

Untersuchungen über Lignin

III. Gewinnung einer Gerbsäure aus den Lignosulfosäuren

Von

Max Hömig und Walter Fuchs

Aus dem Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1920)

In unserer letzten Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß bei der Kalischmelze der Lignosulfosäuren in nicht unbedeutlicher Ausbeute Protokatechusäure entsteht, daß aber ein anderer, größerer Anteil des Schmelzgutes die Schmelze als dunkles, amorphes Pulver von saurem Charakter verläßt. Bei der Temperatur von etwa 300°, wie sie zur Erreichung einer guten Ausbeute an Protokatechusäure nötig war, wurde aber das erwähnte amorphe Pulver schon teilweise zersetzt, so daß sich mit demselben nichts Rechtes mehr anfangen ließ. Wir sahen uns deshalb nach einer gelinder wirkenden Arbeitsweise um, die das Molekül der Lignosulfosäuren in größere Spaltstücke von angenehmeren Eigenschaften zu zerlegen vermöchte, als die Kalischmelze bei 300° imstande war. Dieses Ziel suchten wir anfangs durch mehrstündige Kalischmelze bei 130° zu erreichen. Erfolg hatten wir aber in unserem Bestreben erst, als wir auf die Lignosulfosäuren kochendes Barytwasser einwirken ließen.

¹ Monatshefte für Chemie 40, 341 ff. (1919).

Als wir die Baryumsalze der einzelnen Fraktionen in möglichst wenig Wasser lösten und sodann die konzentrierte wässrige Lösung mit Barytwasser versetzten — auf je 10 g des Salzes wurden 100 cm^3 gesättigtes Barytwasser genommen —, begann nach kurzer Zeit schon in der Kälte die Bildung eines Niederschlags. Doch ließ sich dieser nur dann gut filtrieren, wenn das Reaktionsgemisch einige Stunden kräftig gekocht wurde. Die wasserunlösliche Substanz ließ sich dann gut abfiltrieren und auswaschen. Das ablaufende Filtrat enthielt ferner eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, welche nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure, durch Eindampfen zur Trockne isoliert werden konnte. Das Verhältnis der Mengen der beiden Substanzen war von Fraktion zu Fraktion verschieden. Die Ausbeute an wasserlöslicher Verbindung betrug bei der ersten Fraktion etwa 25, bei der zweiten etwa 50, bei der dritten etwa 85 Prozent der Menge des angewendeten Salzes.

Was zunächst die in Wasser und in Barytwasser unlöslichen Substanzen anlangt, so gaben sie beim Behandeln mit Salzsäure bei den ersten zwei Fraktionen nur wenig, bei der dritten aber beträchtlich mehr an die Säure ab. Die in Wasser, Barytwasser und Salzsäure unlöslichen Substanzen zeigten von Fraktion zu Fraktion beträchtliche Unterschiede in ihrer quantitativen Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften. Gemeinsam ist ihnen eine auffallend leichte Oxydierbarkeit durch alkalisches Permanganat. Doch konnte bisher aus dem in dieser Hinsicht genauer studierten Derivat der ersten Fraktion nur Oxalsäure als Oxydationsprodukt gefaßt werden. Die eingehendere Untersuchung der mannigfachen unlöslichen Produkte muß jedoch der Zukunft vorbehalten bleiben.

Ergebnisreicher gestaltete sich die Untersuchung der wasserlöslichen Substanzen. Diese stellten in allen drei Fraktionen amorphe, hellgelbe Pulver dar. Ihre Analyse ergab als erstes wichtiges Resultat dieses, daß die quantitative Zusammensetzung der drei Substanzen praktisch ein und dieselbe war; für jedes der drei Präparate ergab sich eine Formel $C_{18}H_{30}O_{10}SBa$. In dieser Formel ist in jedem Falle

eine Methoxylgruppe inbegriffen und auch eine Karboxylgruppe nahezu sicher. Auch in ihrem Verhalten gegen Reagentien wiesen die drei Substanzen keine Unterschiede auf. Ihre wässerigen Lösungen wurden von Schwermetallsalzen gefällt — hier verdient besonders die graugrüne Eisenfällung Hervorhebung —, ebenso auch von Alkaloiden und Eiweißlösungen. Von Hautpulver wurden alle drei Körper aus ihren wässerigen Lösungen aufgenommen. Alle drei gaben auch eine charakteristische Schwefelsäurereaktion. Endlich besaßen ihre Lösungen adstringierenden Geschmack. Aus diesen Befunden ließ sich das weitere interessante Resultat ableiten, daß in der löslichen Substanz ein Vertreter der Klasse der Gerbsäuren vorliegt.¹ Was die Konstitution der Substanz anlangt, so ist sie sowohl nach der Farbe der Eisenfällung als auch nach dem Ergebnis der Kalischmelze, bei welcher eine sehr beträchtliche Menge Protokatechusäure entsteht, als Katechugerbstoff zu betrachten, dessen Konstitution aber noch der Aufklärung bedarf.

Der Schwefelgehalt der Gerbsäure verursacht hierbei verschiedene experimentelle Schwierigkeiten. Wir werden deshalb die Frage nach der Struktur unseres Gerbstoffes auch direkt vom Fichtenholz aus zu beantworten suchen. Jedenfalls haben wir aber die Lignosulfosäuren zu einer und derselben Gerbsäure abgebaut, deren Menge mehr als ein Drittel der Gesamtmenge der verarbeiteten Lignosulfosäuren beträgt. Was die Natur der Barytreaktion anlangt, so liegt offenbar eine Hydrolyse vor; wir glauben aber im Hinblick auf bestimmte Erfahrungen, die wir mit Kalilauge und mit Kalkmilch gewonnen haben, dem Baryt auch eine spezifische Wirkung zuschreiben zu müssen.

Über den Charakter der Substanzen, die beim Kochen mit Barytwasser ausfallen, vermuten wir, daß sie wahrscheinlich nicht zu den aliphatischen Verbindungen zählen. Ihr Sauerstoffreichtum und ihre Bildung aus Stoffen, die in Gesellschaft von Zellulose vorkommen, ließe vielleicht an

¹ Vergl. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart. 1914, p. 796.

Kohlehydrate denken. Aber bei zahlreichen Spaltungs- und Oxydationsversuchen, die wir in extenso nicht publizieren und die wir mit verschiedenen Präparaten anstellten, konnten wir niemals die charakteristischen Säuren der Zuckergruppe gewinnen.

Kohlehydratanteile sind also im Komplex der Lignosulfosäuren kaum vorhanden. Beiläufig bemerkt, können auch Saponine, die nach den Angaben eines neuen Patentes¹ aus der Sulfitablauge gewinnbar sein sollen, in den Lignosulfosäuren unmöglich enthalten sein; denn abgesehen von anderen Punkten läßt diese Körperklasse nach Felix Ehrlich² die von ihm aufgefundene Galakturonsäure als kennzeichnenden Bestandteil entstehen; und diese Verbindung konnten wir gleichfalls niemals aus Lignosulfosäuren erhalten.

Wir fassen demnach die Resultate unserer Arbeit folgendermaßen zusammen:

1. Aus allen drei Fraktionen der Lignosulfosäuren läßt sich durch Kochen mit gesättigtem Barytwasser eine und dieselbe Substanz gewinnen.
2. Diese Substanz trägt den Charakter einer Gerbsäure der Katechugruppe, deren Eigenschaften durch ihren Schwefelgehalt etwas modifiziert erscheinen.
3. Wahrscheinlich ist die restliche organische Substanz der Lignosulfosäuren ebenfalls nicht aliphatischen Charakters.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Barytwasser auf die Baryumsalze der Lignosulfosäuren.

Die Baryumsalze der drei Fraktionen wurden auf dem Wasserbade in möglichst wenig Wasser gelöst; es braucht geraume Zeit, bis die Salze, die anfangs leimartige Beschaffenheit annehmen, völlig gelöst sind. Sodann wird für je 10 g Salz 100 cm^3 Barytwasser hinzugefügt und entweder 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder 4 bis 6 Stunden auf

¹ Chem. Zentralblatt 1919, II, 586.

² Chem. Ztg. Köthen 41, 200 (1917).

freier Flamme gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit wird erkalten gelassen und filtriert.

2. Der Niederschlag

wird auf dem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Er enthält immer krystallisiertes Baryumsulfit beigemischt. Er wurde daher in eine Schale gespült, mit verdünnter Salzsäure übergossen, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, neuerdings filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. In der Salzsäure lösen sich auch Anteile der organischen Substanz auf, die bei der ersten und zweiten Fraktion nur unbedeutend, bei der dritten Fraktion aber sehr beträchtlich sind. Nach dem Behandeln mit Salzsäure hinterbleiben von der ersten Fraktion 7 g, von der zweiten Fraktion 5 g und von der dritten 1 g auf je 10 g Ausgangsmaterial.

Es sind braune amorphe Pulver, die trotz der Behandlung mit Salzsäure noch etwas Baryum enthalten, welches ihnen auch durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure nicht völlig entzogen wurde. Wir verzichten deshalb auf eine ausführliche Mitteilung unserer Analysen und begnügen uns mit der Angabe der Zahlen für die relativ am eingehendsten untersuchte erste Fraktion.

0·2193 g Substanz, 0·3023 g CO₂, 0·1167 g H₂O. 0·2864 g Substanz,
0·1110 g BaSO₄ (Eschka). 0·2704 g Substanz, 0·0136 g BaSO₄.
0·1642 g Substanz, 6·1 cm³ n_{10}^{20} AgNO₃ (Kirpal).

Gefunden 37·60% C, 5·96% H, 5·32% S, 2·97% Ba, 11·52% OCH₃.

Auf die Aufstellung einer Formel verzichten wir begreiflicherweise. Das Präparat der ersten Fraktion ist ebenso wie das der dritten in Kalilauge leicht und völlig löslich; die Lösung ist klar und rotbraun. Dagegen ist die zweite Fraktion in Kalilauge nahezu unlöslich und färbt die Lauge nur schwach gelblich. Von alkalischer Permanganatlösung werden alle drei Präparate schon in der Kälte und bei starker Verdünnung momentan angegriffen. Als Oxydationsprodukt der ersten Fraktion konnte aber bei zahlreichen Versuchen immer

nur Oxalsäure — erkannt durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Verbrennung — gefaßt werden. Bei der Kalischmelze, die bei zirka 280° vorgenommen wurde, entstand Protokatechusäure; jedoch war ihre Menge nicht beträchtlich, da die Hauptmenge der Einwage die Schmelze als schwarzbraunes amorphes Pulver verließ.

3. Das Filtrat,

welches von den unlöslichen Substanzen abrann, wurde in jedem Falle auf dem kochenden Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und neuerdings filtriert. Die vom überschüssigen Baryt befreite Lösung, die angenehm nach Vanillin roch, wurde nunmehr zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, neuerdings filtriert und das Eindampfen, Wiederaufnehmen in Wasser und Filtrieren nochmals wiederholt. Der Trockenrückstand wurde schließlich im Vakuum bei 100° getrocknet und sodann fein zerrieben. Alle drei Fraktionen bildeten nach dieser Behandlung hellgelbe, amorphe Pulver. Neuerdings mit Wasser behandelt, gingen sie bis auf wenige dunkle Flöckchen leicht wieder in Lösung, aus der sie durch Alkohol nicht gefällt werden konnten.

4. Analysen der löslichen Substanzen.

Die im Vakuum bei 100° getrockneten Präparate der drei Fraktionen gaben bei den Analysen folgende Resultate:

- I. 0·3144 g Substanz, 0·4336 g CO₂, 0·1492 g H₂O. 0·3497 g Substanz, 0·1407 g BaSO₄ (Eschka). 0·2272 g Substanz, 0·0910 g BaSO₄. 0·2598 g Substanz, 4·90 cm³ n_{10}^{20} AgNO₃ (Kirpal).
- II. 0·2507 g Substanz, 0·3421 g CO₂, 0·1165 g H₂O. 0·3905 g Substanz, 0·1695 g BaSO₄ (Carius). 0·3018 g Substanz, 0·1162 g BaSO₄. 0·2690 g Substanz, 5·00 cm³ n_{10}^{20} AgNO₃ (Kirpal).
- III. 0·2819 g Substanz, 0·3864 g CO₂, 0·1371 g H₂O. 0·3519 g Substanz, 0·1574 g BaSO₄ (Carius). 0·1760 g Substanz, 0·0685 g BaSO₄. 0·2717 g Substanz, 4·95 cm³ n_{10}^{20} AgNO₃ (Kirpal).

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Prozentzahlen berechnen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{17}H_{27}O_9(OCH_3)S Ba$
C	37·61	37·22	37·38	37·52
H	5·38	5·19	5·44	5·25
OCH_3	5·85	5·89	5·67	5·39
S	5·65	5·95	6·13	5·57
Ba	23·57	22·71	22·91	23·33

Die dem Salz zugrunde liegende Säure hätte also in allen drei Fraktionen dieselbe empirische Formel $C_{18}H_{32}O_{10}S$ oder $C_{16}H_{27}O_4(OCH_3)(COOH)(SO_3H)$. Die Anwesenheit einer Karboxylgruppe ist sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß von Kohlensäure doppelt so viel Baryum in der Substanz belassen wird, als sie enthalten müßte, wenn die einzige saure Gruppe der Formel eine Sulfogruppe wäre.

Die analytischen Resultate ändern sich durch häufiges Umlösen nicht. Auch bei einem über die Chininfällung gereinigten Präparate ergab die Analyse keinen merklichen Unterschied gegen die obigen Daten. Es ist demnach nicht ganz unwahrscheinlich, daß die dargestellte Substanz einheitlich und wohl auch ziemlich rein ist.

5. Eigenschaften der Substanz $C_{18}H_{30}O_{10}S Ba$.

Die wässrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid einen grünlichgrauen, mit Kupferchlorid einen grünlichen, mit Bleiazetat einen farblosen Niederschlag. Mit Chininchlorhydrat tritt flockig-voluminöse Fällung ein; ebenso wirkt Leimlösung fällend. Ein Körnchen der Substanz, in konzentrierte Schwefelsäure gebracht, färbt diese tiefrot; beim Verdünnen mit viel Wasser bleibt eine schwache Rosafärbung bestehen. Bromwasser ist ohne sichtbare Wirkung. Auch Schwefelammon fällt nichts. Formaldehyd und Salzsäure, nach der Vorschrift in Rosenthaler's Werk¹ mit der 0·4-prozentigen Lösung der Substanz in Reaktion gebracht, fällen sie beim Abkühlen praktisch quantitativ heraus.

¹ L. c. p. 949.

Zur quantitativen Bestimmung der gerbenden Kraft der Verbindung wurde folgendermaßen verfahren. Eine genau abgewogene Menge der Substanz wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure versetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbad absitzen gelassen, filtriert und aufgefüllt. 50 cm^3 dieser Flüssigkeit wurden dann durch Hautpulver durchgesaugt, in 50 weiteren Kubikzentimeter wurde der Trockenrückstand bestimmt und mit der Menge des vom Hautpulver nicht festgehaltenen verglichen. Von der organischen Substanz wurde bei drei Versuchen übereinstimmend etwa 70% von der Haut festgehalten. Es zeigte sich übrigens, daß die freie Gerbsäure das Chrom des verwendeten chromierten Hautpulvers etwas angreift. Die Lösungen des Baryumsalzes besitzen adstringierenden Geschmack.

Bei der Kalischmelze entsteht in guter Ausbeute Protokatechusäure, während die Menge der wasserunlöslichen amorphen Produkte sehr gering ist. Von Wasserstoffsperoxyd wird die Substanz kaum angegriffen; wohl aber wird sie durch einprozentige alkalische Permanganatlösung schon in der Kälte oxydiert. Über die Konstitution der Substanz hoffen wir noch berichten zu können.
