

unlöslicher Niederschlag aus<sup>3)</sup>. Es zeigte sich nun, daß bei  $p_H$  4, wo die Inaktivierung des Neurotoxins sehr schnell verläuft, die Bildung des Unlöslichen nur langsam und in geringem Maße erfolgt, während bei  $p_H$  5.2 sich der Niederschlag viel schneller und in bedeutend größerer Menge bildet. Bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte war also besonderes Augenmerk auf die leicht löslichen Anteile zu richten, weil von ihnen eher ein Zusammenhang mit der prosthetischen Gruppe des Giftes angenommen werden konnte. Das in Wasser leicht lösliche Spaltungsprodukt erwies sich als niedrig-molekular: es passierte, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, dichte Kolloidium- und Cellophanmembranen bei der Ultrafiltration leicht. Nach weiterer Reinigung gelang es, ein schön krystallisiertes Natriumsalz der Formel  $C_7H_{14}O_{11}N_2(SO_3Na)(COONa)^4$ , vielleicht auch  $C_{14}H_{30}O_{22}N_5(SO_3Na)_2(COONa)_2$  zu gewinnen. Der Schwefel dieses Stoffes ist nach der sauren Verseifung als  $SO_2$  bestimmbar. Außerdem entsteht dabei eine flüchtige Verbindung, die Jod in saurer Lösung reduziert. Die schwefelhaltige saure Gruppe ( $SO_3H$  oder  $SO_2H$ ) kann nicht an Schwefel gebunden sein. Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt des Stoffes, der im Zusammenhang mit dem hohen Sauerstoffgehalt des Neurotoxins selbst stehen dürfte. Wahrscheinlich ist ein Teil des Sauerstoffs (und Wasserstoffs) als Krystallwasser gebunden, da für die Analyse nur im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde<sup>5)</sup>. Bemerkenswert ist, daß der Stoff keinen aus dem Neurotoxin herrührenden Schwefel enthält. Die Bildung dieses Spaltungsproduktes bei der Inaktivierung des Giftes macht es wahrscheinlich, daß es aus der aktiven Gruppe abgesprengt wird. Seine Formel deutet eher auf eine Verwandtschaft zu den Kohlehydraten als zu den Eiweiß-Stoffen. Über weitere Untersuchungen wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft<sup>6)</sup> und der Firma C. F. Boehringer u. Söhne, Mannheim-Waldhof, zu großem Dank verpflichtet.

### 213. Hermann Friese: Über die Reaktion von Schwefelsäure mit ungesättigten Verbindungen (X. Mitteil. über Lignin).

(Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.)

(Eingegangen am 25. Mai 1938.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, an die ungesättigte Bindung des Cyclohexens Schwefelsäure so anzulagern, daß die *o*-Cyclohexanol-sulfonsäure entsteht. Phenol-derivate werden hingegen kernsulfuriert, und Verbindungen wie Vanillin, Piperonal und Furfurol<sup>2)</sup> geben schwefelfreie Kondensationsprodukte. Da Lignin nun bei gleicher Reaktionsweise in eine wasserlösliche Sulfonsäure verwandelt und aus dem Holzverband abgespalten wird, war es zunächst von Interesse, auch andere definierte organische Substanzen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

<sup>3)</sup> Micheel, Dietrich u. Bischoff, Ztschr. physiol. Chem. **249**, 157 [1937].

<sup>4)</sup> Der Schwefel könnte vielleicht auch als  $SO_2H$ -Rest vorliegen.

<sup>5)</sup> Beim Trocknen im Hochvakuum ( $63^\circ$ ) wird 1  $H_2O$  abgegeben.

<sup>6)</sup> z. Tl. dem Roche-Fonds.

<sup>1)</sup> H. Friese, B. **64**, 2103 [1931].

<sup>2)</sup> H. Friese, B. **64**, 2109 [1931].

Als nun Allylalkohol in Essigsäureanhydrid-Eisessig Lösung mit Schwefelsäure umgesetzt wurde, zeigte es sich, daß hier ebenfalls Reaktion unter Bildung einer Oxysulfonsäure, nämlich der Propandiol-sulfonsäure eintritt, wobei die Sulfonsäuregruppe wahrscheinlich an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom gegangen ist. Die Propandiol-(1.2)-sulfonsäure-(3) ist bisher nur durch Oxydation von  $\alpha$ -Thioglycerin mit verd. Salpetersäure<sup>3)</sup> erhalten worden, so daß die neue Darstellungsart viel einfacher ist.

Von ungesättigten Kohlenwasserstoffen kam das Trimethyläthylen zur Anwendung, und auch hier zeigte sich der gleiche Erfolg, es entstand in fast quantitativer Ausbeute die dazugehörige Oxysulfonsäure, wahrscheinlich die 2.3-Dimethyl-propanol-(2)-sulfonsäure-(3).

Nun ist bekanntlich R. S. Hilpert<sup>4)</sup> der Ansicht, daß das Lignin ein Reaktionsprodukt empfindlicher Kohlehydrate ist, und schon früher hat W. Fuchs<sup>5)</sup> behauptet, daß bei der Hydrolyse von Fichtenholz mit Schwefelsäure eine erhebliche Steigerung der Ausbeute an Kohlehydraten erzielt wird, wenn das Ausgangsmaterial vorher mit Benzopersäure umgesetzt worden ist. W. Fuchs nimmt an, daß im Ligninmolekül ungesättigte Zucker vorhanden sind, die unter der Einwirkung von Säuren verharzen. Lagert man aber vorher an die ungesättigte Bindung mittels des oben erwähnten Reagens Sauerstoff an, so wird bei nachfolgender Reaktion mit Säuren lediglich der Oxydring geöffnet, und zwar unter Wasseranlagerung und Entstehung zweier Hydroxylgruppen. B. Helferich<sup>6)</sup> synthetisierte im Verlauf seiner Forschungen in der Zuckerchemie ein in 5.6-Stellung ungesättigtes Glucose-derivat, dem er den Namen Glucoseen gab. Diese Verbindung gibt mit verschiedenen Reagenzien die gleichen Farbreaktionen wie die verholzte Faser und ist gegen Säure stark empfindlich. B. Helferich glaubt daher, daß das Lignin eine ähnliche Struktur haben könne.

Das am leichtesten zugängliche ungesättigte Zuckerderivat, das Glucaltriacetat, das in guter Ausbeute aus Acetobrom-glucose durch Behandeln mit Zinkstaub und 50-proz. Essigsäure<sup>7)</sup> gewonnen werden kann, lieferte mit Schwefelsäure in Essigsäure-anhydrid ebenfalls in sehr guter Ausbeute das Bariumsalz einer Tetraoxy-sulfonsäure, das eine ausgesprochen orangefarbene Farbe besitzt, gut krystallisiert und in Wasser leicht löslich ist. (Eine kleine Menge Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen, da die Bildung der Sulfossigsäure, welche als Nebenprodukt entsteht, einen Teil der Schwefelsäure in Anspruch nimmt.) Die freie Säure, welche durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und vorsichtiges Eindunsten des Filtrates unter vermindertem Druck darzustellen ist, fällt als Sirup an, der sehr leicht verharzt und dann unlöslich wird; es genügt schon ein unvorsichtiges Konzentrieren der wäßrigen Lösung, um ein unlösliches Präparat zu erhalten, während das Bariumsalz vollkommen unempfindlich ist. Diese Tatsache und das außerordentlich starke Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung lassen den Schluß zu, daß die Sulfonsäuregruppe in 2-Stellung addiert ist, und in 1-Stellung die ursprüngliche Anordnung der Glucosekonfiguration wiederhergestellt worden ist.

Diese Ergebnisse, insbesondere die Darstellung einer Zuckersulfonsäure, im Hinblick auf das Lignin betrachtet, sprechen jedenfalls nicht für eine

<sup>3)</sup> A. Carius, A. **124**, 226 [1862].

<sup>4)</sup> Cellulosechem. **17**, 25 [1936].

<sup>5)</sup> B. **60**, 776 [1927].

<sup>6)</sup> B. **61**, 1828 [1928].

<sup>7)</sup> E. Fischer, B. **47**, 199 [1914].

aromatische Struktur des Naturstoffes, und auch die in der nächsten Mitteilung beschriebene Umsetzung von Holz mit Amidosulfonsäure läßt diesen Schluß nicht zu.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung einer Propandiol-sulfonsäure.

29 g Allylalkohol ( $\frac{1}{2}$  Mol) wurden mit 150 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 ccm Eisessig versetzt. Dann wurden unter fortwährender Eiskühlung 30 ccm Schwefelsäure langsam tropfenweise hinzugegeben. Nach Beendigung der Säurezugabe wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade bei 60° bis 70° gehalten, wobei die gelbe Farbe der Lösung zusehends dunkler wurde. Anschließend wurde der größte Teil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 150 ccm Wasser versetzt und so lange im Vak. mit Wasser destilliert, bis keine sauren Anteile mehr übergingen. Der zurückbleibende Sirup wurde wieder in 250 ccm Wasser gelöst, zuerst in der Kälte mit Bariumcarbonat neutralisiert und schließlich im Ölbad zwecks vollkommener Neutralisation gekocht, abgesaugt und im Vak. eingedunstet, wobei sich geringe Mengen sulfoessigsäuren Bariums abschieden. Der Rückstand wurde noch einmal in Wasser aufgenommen, mit Tierkohle geklärt und eingedunstet. Es blieben weiße Krystalle in einer Ausbeute von 100 g, welche die Analysendaten des propandiolsulfonsäuren Bariums zeigten.

0.0321 g Sbst. : 0.0186 g CO<sub>2</sub>, 0.0099 g H<sub>2</sub>O. — 0.1802 g Sbst. : 0.1904 g BaSO<sub>4</sub> (S).  
— 0.1473 g Sbst. : 0.0772 g BaSO<sub>4</sub> (Ba).

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Ba. Ber. C 16.09, H 3.15, S 14.32, Ba 30.70.

Gef. „ 15.82, „ 3.48, „ 14.51, „ 30.84.

Um den Sulfonsäurerest u. U. abzuspalten, wurden 15 g des Bariumsalzes in 75 ccm Wasser gelöst, mit 75 ccm verd. Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung 6 Stdn. bei 140° im Ölbad gekocht, dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, abgesaugt und eingedunstet. Das Bariumsalz der Oxysulfonsäure wurde fast quantitativ wiedergewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden 15 g des Bariumsalzes in 105 ccm Wasser gelöst, 12 g festes Bariumhydroxyd hinzugegeben, 6 Stdn. im Ölbad gekocht, bis zur Neutralisation Kohlensäure eingeleitet, abgesaugt und eingedunstet. Auch hier wurde das Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

#### Darstellung einer Dimethylpropanol-sulfonsäure.

35 g Trimethyläthylen wurden in einem Gemisch von 150 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 ccm Eisessig gelöst und unter ständiger Rührung und Kühlung 24 ccm Schwefelsäure tropfenweise hinzugegeben. Da die Wärmeentwicklung außerordentlich stark war, mußte mit Kältemischung gearbeitet werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde am Rückflußkühler langsam auf 50° erwärmt und dann noch 3 Stdn. bei 55—60° gehalten, in 500 ccm Wasser gegossen und im Vak. unter mehrmaliger Zugabe von Wasser so lange eingedunstet, bis keine Essigsäure mehr übergang. Da die Lösung außerordentlich stark schäumte, mußte ständig Alkohol hinzugegeben werden. Nach dem Auffüllen auf 300 ccm wurde mit überschüss. Bariumcarbonat versetzt und zwecks endgültiger Neutralisation im Ölbad gekocht, dann heiß abgesaugt, mit etwas Tierkohle geklärt und im Vak. eingedunstet. Der Rückstand wurde noch einmal in 500 ccm Wasser gelöst, wobei ein geringer Anteil zurückblieb, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und wieder

eingedunstet. Der Rückstand stellte ein bräunlich gefärbtes Bariumsalz dar, welches durch kein Entfärbungsmittel aufgehellt werden konnte. Die Analysendaten zeigen unzweifelhaft das Bariumsalz der geforderten Oxy-sulfonsäure an.

0.1670 g Sbst.: 0.1543 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.0348 g Sbst.: 0.0339 g BaSO<sub>4</sub> (S).  
— 0.1549 g Sbst.: 0.0781 g BaSO<sub>4</sub> (Ba).

(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Ba. Ber. C 15.43, H 4.70, S 13.60, Ba 29.12.

Gef. „ 15.20, „ 4.60, „ 14.11, „ 29.67.

#### Addition von Schwefelsäure an Glucal-triacetat.

In ein Gemisch von 110 ccm Essigsäure-anhydrid, 30 ccm Eisessig und 10 ccm Schwefelsäure wurden unter guter Kühlung 24 g Glucal-triacetat eingetragen. Das Gemisch färbte sich dabei gelb an, das Triacetat ging vollkommen in Lösung. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei 44° war keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen, es wurde deshalb in 300 ccm Eiswasser gegossen und sofort 2-mal mit je 400 ccm Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Trocknen und Eindunsten 3.9 g einer krystallinen Substanz, welche 64.9% Essigsäure besaß und sich als Ausgangsmaterial erwies.

Die saure wäßrige Lösung wurde mit  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert und so lange unter vermindertem Druck und mehrmaliger Zugabe von Wasser konzentriert, bis keine Essigsäure im Rückstand mehr nachzuweisen war. Dann wurde vollends mit Bariumcarbonat neutralisiert, zuletzt im Ölbad gekocht, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und die etwa 500 ccm betragende gelbe Lösung im Vak. eingedunstet, wobei zunächst einige Gramm sulfoessigsäures Barium ausfielen. Der tiefgelb gefärbte Rückstand enthielt 27% Barium, er war also noch mit sulfoessigsäurem Barium verunreinigt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen in der Hitze mit Methanol konnte dieses unerwünschte Nebenprodukt abgetrennt werden. Insgesamt wurden an gereinigtem Material 19 g erhalten. Das Bariumsalz dieser Glucose-sulfonsäure stellt ein orangegelbes krystallines Salz dar, welches die geforderten Analysenwerte zeigt. Die OH-Gruppen sind entweder bei dem Prozeß nicht verestert oder die Acetylgruppen bei dem langwierigen Abdunsten mit Wasser wieder verseift worden. Bei manchen Präparaten war ein Essigsäuregehalt von etwa 4% festzustellen. Bei einigen Präparaten erscheinen der Barium- und Schwefelwert durch anhaftendes sulfoessigsäures Barium etwas zu hoch.

0.1443 g Sbst.: 0.1203 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1301 g Sbst.: 0.1023 g BaSO<sub>4</sub> (S).  
— 0.1385 g Sbst.: 0.0531 g BaSO<sub>4</sub> (Ba).

(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>S)<sub>2</sub>Ba. Ber. C 23.09, H 3.56, S 10.82, Ba 22.03.

Gef. „ 22.73, „ 3.75, „ 10.81, „ 22.56.

Zwecks Darstellung der freien Sulfonsäure wurde das Bariumsalz in der 5-fachen Menge Wasser gelöst, mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, vom Bariumsulfat abzentrifugiert und die wäßrige Lösung unter größter Vorsicht im Vak. eingedunstet. Es blieb ein gelb gefärbter Sirup, der bei längerem Stehenlassen nicht krystallisierte und beim Erwärmen verharzte. Er besaß ein außerordentlich starkes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Alle Versuche, die Sulfonsäuregruppe abzuspalten, waren vergeblich.

0.1722 g Sbst.: 0.1832 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.0349 g Sbst.: 0.0348 g BaSO<sub>4</sub> (S).  
C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 29.48, H 4.95, S 13.13. Gef. C 29.01, H 5.16, S 13.70.