkohol gewaschen.

Die Substanz wird wie alle folgenden im Vakuum getrocknet und zur Analyse im Hochvakuum bei 100° über Phosphorperoxyd nachgetrocknet. 4.168, 4.040, 4.224 mg Sbst.: 8.485, 8.175, 8.635 mg CO_2 , 2.00, 1.94, 1.94 mg H_2O . — 0.1450, 0.1448 g Sbst.: 0.0154, 0.016 g Na_2SO_4 . — 0.1554 g Sbst.: 0.0554 g $BaSO_4$. — 0.0280, 0.0275 g Sbst.: 8.17, 7.98 ccm n_{10}^{20} - $Na_2S_2O_3$.



Ber. C 55,68, H 5,37, Na 3,40, S 4,75, OCH₃ 15,31.
Gef. „ 55,52, 55,69, 55,75, „ 5,37, 5,37, 5,13, „ 3,44, 3,57, „ 4,89, „ 15,10, 15,02.

⁶⁾ Canad. Journ. Res. **13**, (B) 28—34, 35—47, 61—77, 78—87, 88—102, 103—113 [1935].
⁷⁾ l. c.

Nonatosyl- α_2 -lignosulfonsaures Natrium.

Die mit schwefligsaurem α -Naphthylaminsalz erhaltene Fällung wird mit 25-proz. Kochsalz-Lösung, die 1% schweflige Säure enthält, gewaschen, einmal mit Kochsalz aus 2-proz. schwefliger Säure umgefällt und mit 25-proz. Kochsalz-Lösung gewaschen. Eine etwa 10 g entsprechende Menge des feuchten Salzes wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit 200 ccm 12-proz. Natronlauge versetzt, das sich ausscheidende α -Naphthylamin ausgeäthert, und die Lösung des lignosulfonsauren Salzes mit 70 g *p*-Toluolsulfochlorid in 250 ccm Benzol langsam versetzt, wobei das Gemisch kräftig gerührt wird. Sobald die Temperatur nach anfänglichem Erwärmen auf Zimmertemperatur abgesunken ist, wird der Niederschlag durch ein angefeuchtetes Faltenfilter filtriert und durch Waschen von den wasserlöslichen Substanzen befreit. Dann wird er auf eine Nutsche gebracht und mit Benzol gewaschen. Schließlich wird auf dem Tonteller abgepreßt. Verreibt man den mit Benzol schwach durchfeuchteten Niederschlag mit wenig Alkohol, so wird er allmählich schmierig und läßt sich durch Verdünnen mit Wasser in kolloidale Lösung bringen. Nach dem Filtrieren wird die Toluolsulfo-Verbindung mit 10-proz. Kochsalz-Lösung ausgefällt, abgenutscht und mit Wasser bis zur Chlorid-Freiheit gewaschen.

4.023 mg Sbst.: 8.21 mg CO₂, 1.75 mg H₂O. — 0.3292 g Sbst.: 0.0216 g Na₂SO₄. — 0.1646 g Sbst.: 0.1375 g BaSO₄. — 0.0810 g Sbst.: 14.30 ccm n_{18}^{20} -Na₂S₂O₅.

Na₂C₁₅₈H₁₆₄O₅₄S₂₃ (3394.99). Ber. C 55.85, H 4.87, Na 2.03, S 11.33, OCH₃ 9.14.

Gef. „ 55.66, „ 4.87, „ 2.10, „ 11.40, „ 9.15.

 α_3 -Lignosulfonsaures Natrium.

11 Ablauge, die nach vorhergehender Vorschrift von α_1 - und α_2 -Lignosulfonsäure befreit wurde, wird mit 120—150 ccm einer Benzidinhydrochlorid-Lösung versetzt, die durch Umsetzen einer Aufschlammung von 40 g Benzidin in wenig Wasser mit 50 ccm konz. Salzsäure und Verdünnen auf 1 l hergestellt worden war. Den Niederschlag läßt man in einem Standzylinder absetzen, wobei man die Luft durch Überschichten der Lösung mit Benzol fernhält. Nach Dekantieren der klaren Flüssigkeit wird der Niederschlag abgenutscht und gründlich mit 20-proz. Kochsalz-Lösung gewaschen. Durch Schütteln mit 200 ccm 2.5-proz. Natronlauge und etwa 300 ccm Äther wird die Verbindung als α_3 -lignosulfonsaures Natrium in Lösung gebracht und die ätherische Benzidin-Lösung abgetrennt. Die alkalische Lösung wird mit 300 ccm 2-proz. schwefliger Säure versetzt und bis zur Aufhellung der zuerst roten Lösung aufbewahrt. Dann wird nochmals mit 120 ccm Benzidin-Lösung gefällt und das rein gelbe Benzidinsalz gründlich mit Wasser gewaschen. Nach abermaligem Lösen in der gleichen Menge Natronlauge wie oben wird die Lösung, mit Benzol überschichtet, bei 25° aufbewahrt, bis sich keine lose gebundene schweflige Säure mehr nachweisen läßt. Die Abspaltung ist in etwa 1 Tg. vollendet. Nun wird die Lösung mit 400 ccm 1-n. Salzsäure in gutem Vakuum auf etwa 200 ccm eingedampft, gegen Lackmus neutralisiert und weiter bis zur Dickflüssigkeit im Vakuum eingengt. Vom Kochsalz wird abgesaugt, die Lösung in 90—94-proz. Alkohol getropft und nach dem Absaugen des

anfallenden Niederschlags mit Alkohol von 90—94% bis zur Chlorid-Freiheit gewaschen.

5.707 mg Sbst.: 11.105 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 0.0730 g BaSO₄. — 0.1508 g Sbst.: 0.0212 g Na₂SO₄. — 0.0272, 0.0300, 0.0274 g Sbst.: 8.07, 8.90, 8.00 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃.

Na₂C₉₀H₁₀₈O₃₉S₄ (2027.02).

Ber. C 53.28, H 5.07, S 6.33, Na 4.54, 10 OCH₃ 15.30.

Gef. „ 53.07, „ 5.08, „ 6.40, „ 4.55, „ 15.35, 15.35, 15.11.

Dekatosyl-α₃-lignosulfonsaures Natrium.

Eine etwa 10 g entsprechende Menge der feuchten, einmal umgefällten α₃-lignosulfonsauren Benzidin-Verbindung wird in wenig Natronlauge gelöst, vom Benzidin durch Ausschütteln mit Äther befreit und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach Zusatz von 200 ccm 12-proz. Natronlauge wird mit einer Lösung von 70 g *p*-Toluolsulfochlorid in 250 ccm Benzol langsam unter kräftigem Rühren versetzt. Die Weiterbehandlung erfolgt wie beim Nonatosyl-α₂-lignosulfonsauren Na beschrieben.

3.993 mg Sbst.: 7.875 mg CO₂, 1.75 mg H₂O. — 0.2148, 0.2032 g Sbst.: 0.1897, 0.1796 g BaSO₄. — 0.1552 g Sbst.: 0.0124 g Na₂SO₄. — 0.0222 g Sbst.: 3.7 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃.

Na₂C₁₆₀H₁₈₃O₄₉S₁₄ (3568.09).

Ber. C 53.81, H 4.58, S 12.58, Na 2.58, 10 OCH₃ 8.69.

Gef. „ 53.79, „ 4.82, „ 12.35, 12.36, „ 2.58, „ 8.61.

Absättigung der sauren Hydroxyle durch Natrium.

Die konz., zähflüssige Lösung von 2 g der lignosulfonsauren Natriumsalze wird mit wenigen Tropfen gesättigter CO₂-freier Natronlauge versetzt und in 300 ccm absol. Alkohol getropft. Der abfiltrierte Niederschlag wird mehrere Male mit absol. Alkohol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Natriumphenolat und -enolat des α₂-lignosulfonsauren Natriums.

0.0210, 0.0894 g Sbst.: 14.28, 25.2 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃. — 0.1352 g Sbst.: 0.0375 g Na₂SO₄. — 0.1498 g Sbst.: 0.0482 g BaSO₄.

Na₂C₉₈H₁₀₈O₃₉S₂ (2150). Ber. S 4.47, Na 8.55, OCH₃ 14.40.

Gef. „ 4.41, „ 8.95, „ 14.42.

Natriumphenolat und -enolat des α₃-lignosulfonsauren Natriums.

3.775 mg Sbst.: 6.525 mg CO₂, 1.57 mg H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 0.0455 g Na₂SO₄. — 0.1791 g Sbst.: 0.0778 g BaSO₄. — 0.0234 g Sbst.: 5.98 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃.

Na₁₀C₉₀H₉₈O₄₆S₄ (2270.96). Ber. C 47.56, H 4.26, S 5.64, Na 10.13, OCH₃ 13.56.

Gef. „ 47.14, „ 4.64, „ 5.97, „ 9.96, „ 13.20.

Isolierung des α₂-lignosulfonsauren Natriums, lose gebundene schweflige Säure enthaltend.

Eine Lösung von doppelt umgefälltem α₂-lignosulfonsauren Natrium wird dialysiert, bis keine schweflige Säure mehr nachweisbar ist. Dann wird durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz gefällt. Der mit Kochsalz-Lösung gewaschene Niederschlag wird in wenig Wasser gelöst und durch Eintropfen

in Alkohol umgefällt. Das Kochsalz wird durch Auswaschen mit 90-proz. Alkohol entfernt.

3.861 mg Sbst.: 7.600 mg CO_2 , 1.86 mg H_2O . — 0.2036 g Sbst.: 0.0846 g BaSO_4 . —
 0.1508 g Sbst.: 0.0189 g Na_2SO_4 . — 0.0186 g Sbst.: 5.12 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 $\text{Na}_4\text{C}_{98}\text{H}_{109}\text{O}_{41}\text{S}_4$ (2126.078). Ber. C 53.60, H 5.17, S 6.02, Na 4.32, OCH_3 14.55.
 Gef. „ 53.68, „ 5.39, „ 5.71, „ 4.06, „ 14.21.

Isolierung des α_3 -lignosulfonsauren Natriums mit lose gebundener schwefliger Säure.

Doppelt gefälltes α_3 -lignosulfonsaures Benzidin wird durch Natronlauge in Lösung gebracht und durch Ausziehen mit Äther das Benzidin abgetrennt. Darauf säuert man mit SO_2 -Lösung an und bewahrt bis zur Aufhellung der Lösung auf. Nach einer Dialyse der Lösung, bis kein freies SO_2 mehr nachweisbar ist, wird im Vakuum eingedampft und die dickflüssige Lösung unter Zugabe von alkohol. Natriumacetat-Lösung in 96-proz. Alkohol getropft. Das α_3 -lignosulfonsaure Salz flockt aus und wird mit Alkohol gewaschen.

0.043 g Sbst.: 10.4 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.146 g Sbst.: 0.0242 g Na_2SO_4 . —
 0.1000 g Sbst.: 0.0549 g BaSO_4 .
 Ber. 10 OCH_3 12.39, 6 Na 5.53, 6 S 7.66.
 Gef. „ 12.39, „ 5.76, „ 7.54.

Die Durchführung der Versuche und Veröffentlichung der Arbeit wurde durch das Entgegenkommen des Hrn. Fabrikanten Eugen Ensslin, Betriebsführer der Trickzellstoff G. m. b. H., Kehl, ermöglicht. Für Hilfe bei Durchführung der Versuche und der Analysen bin ich den HHrn. Dr. Josef Kimmig, cand. chem. Leopold Horner und Vogel zu Dank verpflichtet. Hrn. Dir. Dr. Kirmreuther, Feldmühle Stettin, danke ich für die Überlassung von Ablauge zu vergleichenden Untersuchungen.

229. Karl Freudenberg und Karl Soff: Biose aus Methyl-biosid. Synthese der 2-(β -Glucosido)-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. April 1936.)

I.

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen¹⁾, daß die Acetolyse (Abbau mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure) an der Cellulose und Cellobiose im Polarimeter verfolgt werden kann. Seither haben wir als Vorarbeit für Versuche an der Stärke und ihren Abbauprodukten das Verhalten verschiedener Acetate der Glucose- und Maltose-Reihe bei der Acetolyse untersucht. Die hier interessierenden Beobachtungen sind in der Figur 1 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß α -Pentacetyl-glucose (Kurve 1) schwach abwärts, β -Pentacetyl-glucose (2) dagegen sehr stark aufwärts rotiert. Beide treffen sich in einem Gleichgewichtszustande, in dem ungefähr 88% α - und 12% β -Acetat vorhanden sind. Die Mutarotation ist unter den hier gegebenen Bedingungen etwa nach $1/2$ Stde. beendet. Tri-

¹⁾ B. 66, 19 [1933].