

214. Hermann Friese und Horst Ademeit: Über die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Kiefernholz (XI. Mitteil. über Lignin).

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

(Eingegangen am 25. Mai 1938.)

Dem unbefangenen Beobachter der Chemie des Lignins kann es erscheinen, als ob mit der wachsenden Anzahl der Veröffentlichungen über diesen Naturstoff die Meinungen über seine Konstitution immer mehr auseinandergehen, und daß hier das Mosaik der Teilergebnisse nicht, wie es bei anderen Körpern der Fall ist, schließlich das Gesamtbild entstehen läßt. Wir können heute weder über die Art der Bindungen des Lignins mit den übrigen Holzkomponenten definitive Aussagen machen, noch ist es möglich, die aliphatische oder aromatische Struktur genau festzulegen, denn die letzten Arbeiten von H. Hibbert¹⁾ lassen die von K. Freudenberg angenommene Piperonylkomponente im Lignin fraglich erscheinen²⁾.

In eigenen Arbeiten wurde bekanntlich die Sulf-acetolyse des Holzes ausgeführt, durch die es zum ersten Male gelang, Holz auf verhältnismäßig milde Art und Weise in lösliche Produkte überzuführen, während andere Autoren³⁾ unter den Bedingungen der reinen Acetylierung keine oder nur geringe Aufteilung oder Löslichkeit erzielten.

Es machte sich nun bei dieser Reaktion die Bildung der Sulfoessigsäure, welche als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht, störend bemerkbar, da diese Säure schwer von der Ligninsulfonsäure abzutrennen ist. Um diesen Nachteil auszuschalten, wurde jetzt versucht, die Schwefelsäure durch die von P. Baumgarten⁴⁾ in letzter Zeit leicht zugänglich gemachte Amidosulfonsäure zu ersetzen. Von dieser Substanz ist bekannt, daß sie auf aromatische Körper wie Phenole sulfurierend einwirkt. So erhielt K. A. Hofmann⁵⁾ aus Phenol und Amidosulfonsäure das phenolsulfonsaure Ammonium. A. Quilico⁶⁾ dehnte dieses Verfahren auf 2-wertige Phenole und Phenoläther aus, die gleichfalls die zugehörigen Sulfonsäuren liefern. Der Eintritt der Sulfonsäuregruppe erfolgt in *o*-Stellung.

Es war nun zunächst zu klären, wie sich diese Säure im Essigsäure-anhydrid-Eisessig Gemisch verhielt; das Ergebnis war eigentlich für den weiteren Einsatz nicht sehr ermutigend, denn es trat ebenfalls Bildung von saurem sulfoessigsäuren Ammonium ein. Der Reaktionsverlauf ist so zu denken, daß aus einem Mol. Essigsäure-anhydrid und einem Mol. Amidosulfonsäure zunächst der Ester der Amidosulfonsäure und freie Essigsäure entstehen. Der Ester lagert sich beim Erwärmen zur Sulfamido-essigsäure um. Durch Einlagerung von einem Mol. H₂O bildet sich analog der Darstellung eines Ammoniumsalzes aus dem Amid das primäre sulfoessigsäure Ammonium. In der Siedehitze geht die Entstehung dieses Salzes schnell und fast quantitativ vonstatten, während bei Temperaturen bis zu 50° der Reaktionsablauf außerordentlich langsam vor sich geht und weit hinter dem der Bildung von Sulfoessigsäure aus Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid zurückbleibt. Deshalb

¹⁾ M. Hunter, G. Wright u. H. Hibbert, B. **71**, 734 [1938].

²⁾ z. B. K. Freudenberg u. Mitarbb., B. **62**, 1554 [1929].

³⁾ W. Fuchs, B. **61**, 948 [1928]; H. Suida, B. **61**, 1599 [1928]; O. Horn, B. **61**, 2542 [1928].

⁴⁾ B. **69**, 1929 [1936].

⁵⁾ K. A. Hofmann u. E. Biesalski, B. **45**, 1394 [1912].

⁶⁾ C. **1928** I, 1395, 1649.

kam die im Gegensatz zur Schwefelsäure in Essigsäure-anhydrid nur schwer lösliche Säure trotzdem zur Einwirkung auf Holz.

Außerdem war noch zu prüfen, wie die Amidosulfonsäure auf Cellulose einwirkt. Wie nicht anders zu erwarten war, trat je nach angewandter Konzentration und Temperatur vollständige Lösung und Abbau der Baumwoll-Linters zu niedrigen Zuckeracetaten ein, jedoch konnten auch lösliche Produkte erhalten werden, die noch hochmolekular waren und einen Essigsäuregehalt von etwa 13% hatten. Man kann durch die Wahl geeigneter Bedingungen auf diesem Wege aus der Cellulose verschieden hoch acetylierte Produkte darstellen.

Als nun Kiefernholzmehl bei einer Temperatur von etwa 50° mit dem Amidosulfonsäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch umgesetzt wurde, trat ebenfalls Reaktion ein, die jedoch bedeutend schwächer war als bei der Verwendung von Schwefelsäure. Es wurden nur schwache Erwärmung und Farbvertiefung des Holzes nach Gelb hin beobachtet. Ein quantitatives Inlösungsgehen des Ausgangsmaterials war selbst bei längerem Erwärmen nicht zu beobachten. Die Aufarbeitung geschah wie üblich; vom stark gequollenen Rückstand wurde abgesaugt und gut mit Eisessig und Wasser gewaschen. Aus der sauren Reaktionslösung wurden durch Eingießen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform insgesamt etwa 36 g Zuckeracetate gewonnen, daneben konnte Ammoniumacetat nachgewiesen werden. Beim Ultrafiltrieren der wäßrigen Lösung blieb eine braune Substanz zurück, die unzweifelhaft nach ihren Analysendaten als eine Lignin-Kohlehydratverbindung bezeichnet werden muß. Sie hatte 52.1% C, 4.9% H und 7.0% Methoxyl, bei Abwesenheit von Schwefel und Stickstoff. Das Ultrafiltrat enthielt keine nennenswerten, aus der Holzsubstanz stammenden Anteile, hier fand sich die bei dem Reaktionsprozeß gebildete Sulfoessigsäure quantitativ wieder. Der noch gut mit warmem Wasser gewaschene unlösliche Rückstand wurde nun erschöpfend auf dem siedenden Wasserbade mit Wasser ausgezogen und dabei ein löslicher Anteil isoliert, der insgesamt etwa 28% der angewandten Holzsubstanz ausmachte, 52.6% C, 5.43% H und 12.72% OCH₃ besaß, frei von Schwefel und Stickstoff war und einige Prozente Essigsäure aufgenommen hatte. Diese Substanz stellt ein dunkelbraunes Pulver dar und steht in ihren Analysendaten zwischen dem Lignin und den Polysacchariden. Es war außerordentlich schwer, nach vollständigem Trocknen wieder eine quantitative Löslichkeit in Wasser zu erzielen.

Der auch in heißem Wasser unlöslich zurückgebliebene Anteil machte nach Abzug des Essigsäurewertes von 33.7% ungefähr 42% des angewandten Kiefernholzes aus und besaß 49.35% C, 6.07% H. Methoxyl ließ sich bei der gewöhnlichen Zeisel-Bestimmung nicht nachweisen, erst nach erfolgter Spaltung des Produktes konnten geringe Mengen bestimmt werden. Schwefel und Stickstoff waren nicht vorhanden. Die Verseifung mit Natriummethylat lieferte eine Substanz, welche die gleichen Analysendaten, wie für Cellulose gefordert, besaß.

Die Hydrolyse dieser Substanz wurde einmal mit 66-proz. Schwefelsäure ausgeführt, wobei sich ergab, daß sie zu über 90% aus Kohlehydraten bestand, während der restliche Anteil mit 53.6% C, 5.5% H und 4.5% OCH₃ nicht dem gewöhnlichen Lignin entsprach. Die Spaltung aus dem Wege der Sulf-acetolyse lieferte eigentlich ein überraschendes Ergebnis. Nur etwa die Hälfte des angewandten Materials wurde abgebaut und als Zuckeracetat

isoliert, während der Rest unangegriffen zurückblieb. Daneben konnte noch eine geringe Menge eines methoxylhaltigen Bariumsalses gewonnen werden; der Kohlehydratkomplex des Holzes scheint im Laufe der Reaktion kondensiert worden zu sein und nur noch von der 66-proz. Schwefelsäure hydrolysiert zu werden, aber nicht mehr unter den milderen Bedingungen der Sulf-acetolyse.

Der Aufschluß des Holzes mittels Amidosulfonsäure unterscheidet sich also grundsätzlich von der Sulf-acetolyse und gleicht mehr der Sulfitkochung. Es muß als eine bemerkenswerte Tatsache angesehen werden, daß das Lignin nicht sulfuriert worden ist. Würde dieser Stoff eine aromatische und damit phenolische Struktur besitzen, so hätte unzweifelhaft eine Sulfonierung stattfinden müssen. Auffallend ist ferner, daß die Kohlenstoffwerte der sogenannten Ligninsubstanz weit unter den für Säurelignin üblichen Daten bleiben. Dies kann so erklärt werden, daß bei dieser Reaktionsweise statt der sonst vor sich gehenden Schwefelsäureaddition oder Sulfitierung eine Hydratisierung des Ligninkomplexes stattfindet, es ist dann auf einen C_9 -Komplex ein Mol. H_2O eingetreten. Ob sich aus den Präparaten mit 52% bis 53% C noch Zuckeranteile gewinnen lassen, ist nicht entschieden, jedoch unwahrscheinlich, da bereits über 70% des angewandten Holzes als reine Kohlehydratderivate definiert sind. Sämtliche Reaktionen des nativen Lignins wie die mit Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salpetersäure und Amidosulfonsäure sowie das Unlöslichwerden unter dem direkten Einfluß von konz. Mineralsäuren sind nicht auf eine aromatische Natur zurückzuführen, sondern durch eine noch nicht sicher erfaßte Atomgruppierung bedingt, die auch für die Bindung des Lignins im Holzverband mit Polysaccharid-Anteilen verantwortlich zu machen ist.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Essigsäure-anhydrid.

100 ccm Essigsäure-anhydrid, 40 ccm Eisessig und 10 g Amidosulfonsäure wurden $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei leichte Gelbfärbung eintrat. Da die Amidosulfonsäure noch nicht vollständig in Lösung gegangen war, wurde noch 10 Min. auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde in die gleiche Menge Eiswasser gegossen und, da kein Niederschlag ausfiel, unter vermindertem Druck eingedunstet. Es blieb ein zäher Sirup, der im Exsiccator über Kaliumhydroxyd nach einigen Wochen durchkristallisierte. Durch Behandeln mit Tierkohle wurde er fast farblos. An reinen Krystallen wurden 15.8 g erhalten. Wurde während der Reaktion nur auf dem Wasserbade erhitzt, so sank die Ausbeute auf 9.6 g. Die Substanz stellte reines sulfocessigsaures Ammonium dar. Durch Kochen mit Bariumhydroxyd wurde daraus das Bariumsals der Sulfoessigsäure isoliert.

5.467 mg Sbst.: 3.080 mg CO_2 , 2.240 mg H_2O . — 0.1546 g Sbst.: 0.2281 g $BaSO_4$. — 23.0 mg Sbst.: 17.1 ccm N (759.5 mm, 20°).

$C_2H_7O_5NS$. Ber. C 15.27, H 4.49, S 20.13, N 8.91.

Gef. „ 15.37, „ 4.59, „ 20.30, „ 8.65.

Umsetzung von Amidosulfonsäure mit Baumwoll-Linters.

In ein Gemisch von 200 ccm Essigsäure-anhydrid, 75 ccm Eisessig und 24.4 g Amidosulfonsäure wurden 10 g Baumwoll-Linters eingetragen. Der Ansatz wurde 8 Stdn. bei etwa 60° gerührt, nach $4\frac{1}{2}$ Stdn.

war bereits vollständige Lösung eingetreten. Nach dem Eingießen in 1200 ccm Wasser fiel ein weißer zäher Niederschlag aus, von dem abgesaugt wurde und der gut mit Wasser nachgewaschen wurde. Ausb. 15.3 g, Essigsäuregehalt 59.7% (0.3254 g Sbst. verbr. 16.2 ccm $n/5$ -NaOH).

Die saure, wäßrige Lösung wurde gut mit Chloroform ausgezogen, dadurch wurden ihr 4.1 g Zuckeracetat entzogen, welche einen Essigsäuregehalt von 72.7% hatten (0.2016 g Sbst. verbr. 12.2 ccm $n/5$ -NaOH).

Bei einem zweiten Versuch kamen 10 g Linters mit 160 ccm Essigsäure-anhydrid, 20 ccm Eisessig und 18 g Amidosulfonsäure 8 Stdn. bei 45–50° zur Umsetzung. Es trat ebenfalls fast vollständige Lösung ein. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein weißer fadenförmiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 13.5 g wog und 24.12% Essigsäure enthielt (0.1815 g Sbst. verbr. 3.75 ccm $n/5$ -NaOH).

Der Chloroformauszug hinterließ nach dem Eindunsten 0.4 g mit 70.06% Essigsäure (0.2492 g Sbst. verbr. 14.55 ccm $n/5$ -NaOH).

Bei einem dritten Versuch kamen 160 ccm Essigsäure-anhydrid, 20 ccm Eisessig, 10 g Linters und nur 1.8 g Amidosulfonsäure zur Reaktion. Es wurde 8 Stdn. bei 45–50° gerührt. Der ungelöste Anteil betrug 12.7 g, es war eine Essigsäureaufnahme von 18.08% eingetreten (0.1527 g Sbst. verbr. 2.3 ccm $n/5$ -NaOH).

Die saure Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei 1.1 g eines weißen Niederschlags mit 19.06% Essigsäure ausfielen (0.1511 g Sbst. verbr. 2.40 ccm $n/5$ -NaOH).

Umsetzung von Kiefernholzmehl mit Amidosulfonsäure.

50 g mit Aceton extrahiertes Kiefernholzmehl wurden in ein Gemisch von 400 ccm Essigsäure-anhydrid, 50 ccm Eisessig und 46 g Amidosulfonsäure eingetragen und sofort kräftig gerührt. Die Selbsterwärmung betrug nur einige Grad, und das Holz nahm eine gelbe Farbe an. Nach Stehenlassen über Nacht wurde 8 Stdn. bei 50° gerührt, wobei die Temperatur zeitweise auf 60° stieg. Die Amidosulfonsäure ging dabei in Lösung. Nach weiterem 8-stdg. Rühren bei 50° wurde auf der Glasfritte abgesaugt und gut mit Eisessig gewaschen. Da der Rückstand stark gequollen war, wurde er in 600 ccm Eiswasser aufgeschlämmt, abgesaugt und noch einmal mit 600 ccm Wasser gewaschen, zuletzt bei 40°.

Die saure Reaktionslösung wurde im Vak. eingeeengt und dann in das wäßrige Filtrat eingerührt, wobei ein geringer Niederschlag ausfiel, der bei gründlichem Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Chloroform von diesem aufgenommen wurde. Die Chloroformlösung wurde getrocknet, eingedunstet und 3-mal mit insgesamt 500 ccm Äther ausgekocht. Das ätherunlösliche Produkt 22.1 g, besaß 56.65% Essigsäure, Methoxyl in Spuren, während Stickstoff und Schwefel nicht nachzuweisen waren. Nach dem Verseifen wurde Fehlingsche Lösung stark reduziert. Die Farbe war hellgelb. Es liegt unzweifelhaft ein Zuckeracetat vor (0.1504 g Sbst. verbr. 7.1 ccm $n/5$ -NaOH).

Die Ätherlösung hinterließ 20.10 g stark stickstoffhaltigen Rückstand. Er wurde gründlich mit kaltem Wasser durchgeknetet. Jetzt blieben 10.35 g einer festen gelblichen Substanz zurück, die 70.9% Essigsäure hatte und frei von Methoxyl und Stickstoff war. Starkes Reduktionsvermögen gegenüber

Fehlingscher Lösung. Sie stellte ebenfalls das Acetat eines Kohlehydrates dar (0.1975 g Sbst. verbr. 11.67 ccm $n/5$ -NaOH).

Die wäßrige Lösung wurde im Vak. eingedunstet, besaß 9.53% Stickstoff und war schwefelfrei. Es wurde versucht, sie im Vak. zu sublimieren, wobei ein erheblicher Anteil flüchtig ging, der sich in Krystallen an der Kühlfläche absetzte und sich als Ammoniumacetat erwies. Der nichtsublimierbare Anteil (4 g) war jetzt praktisch stickstoff- und schwefelfrei und hatte 65.10% Essigsäure und etwa 0.5% Methoxyl. Er stellte ein Zuckeracetat dar.

0.2068 g Sbst. verbr. 11.22 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.2104 g Sbst.: 0.0099 g AgJ.

Die saure, wäßrige, mit Chloroform behandelte Reaktionslösung wurde im Vak. eingedunstet und mit Aceton behandelt. Es gingen aber nur ganz geringe Anteile in Lösung, die wieder mit dem Ursprungsmaterial vereinigt wurden. Nun wurde in 500 ccm Wasser gelöst und durch ein Ultrafeinfilter „mittel“ filtriert. Die Filtration wurde mit 1 l Wasser wiederholt. Der nicht-ultrafiltrierbare Anteil, 1.3 g, besaß 52.1% C, 4.91% H, 7.0% Methoxyl und war frei von Schwefel und Stickstoff.

0.0319 g Sbst.: 0.0609 g CO₂, 0.0140 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.0535 g AgJ.

Die vereinigten Ultrafiltrate wurden zum Sirup eingedunstet, es fielen 21 g Niederschlag aus mit über 20% Schwefel und 14% Stickstoff. Sie wurden wieder in Wasser gelöst und mit Bariumhydroxyd gekocht, wobei starke Ammoniakentwicklung auftrat. Nach dem Absaugen vom Rückstand, der etwas Bariumsulfat und sulfoessigsäures Barium enthielt, wurde das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure von überschüss. Bariumhydroxyd befreit. Dann ließ sich in der wäßrigen Lösung nur noch sulfoessigsäures Barium nachweisen.

Die alkoholisch-wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindunsten ebenfalls 29.9 g Sirup, der in der gleichen Weise behandelt wurde. Er bestand ebenfalls zur Hauptsache aus sulfoessigsäurem Barium, daneben wurden noch einige Gramm einer Substanz mit 33.04% Barium isoliert. Methoxyl ließ sich nicht nachweisen.

Der im ursprünglichen Reaktionsgemisch unlösliche und gut mit Eisessig und Wasser gewaschene Rückstand wurde jetzt 5-mal mit je 400 ccm Wasser auf dem siedenden Wasserbade behandelt, zentrifugiert, noch einmal mit 1 l Wasser heiß ausgezogen, wobei nur noch geringe Färbung auftrat, und die vereinigten Auszüge im Vak. eingedunstet. Dabei wurden 13.45 g einer dunkelbraunen Substanz isoliert, die 52.62% C, 5.45% H, 12.72% OCH₃, 5.3% Essigsäure besaß, aber frei von Schwefel und Stickstoff war.

0.0453 g Sbst.: 0.0874 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.1418 g AgJ. — 0.1471 g Sbst. verbr. 0.65 ccm $n/5$ -NaOH.

Wenn die Substanz einmal vollkommen zur Trockne gebracht ist, ist sie außerordentlich schwer wieder in Lösung zu bringen.

Der jetzt auch in heißem Wasser unlösliche Rückstand (26 g) besaß 49.35% C, 6.07% H, 33.74% Essigsäure, er war aber frei von Methoxyl, Schwefel und Stickstoff.

0.1490 g Sbst.: 0.2696 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1494 g Sbst. verbr. 4.2 ccm $n/5$ -NaOH.

Nach dem Ausziehen mit Wasser war dieser Rückstand noch einmal heiß mit 75-proz. und dann mit absol Alkohol gewaschen worden. Die Wasch-

flüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten 1.2 g einer dunkelbraunen Substanz mit 48.71% C, 5.4% H, 5.48% OCH₃ und 18.75% Essigsäure.

0.0408 g Sbst.: 0.0728 g CO₂, 0.0196 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 0.0577 g AgJ. — 0.0980 g Sbst. verbr. 1.65 ccm *n*₁₆-NaOH.

Der unlösliche Rückstand wurde zunächst nach der für Celluloseacetat angegebenen Methode von G. Zemplén⁷⁾ verseift. Diese Methode führte aber nicht zum Ziele, so daß mit einem Überschuß von *n*₁-Natriummethylat gearbeitet wurde. Die Substanz blieb zum größten Teil im Verseifungsmedium zurück und wurde mit verd. Essigsäure und Alkohol gewaschen. Sie besaß jetzt 44.2% C, 6.12% H, aber kein Methoxyl.

0.0316 g Sbst.: 0.0512 g CO₂, 0.0173 g H₂O.

Die Verseifungslösung hinterließ neben Natriumacetat einen geringen braunen Rückstand, der vernachlässigt wurde.

Hydrolyse des Rückstandes: 10 g des noch nicht verseiften Rückstandes wurden mit 150 ccm 66-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Im Laufe der Zeit trat Dunkelfärbung der Lösung ein, und die Substanz ging ebenfalls zum größten Teil in Lösung. Dann wurde in 900 ccm Wasser gegossen, noch einmal auf dem Wasserbade erhitzt und auf einer Glasfritte vom unlöslichen Rückstand, der 0.9 g betrug, abgesaugt. Dieser Anteil war dunkelbraun und besaß 53.61% C, 5.51% H und 4.5% OCH₃.

0.0319 g Sbst.: 0.0627 g CO₂, 0.0157 g H₂O. — 0.1493 g Sbst.: 0.0509 g AgJ.

Die saure Lösung wurde mit Bariumcarbonat bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion neutralisiert, der Bariumsulfatniederschlag gut mit Wasser gewaschen und die vereinigten Lösungen eingedunstet. Es hinterblieben 6.4 g eines Sirups, der Fehlingsche Lösung sehr stark reduzierte und ein kräftiges Gärvermögen zeigte. Die Substanz besaß 39.47% C, 6.11% H und einen geringen Aschegehalt.

0.0228 g Sbst.: 0.0330 g CO₂, 0.0124 g H₂O.

Bei einem zweiten Spaltungsversuch wurden 12 g des Rückstandes mit 80 ccm Essigsäure-anhydrid, 20 ccm Eisessig und 10 ccm Schwefelsäure 15 Stdn. bei 48° gehalten, dann zentrifugiert und der stark gequollene Rückstand noch einmal 2 Tage mit der gleichen Reaktionsmischung angesetzt, wieder zentrifugiert und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Es blieben 6.0 g eines rotbraunen Pulvers ungelöst, das 48.25% C, 6.47% H und 28.29% Essigsäure aber weder Methoxyl noch Schwefel besaß.

0.0299 g Sbst.: 0.0529 g CO₂, 0.0173 g H₂O. — 0.2017 g Sbst. verbr. 4.75 ccm *n*₁₅-NaOH.

Die vereinigten Reaktionslösungen wurden in die 5-fache Menge Eiswasser gegossen und sofort erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Der chloroformlösliche Anteil wurde in einen in Äther löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt. Der ätherlösliche Teil, 2.7 g, besaß 70.58%, der ätherunlösliche, 14.9 g, 48.10% Essigsäure. Beide Körper stellen unzweifelhaft Zuckeracetate dar.

0.1596 g Sbst. verbr. 9.4 ccm *n*₁₅-NaOH. — 0.1012 g Sbst. verbr. 4.05 ccm *n*₁₅-NaOH.

Aus der sauren, wäßrigen Lösung ließ sich nach dem üblichen Aufarbeiten nur sulfoessigsäures Barium isolieren, daneben wurden noch 1.5 g einer Substanz mit 24.88% Ba und 1.58% OCH₃ erhalten.

0.1291 g Sbst.: 0.0546 g BaSO₄. — 0.1574 g Sbst.: 0.0187 g AgJ.

⁷⁾ B. 69, 1827 [1936].