

192. Hermann Friese, Viktor Högn und Hans Wille: Zur Kenntnis der Sulfitablauge (VI. Mitteil. über Lignin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1937.)

Die Darstellung der Ligninsulfonsäure aus der Sulfitablauge ist schon oft zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Insbesondere war es P. Klason¹⁾, der durch Behandeln der Ablauge mit salzsaurem β -Naphthylamin eine salzartige Ausfällung erhielt, die er als α -Ligninsulfonsäure bezeichnete, während ein durch Bleiessig niedergeschlagenes Produkt den Namen β -Ligninsulfonsäure erhielt. P. Klason²⁾, wohl der älteste Forscher in der Chemie des Lignins, nimmt bekanntlich an, daß die Ligninsulfonsäure aromatischer Natur ist und mit dem Coniferylaldehyd in engstem Zusammenhange steht. Ein klarer Beweis ist für diese Hypothese bis jetzt noch nicht geführt worden. Ch. Dorée und L. Hall³⁾ befreiten die Ligninsulfonsäure zunächst von den Hauptanteilen der Kohlehydrate, indem sie die Sulfitablauge mittels einer Pergamentmembran dialysierten und dann erst die Reaktion mit Naphthylaminsalzen vornahmen. Andere Methoden bedienen sich der Fällung bzw. Aussalzung mit Natriumchlorid⁴⁾, Calciumchlorid⁵⁾ sowie Mineralsäuren⁶⁾. K. Freudenberg⁷⁾ benutzte Chinolin als Isolierungsmittel und nahm als weitere Reinigung eine Elektrodialyse seiner Substanz vor. H. Hibbert und Mitarbeiter⁸⁾ dialysierten die Lauge zunächst in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure und fällten die Ligninsulfonsäure anschließend mit Chinolin. Sie stellten übrigens fest⁹⁾, daß die Zusammensetzung der mit den beschriebenen Reagenzien erhaltenen Niederschläge von den bei der Kochung des Holzes angewandten Bedingungen stark abhängig ist. W. Nippe¹⁰⁾ endlich, hat drei in ihrer Zusammensetzung wenig voneinander abweichende Ligninsulfonsäuren aus der Sulfitablauge isoliert.

Die Frage der Einheitlichkeit, geschweige denn der Konstitution dieser Präparate ist jedoch noch keineswegs geklärt. Eine Bestimmung der Ausbeuten ist kaum erfolgt, wie überhaupt eine Aufarbeitung der Gesamtinhalts-substanzen der Sulfitablauge nicht vorhanden ist.

Im Zusammenhange mit der nach einem anderen Verfahren dargestellten Ligninsulfonsäure aus Holz, schien es wichtig, diesem Problem näherzutreten. Der bisher übliche und kurz skizzierte Weg kam nicht in Betracht, da er nicht einmal für ein Teilgebiet zum uneingeschränkten Erfolg geführt hatte. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgende

1) B. **53**, 1864 [1920].

2) B. **55**, 448 [1922]; **67**, 302 [1934].3) Journ. Soc. chem. Ind. **43**, 257 [1924].4) K. H. Melander, Cellulosechem. II, **41**, 57 [1921].5) P. Klason, C. **1919** I, 92.6) M. Hönlig u. W. Fuchs, Monatsh. Chem. **41**, 215 [1920].7) B. **66**, 262 [1933].8) Canad. Journ. Res. **13**, 88 [1935].9) H. Hibbert u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 340 [1936].10) B. **69**, 1239 [1936].

Methode zur Trennung der einzelnen Substanzen in der Sulfitablauge als gangbar.

Die Abblauge, welche durch Zentrifugieren von geringen Mengen an Verunreinigungen befreit worden war, erlitt durch Zusatz von 2—6 Vol.-% Schwefelsäure eine kurze Nachhydrolyse auf dem Wasserbade. Die flüchtigen Säuren konnten durch Eindunsten unter vermindertem Druck entfernt werden. Nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat und Entfernen des ausgeschiedenen Calciumsulfats hinterblieb ein Trockenrückstand von durchschnittlich 12—14% berechnet auf 1 l Abblauge. Die Schwankungen sind aus der Art der zur Verwendung gekommenen Lauge erklärlich. Der Trockenrückstand wurde zunächst einer Auskochung mit Methanol unterzogen, hierbei gingen etwa 25% der Substanz in Lösung, die nach dem Verdunsten des Alkohols als hellgelbes, lockeres Pulver zurückblieben, das an der Luft schnell klebrig wurde. Die Ausbeute war nur unwesentlich von der bei der Nachhydrolyse zugesetzten Säuremenge abhängig. Anschließend erfolgte eine Extraktion mit 80-proz. Methanol, welche ein braunes, nicht hyroskopisches Salz lieferte, dessen Menge stark schwankte (15—30%). Der als unlöslich zurückgebliebene Anteil stellte ein festes, braunes Pulver dar und wurde der Ultrafiltration unterworfen. Zunächst gelangte ein Kollodiumfilter nach Bechhold und König zur Anwendung, das auf einer porösen Porzellannutsche niedergeschlagen wurde. Als nicht ultrafiltrierbarer Rückstand verblieb eine Gallerte, die mit viel Alkohol als braunes Pulver gefällt wurde und etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamt-Trockenrückstandes ausmachte. 10 g kamen weiter zur Ultrafiltration, und zwar nacheinander durch ein Cella-Filter „grob“ (Porenweite 0.5—3 μ), „mittel“ (1.0—0.1 μ), „fein“ (1 μ —50 m μ) und „feinst“ (100—20 m μ), wobei 24%, 5%, 0% und 18% der Substanz zurückblieben, während der Rest aus dem Filtrat wiedergewonnen wurde. Die Analysendaten der 4 Fraktionen zeigten innerhalb der Fehlergrenze keine Abweichungen voneinander, sie waren 2.7—2.9% Ca, 11.3—11.9% OCH₃, 52.9—53.5% C, 5.3—5.8% H, nur das Filtrat machte mit 3.5% Ca eine Ausnahme. Bei weiteren Ansätzen kam immer ein Ultrafilter „fein“ zur Anwendung, das noch eine erheblich kleinere Porenweite als das Cella-Filter „feinst“ besaß. Die Ausbeute betrug jetzt bei allen Versuchen durchschnittlich 20%. Die Bruttozusammensetzung des Präparates stimmte mit den oben angegebenen Zahlen überein. An Essigsäure nahm die Verbindung bei der Acetylierung bis zu 27% auf, doch wurde dieser Wert nur einmal erreicht. Die Auswertung nach dem Analysendurchschnitt führt zu der Formel C₅₅H₅₉O₂₆S₂Ca. Die Substanz ließ sich weder durch Umfälloperationen, noch durch Spaltungsversuche zerlegen. Ihre weitere Beschreibung soll später erfolgen, ebenso wie die Ergebnisse des Abbaus.

Die Ultrafiltration wurde in 10-proz. Lösung ausgeführt und immer, wenn auf dem Filter nur noch eine Gallerte vorhanden war, wurde wieder aufgefüllt und das Verfahren 4-mal wiederholt, dann gingen nur noch geringe Anteile in das Filtrat. Die Ultrafiltrate hatten einen von 7 auf 3.5% Ca fallenden und von 7 auf 11.8% steigenden Methoxylgehalt; sie wichen in ihren Daten von den Methanol-Auskochungen, die sämtlich ultrafiltrierbar waren, erheblich ab.

Der methanol-lösliche Anteil besaß durchschnittlich 1.2% Ca und 1—2% Methoxyl. Zwecks weiterer Bearbeitung wurde er mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert; dabei zeigte es sich, daß die Substanz überwiegend

aus methoxyl- und schwefelfreien Zuckern bestand, die als chloroform- und ätherlösliche Acetate isoliert wurden und etwa 73.6% Essigsäure besaßen. Daneben waren noch geringe Mengen einer Substanz vorhanden, die nur chloroformlöslich war, 0.9% Ca, 4.5% OCH_3 , 43% Essigsäure, 3.4% S besaß und einer anderen, nur in Wasser löslich, mit 9.6% Ca, 4.9% OCH_3 , 30% Essigsäure und 6.1% S. Diese Körper können weder als Lignin noch als Kohlehydrat-Derivate bezeichnet werden, sie widerstanden jedem Fraktionierungsversuch.

Die in 80-proz. Methanol lösliche Fraktion (4.7% Ca, 6.7% OCH_3) gelangte ebenfalls zur Acetylierung. Wenn die vorangegangene Auskochung mit Methanol vollständig gewesen war, so konnten Zucker-acetate nur in weniger als 1% Ausbeute isoliert werden. Die gesamte Substanz ließ sich in einen chloroformlöslichen und einen in diesem Medium unlöslich gebliebenen Teil zerlegen. Sie besaßen ähnliche Daten wie bei der Methanol-Auskochung beschrieben.

Als jetzt die Ultrafiltrate der Acetylierung unterworfen wurden, änderte sich das Bild wiederum. Ätherlösliche Verbindungen waren nur spurenweise entstanden, und auch der chloroformlösliche Anteil machte nur wenig mehr als 1% des Ausgangsmaterials aus. Eine Überraschung zeigte die Feststellung der aufgenommenen Essigsäure. Es ergab sich nämlich, daß nur 2% Essigsäure im Molekül nachzuweisen waren. Auch unter schärfsten Bedingungen, Kochen mit Essigsäure-anhydrid, Acetylieren der feinst gepulverten Substanz mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei 100° unter ständigem Rühren, konnte der Essigsäurewert nicht über 5% gesteigert werden. Nun wurde die Substanz in Wasser gelöst, etwa 10 Vol.-% Schwefelsäure hinzugefügt und einige Tage im Ölbad erhitzt. Dabei ließen sich deutlich die Anfänge einer Spaltung in Lignin und Zucker-Derivate verfolgen, die klar erkennbar waren, als das Präparat mit 5-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr bei 130° umgesetzt wurde. Der Lignin-Anteil fiel jetzt unlöslich an, während sich aus der sauren Lösung eine methoxylfreie Zuckersubstanz isolieren ließ. Noch ersichtlicher trat dann die Veränderung zutage, als das Präparat mit dem Sulfonierungsgemisch aus Essigsäure-anhydrid, Eisessig, Schwefelsäure in Reaktion gebracht wurde; es konnte einwandfrei bewiesen werden, daß eine Aufspaltung in ein Kohlehydrat-acetat und einen ligninsulfonsauren Anteil eingetreten war.

Wenn die Versuchsergebnisse, die im übrigen noch nicht abgeschlossen sind, kurz überblickt werden, setzen sich die Inhaltsstoffe der Sulfitablauge hauptsächlich aus drei Komponenten zusammen, nämlich einer hochmolekularen, nicht spaltbaren Ligninsulfonsäure, die vielleicht aus verschiedenen Isomeren unterschiedlicher Molekülgröße besteht und sich durch die Methode der Ultrafiltration abtrennen läßt, ferner einem Gemisch freier Zucker-Derivate, die zum größten Teil aus den Hemicellulosen stammen dürften, und endlich aus etlichen Fraktionen, die man als Lignin-Kohlehydrat-Verbindungen bezeichnen muß, und in denen das Lignin verschieden hoch sulfoniert worden ist. Durch geeignete Reagenzien werden diese Körper in ihre Komponenten gespalten. Wenn der Beweis für sämtliche Verbindungen auch noch aussteht, so scheint die Annahme doch berechtigt. Zur Übersicht sind die Daten der einzelnen Substanzen kurz zusammengestellt:

	% C	% H	% S	% Ca	% OCH ₃	% Essig- säure
Lignin-sulfonsäure[-acetat]	52.76	5.57	5.53	3.15	12.36	[27.2]
Zucker-acetat	—	—	0	0	0	73.0
Chloroformlösliches Produkt	52.1	5.5	4.3	1.1	4.4	37.0
„ „ „	51.9	5.8	3.9	0.7	4.5	43.0
Chloroformunlösliches Produkt	41.7	5.2	6.1	9.6	4.9	29.7
„ „ „	—	—	6.3	10.5	4.5	27.92
Ultrafiltrate	—	—	—	6.9	6.9	—
„ „ „	—	—	—	5.5	8.2	—
„ „ „	—	—	—	3.8	11.6	—

Wenn man von der Vorstellung einer teilweisen chemischen Verbindung des Lignins mit den übrigen Bestandteilen des verholzten Gewebes ausgeht, ist der Aufschluß mit Calciumbisulfitalauge folgendermaßen zu erklären: Der freie Ligninanteil wird sulfoniert und dabei zum mindesten kolloid in der Lauge löslich, der gebundene Ligninanteil wird ebenfalls in eine Sulfonsäure verwandelt und dabei wasserlöslich. Die Acidität der Kochsäure reicht jedoch nicht aus, um die Spaltung dieses Komplexes zu bewirken. Die sogenannten Hemicellulosen werden, soweit sie nicht an der Bindung mit dem Lignin beteiligt sind, zu kleinen Bruchstücken hydrolysiert, wofür die hohe Essigsäurezahl ihrer Acetylierungsprodukte beweisend ist.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung der Sulfitablaue.

2 l Sulfitablaue¹¹⁾ wurden durch Zentrifugieren geklärt. Zu der blanken Lösung kamen insgesamt 120 ccm konz. Schwefelsäure, anschließend fand eine 10-stdg. Erwärmung auf dem Wasserbade statt. Nach beendeter Hydrolyse wurden $\frac{2}{3}$ der Mineralsäure mit gefälltem Calciumcarbonat abgestumpft, vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck so lange bei 45° mit Wasser destilliert, bis keine sauren Anteile mehr übergingen. Der Destillationsrückstand wurde jetzt vollkommen neutralisiert und mit überschüss. Calciumcarbonat noch kurze Zeit im Ölbad gekocht. Das Filtrat schied beim Einengen kleinere Anteile von Calciumsulfat aus, die abfiltriert wurden. Als Trockenrückstand blieb ein Salzkuchen im Gewicht von 240 g zurück.

Der methanol-lösliche Anteil.

Die Auskochung des Rückstandes geschah 2-mal mit je 1 $\frac{1}{2}$ l Methanol. Die gelbgefärbte Lösung hinterließ nach dem Eindunsten ein gelbliches Produkt, das an der Luft leicht Wasser anzog. War der ursprüngliche Trockenrückstand vollkommen wasserfrei gewesen, so löste sich dieses Produkt ohne weiteres wieder in Methanol, sonst blieb ein Rückstand, der jetzt in 80-proz. Methanol löslich war und mit dieser Auskochung vereinigt wurde.

¹¹⁾ Die Abblau wurde von der Zellstoff-Fabrik Waldhof-Mannheim freundlichst zur Verfügung gestellt und gelangte, so wie sie aus dem Kocher kommt, zur Verwendung.

Der etwa 50 g betragende methanol-lösliche Anteil wurde mit 200 ccm Essigsäure-anhydrid und 250 ccm Pyridin 6 Stdn. auf dem Wasserbade acetyliert, durch eine Glasfritte gesaugt und der Rückstand mehrmals mit heißem Chloroform ausgezogen. Er wog 5 g und wurde durch Umlösen aus Methylalkohol von geringen Mengen an Verunreinigungen befreit. Er besaß 12.1% Ca, 2.3% OCH_3 und 43% Essigsäure.

Die Pyridin-Anhydrid-Lösung wurde nach dem Eindunsten mit Äther ausgekocht. Die in Äther nicht lösliche Substanz war in Chloroform glatt löslich. Sie wog 19 g, besaß 1.1% Ca, 4.4% OCH_3 , 37.1% Essigsäure, 4.3% S, 52.1% C, 5.5% H.

0.1529 g Sbst.: 0.2920 g CO_2 , 0.0751 g H_2O . — 0.1205 g Sbst.: 0.0375 g BaSO_4 (S). — 0.2037 g Sbst. verbraucht. 6.3 ccm $n/5$ -NaOH¹²⁾. — 0.2008 g Sbst.: 0.0663 g AgJ. — 0.2038 g Sbst.: 0.0076 g CaSO_4 (Ca).

Der ätherlösliche Anteil betrug etwa 48 g und hatte 72.48% Essigsäure. Er war methoxyl- und schwefelfrei.

0.2029 g Sbst. verbraucht. 12.3 ccm $n/5$ -NaOH.

Der in 80-proz. Methanol lösliche Anteil.

Die Auskochung mit 80-proz. Methanol geschah mit insgesamt 2 l Lösungsmittel. Ausb. 36 g. Hierzu kamen noch 12 g, die sich zuerst bei der Extraktion mit reinem Methanol gelöst hatten, beim zweiten Lösungsversuch aber zurückgeblieben waren; sie besaßen 5.7% Ca, 8.8% OCH_3 und 13.2% Essigsäure.

0.2022 g Sbst.: 0.0390 g CaSO_4 . — 0.2024 g Sbst.: 0.1318 g AgJ. — 0.2019 g Sbst. verbraucht. 2.2 ccm $n/5$ -NaOH.

Die 36 g wurden 2-mal je 6 Stdn. mit je 380 ccm eines Gemisches von 320 ccm Essigsäure-anhydrid und 440 ccm Pyridin auf dem Wasserbade acetyliert, durch eine Glasfritte gesaugt und der Rückstand heiß mit Chloroform gewaschen. Als unlöslich blieben 12.2 g zurück, die 9.6% Ca, 4.9% OCH_3 , 29.7% Essigsäure, 6.1% S, 41.7% C und 5.2% H besaßen.

0.1490 g Sbst.: 0.0485 g CaSO_4 (Ca). — 0.2033 g Sbst.: 0.0757 g AgJ. — 0.2020 g Sbst. verbraucht. 5.0 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.1241 g Sbst.: 0.0551 g BaSO_4 (S). — 0.1531 g Sbst.: 0.2341 g CO_2 , 0.0708 g H_2O .

Die Pyridin-Anhydrid-Lösung und die Waschchloroform-Lösung wurden eingedunstet und anschließend mit Äther ausgekocht. Die Ätherlösung hinterließ 12.5 g mit 64.8% Essigsäure. Schwefel und Methoxyl waren nicht vorhanden.

0.2809 g Sbst. verbraucht. 15.6 ccm $n/5$ -NaOH.

Der Rest war bis auf 4 g chloroformlöslich und wog 16.5 g. Er besaß 0.7% Ca, 4.5% OCH_3 , 43.4% Essigsäure, 3.4% S, 51.9% C und 5.8% H.

0.2013 g Sbst.: 0.0045 g CaSO_4 (Ca). — 0.2052 g Sbst.: 0.0691 g AgJ. — 0.2045 g Sbst. verbraucht. 7.4 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.1207 g Sbst.: 0.0296 g BaSO_4 (S). — 0.1506 g Sbst.: 0.2866 g CO_2 , 0.0785 g H_2O .

¹²⁾ Die Acetylbestimmungen wurden nach der Methode von K. Freudenberg ausgeführt.

Der in 80-proz. Methanol unlösliche Anteil.

Die noch verbleibende Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und noch einmal mit 4 l Methanol gefällt. Es entstand so ein hellbrauner Niederschlag, der sofort abgesaugt wurde. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten noch einige g Substanz, die dieselben Analysendaten zeigten wie das gefällte Produkt. Ausb. insgesamt 138 g (5.2% Ca, 9.8% OCH_3).

Zur Ultrafiltration wurden 50 g des Materials in Wasser gelöst, so daß eine 5-proz. Lösung entstand, und dann unter ständigem Rühren und Saugen an der Pumpe durch eine Kollodium-Membran filtriert, die nach der Vorschrift von Bechhold und König auf einer porösen Porzellannutsche niedergeschlagen worden war. Die nach mehrmaliger Zugabe von Wasser auf der Membran verbliebene Gallerte wurde mit viel Alkohol gefällt. Das so entstandene braune Pulver (38 g) besaß 3.2% Ca und 10.68% Methoxyl.

10 g dieser Substanz wurden in 200 ccm Wasser gelöst und durch Cella-Filter verschiedener Porenweite, wie im allgemeinen Teil beschrieben, ultrafiltriert.

Auf dem Filter „grob“ blieben 2.4 g von 2.7% Ca und 11.9% OCH_3 .
0.1724 g Sbst.: 0.0156 g CaSO_4 . — 0.2019 g Sbst.: 0.1815 g AgJ.

Der Rückstand des Filters „mittel“ wog 0.5 g und hatte 2.8% Ca sowie 11.2% OCH_3 .

0.0743 g Sbst.: 0.0071 g CaSO_4 . — 0.1470 g Sbst.: 0.1248 g AgJ.

Der Rückstand des Filters „fein“ betrug 1.8 g und hatte 2.9% Ca und 11.8% OCH_3 .

0.2414 g Sbst.: 0.0237 g CaSO_4 . — 0.2033 g Sbst.: 0.1818 g AgJ.

Das eingedunstete Filtrat wog 5.1 g, besaß 3.5% Ca und 11.01% OCH_3 .
0.2508 g Sbst.: 0.0308 g CaSO_4 . — 0.2009 g Sbst.: 0.1674 g AgJ.

Der Rückstand des ursprünglichen Ultrafiltrats betrug 11.7 g und hatte 7.7% Ca, 9.1% OCH_3 . An Essigsäure nahm er bis zu 18.8% auf, doch scheint dieser Wert nicht endgültig.

0.4026 g Sbst.: 0.1059 g CaSO_4 . — 0.2028 g Sbst.: 0.1404 g AgJ. — 0.2012 g Sbst. verbraucht. 3.15 ccm $n/5$ -NaOH.

2. Aufarbeitung der Sulfitablauge.

2 l einer Sulfitablauge, die aus einer anderen Kochung stammte, wurden mit 50 ccm Schwefelsäure einer 4-stdg. Nachhydrolyse auf dem Wasserbade unterworfen und, wie im ersten Versuch beschrieben, aufgearbeitet. Der Trockenrückstand wog 278 g. Er wurde vollkommen wasserfrei mit Methanol extrahiert. Der Lösungsrückstand war auch beim zweiten Male klar in Methanol löslich. Er wog 70.6 g und hatte 1.3% Ca. Die Acetylierung ergab einen unlöslichen Anteil von 6.5 g mit 10.75% Ca, 3.4% OCH_3 , 42.5% Essigsäure und 5.77% S.

0.1513 g Sbst.: 0.0553 g CaSO_4 (Ca). — 0.1514 g Sbst.: 0.0422 g AgJ. — 0.1522 g verbraucht. 5.4 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.1627 g Sbst.: 0.0684 g BaSO_4 (S).

Der in Chloroform lösliche, aber in Äther unlösliche Anteil betrug 10.5 g und hatte 1.0% Ca, 4.8% OCH_3 und 34.2% Essigsäure, entspr. dem ersten Ansatz.

An ätherlöslichen Substanzen, die methoxyl- und schwefelfrei waren, konnten 107 g mit etwa 73% Essigsäure isoliert werden.

0.1613 g Sbst. verbraucht. 10.0 ccm $n/5$ -NaOH.

Bei der Auskochung mit 80-proz. Methanol konnten 44.2 g einer braunen festen Masse gewonnen werden, die mit einem Gemisch von 300 ccm Pyridin und 200 ccm Essigsäure-anhydrid bei 45° acetyliert wurde. An ätherlöslichen Zucker-acetaten waren nur 0.4 g entstanden. Der restliche Anteil, welcher der Ultrafiltration durch eine Kollodium-Membran unterworfen wurde, wobei nur ein geringer Anteil (1.5 g, 2.9% Ca), der sich als hochmolekulare Ligninsulfonsäure erwies, zurückblieb, kam noch einmal unter schärferen Bedingungen zur Acetylierung, da die Essigsäure-Aufnahme nur sehr unvollkommen gewesen war.

20 g der feingepulverten Substanz wurden mit 200 ccm Pyridin und 150 ccm Essigsäure-anhydrid 7 Stdn. unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade erhitzt, durch eine Glasfritte gesaugt und der Rückstand gut mit heißem Chloroform gewaschen. Er wog 21.2 g und stimmte in seinen Daten ebenso wie der anschließend isolierte chloroformlösliche Anteil (4.5 g) gut mit den aus dem ersten Versuch beschriebenen Präparaten überein, so daß auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden kann.

Der von beiden Auskochungen nicht gelöste Anteil (163 g) gelangte nach dem Aufnehmen in 1650 ccm Wasser zur Ultrafiltration durch ein Ultrafilter „fein“. Nach 3-maliger Zugabe von neuem Lösungsmittel war die Filtration beendet.

1. Ultrafiltrat: 70.5 g 6.93% Ca, 6.97% OCH_3 .
2. Ultrafiltrat: 17.7 g 5.5% Ca, 8.24% OCH_3 .
3. Ultrafiltrat: 17 g 5.38% Ca, 9.74% OCH_3 .
4. Ultrafiltrat: 3.6 g 3.81% Ca, 11.6% OCH_3 .

Als nicht ultrafiltrierbar erwiesen sich 53.2 g. Nach dem Fällen mit Alkohol fiel die Substanz als festes braunes Pulver an. Die Analysendaten sind: 52.76% C, 5.57% H, 3.15% Ca, 5.53% S, 12.36% OCH_3 .

0.2350 g Sbst.: 0.4552 g CO_2 , 0.1201 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 0.0163 g CaSO_4 . — 0.1846 g Sbst.: 0.0744 g BaSO_4 (S). — 0.1536 g Sbst.: 0.1437 g AgJ.

5 g der feingepulverten Substanz ergaben beim Acetylieren mit 55 ccm Pyridin und 40 ccm Anhydrid bei 90° einen Essigsäurewert von 27.23%, der jedoch nur einmal erreicht wurde. Äther- und chloroformlösliche Produkte waren nicht zu isolieren.

0.1542 g Sbst. verbraucht. 3.9 ccm $n/5$ -NaOH.

Acetylierungs- und Spaltungsversuche der Ultrafiltrate.

40 g der feingepulverten Substanz aus dem ersten Ultrafiltrat wurden mit 350 ccm Pyridin und 320 ccm Essigsäure-anhydrid unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade acetyliert. Ätherlösliche Produkte entstanden hierbei nicht, und auch durch Auskochen mit Chloroform ließen sich nicht mehr als 0.46 g (25.74% Essigsäure) in Lösung bringen. Bei der Acetylbestimmung zeigte es sich, daß das Präparat nur 2.1% Essigsäure aufgenommen hatte.

5 g wurden anschließend 5 Stdn. mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid im Ölbad gekocht. Die Essigsäure-Aufnahme betrug jetzt knapp 5%.

Ein nochmaliger Acetylierungsversuch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid lieferte kein anderes Ergebnis.

20 g der Substanz wurden nun in 200 ccm 5-proz. Schwefelsäure gelöst, vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abfiltriert und $\frac{2}{3}$ dieser Lösung 8 Stdn. im Ölbad gekocht, anschließend nach Zugabe von 10 ccm Schwefelsäure noch 16 Stdn. in der gleichen Weise behandelt und dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, abgesaugt, im Vak. eingedunstet und der Rückstand mit Methanol extrahiert, welches nach dem Verdunsten 3.3 g einer durch etwas Bariumacetat verunreinigten Substanz zurückließ, die weder Methoxyl noch Schwefel besaß und sich in ein ätherlösliches Acetat überführen ließ. Der Rückstand besaß 15.5% Ba und 9.6% OCH_3 .

0.2016 g Sbst.: 0.0508 g BaSO_4 . — 0.1945 g Sbst.: 0.1416 g AgJ.

Das restliche Drittel der Lösung in 5-proz. Schwefelsäure wurde 8 Stdn. im Schießofen bei 130° gehalten, von der ausgeschiedenen Gallerte abgesaugt und gut mit heißem Wasser gewaschen. Der dunkelbraune Rückstand hatte ein Gewicht von 3.9 g und besaß 54.78% C, 5.5% H, 3.17% S, 8.78% OCH_3 (Asche 1.3%).

0.1619 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0799 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 0.0458 g BaSO_4 . — 0.1504 g Sbst.: 0.0999 g AgJ.

Das saure, fast farblose Filtrat lieferte nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat und Eindunsten 1.20 g Substanz, die methoxyl- und schwefelfrei war, Fehlingsche Lösung sehr stark reduzierte und nach dem Acetylieren von Äther aufgenommen wurde.

20 g des Ultrafiltrates 1 wurde nach dem Lösen in Wasser mit der ber. Menge Schwefelsäure vom Calcium befreit, die Lösung eingedunstet, zuletzt unter Zugabe von Methylalkohol und der verbliebene Sirup mit einem Gemisch von 110 ccm Essigsäureanhydrid, 30 ccm Eisessig, 14 ccm Schwefelsäure versetzt, wobei Lösung eintrat, 16 Stdn. bei 40° und 2 Stdn. bei 60° stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde in ein Gemisch von 500 ccm Wasser und Chloroform unter Rühren eingetragen und der wäßrige Anteil sofort mit insgesamt 1 l Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Eindunsten im Vak. 4.4 g eines hellgelben Sirups, der bis auf 0.15 g in Äther löslich war; er besaß 70.03% Essigsäure und war methoxyl- und schwefelfrei.

0.2492 g Sbst. verbraucht. 14.95 ccm $n/5$ -NaOH.

Die saure, wäßrige Lösung gab nach dem Abdunsten mit Wasser, Neutralisieren mit Bariumcarbonat, Auskochen mit Methanol, an den 0.8 g abgegeben wurden, 20.7 g Substanz mit 31.68% Ba; sie war also stark mit sulfocessigsaurem Barium verunreinigt. Bei nochmaligem Lösen in Wasser und Umfällen mit Methanol konnten schließlich etwa 14 g einer einigermaßen sauberen Substanz mit 19.7% Ba und 7.8% OCH_3 isoliert werden.

0.1660 g Sbst.: 0.0558 g BaSO_4 . — 0.2047 g Sbst.: 0.1235 g AgJ.