

**482. F. Weld, J. B. Lindsay, W. Schnelle  
und B. Tollens: Ueber die sog. Sulfitlauge und über die  
Drehung von Glycon-, Galacton- und Rhamnonsäure.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sei erlaubt, einige Notizen über Arbeiten zu bringen, welche in dem von dem Einen von uns geleiteten Laboratorium ausgeführt werden, da persönliche Mittheilung, sowie einige ganz kürzlich<sup>1)</sup> erschienene Abhandlungen uns berichten, dass dieselben oder ähnliche Gegenstände auch in anderen Laboratorien bearbeitet werden.

1. Ueber einige in der sog. Sulfitlauge der Cellulose-  
fabriken enthaltene Stoffe

von

F. Weld, J. B. Lindsay und B. Tollens.

Seit längerer Zeit sind wir mit der Untersuchung der bei der Herstellung von Sulfit-Cellulose abfallenden Lösung, welche uns von dem Verein der Holzstofffabrikanten freundlichst gesandt worden ist, beschäftigt, und der Eine von uns hat schon ganz kurz diese Untersuchung angedeutet<sup>2)</sup>, indem er angab, dass er mit Hrn. Weld Mannose und, wenn auch in geringerer Menge, Galactose im Holz nachgewiesen hat.

Die »Sulfitlauge« ist eine nur wenig trübe, neben Gyps und schwefligsaurem Kalk viel Organisches haltende Flüssigkeit, aus welcher direct krystallinische Producte zu erhalten, uns nicht gelang, indem unsere Versuche, mit Alkohol etc. Zuckerarten abzuschneiden, bisher nur Syrupe oder Gummi ergaben.

Beim Destilliren der Flüssigkeit mit Schwefel- oder Salzsäure erhält man Furfurol und Furfuramid, und dies ist ein Beweis, dass, wie zu erwarten war, Penta-Glycosen oder Pentosen (Xylose) in der Sulfitlauge enthalten sind. Uebrigens ist nur wenig Xylose vorhanden.

Wird die Sulfitlauge mit Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen, die entstandene Flüssigkeit entsäuert und nach dem Concentriren mittelst Alkohol von Gummi etc. befreit, so erhält man aus der Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin bei sehr gelinder Wärme ein bei 187<sup>0</sup> schmelzendes, erst links, dann nicht mehr drehendes Hydrazon von der Zusammensetzung des Mannose-Hydrazons, und zwar in nicht unbedeutender Menge.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Diese Berichte XXIII, 3625.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1046. Ann. Chem. Pharm. 246, 332 Anmerkung.

Wird die abgedampfte Holzflüssigkeit nach der Vorschrift von Kent und Tollens, sowie Creydt mit Salpetersäure erhitzt, so erhält man Niederschläge, aus welchen man Schleimsäure extrahiren kann. Es zeigt dies die Gegenwart von Galactan, resp. Galactosegruppen in der Holzflüssigkeit an.

Zuckersäurebildung mit Salpetersäure nachzuweisen, gelang nicht, es ist also nur wenig oder keine Dextrosegruppe in der Holzflüssigkeit vorhanden.

Ferner haben wir Vanillin durch die Reaction mit dem Phloroglucinreagens, wobei starke Rothfärbung und Fällung, aber keine Spectralreaction auftritt, besonders in den letzten alkoholischen Extracten der hydrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen.

Wir sind mit Fortsetzung der Untersuchung beschäftigt.

## 2. Ueber Mehr- und Weniger-Drehung einiger Säuren der Glyconsäure-Gruppe

von

W. Schnelle und B. Tollens.

In vielleicht noch auffallenderer Weise als bei den Glycosen zeigen die aus den letzteren durch Oxydation entstehenden Säuren die Eigenschaft, unmittelbar nach der Lösung anders zu drehen als nach einiger Zeit, und wir haben, um dies zu studiren, einige hierher gehörige Stoffe auf die Weise, wie Parcus und Tollens die Zuckerarten und Sohst und Tollens die Zuckersäure untersucht haben, geprüft.

### a) Glyconsäure.

Glyconsaures Calcium zeigte  $(\alpha)_D = +7^\circ$ .

Glyconsaures Calcium mit der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst, zeigte nach circa 10 Minuten untersucht und auf freie Glyconsäure,  $C_6H_{12}O_7$ , berechnet,  $(\alpha)_D = +2-3^\circ$ , nach 5 Tagen die constant bleibende Drehung  $(\alpha)_D = +9.8-10.4^\circ$ . Wurde die Mischung von glyconsaurem Calcium mit Salzsäure anfangs  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt, so beobachteten wir, auf Glyconsäure berechnet,  $(\alpha)_D = +19^\circ$ , diese Drehung ging in 2-3 Wochen auf die Hälfte zurück.

### b) Galactonsäure.

Galactonsaures Calcium gab mit der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst sogleich  $(\alpha)_D = -10.56^\circ$ , nach 2-3 Wochen war die Linksdrehung auf  $-46.82^\circ$  gestiegen, nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade auf  $-57.84^\circ$ , und die Drehung der letztgenannten Lösung ging in 14 Tagen auf  $-53.36^\circ$  zurück.

Krystallisirtes Galactonsäure-Lacton,  $C_6H_{10}O_6$ , zeigte sofort nach der Lösung, auf  $C_6H_{12}O_7$  berechnet,  $(\alpha)_D = -58.29^\circ$ , und dies ging beim Stehen kaum zurück.

Galactonsaures Calcium drehte sehr schwach rechts.

c) Rhamnonsäure.

Es gelang, ausser dem Rhamnonsäure-Lacton mit grosser Mühe rhamnonsaures Strontium  $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7$  oder  $7\frac{1}{2} H_2O$  in annähernd krystallinischer Form zu gewinnen und ebenfalls ein krystallinisches Ammoniumsalz; auch das Zinksalz krystallisirt.

Rhamnonsaures Strontium mit Salzsäure gab, auf  $C_6H_{12}O_6$  berechnet, sofort nach der Lösung  $(\alpha)_D = -7.67^\circ$ , nach 5—6 Tagen die dauernde Drehung  $(\alpha)_D = -29.21^\circ$ , nach dem Erhitzen  $-34.30^\circ$ , was innerhalb von 5—6 Tagen auf  $30.12^\circ$  zurückging. Rhamnonsäure-Lacton,  $C_6H_{10}O_5$ , gab, auf  $C_6H_{12}O_6$  berechnet, gleich nach dem Lösen  $(\alpha)_D = -34.26^\circ$ , was in 3 Tagen wenig zurückging.

Genauere Angaben, sowie Analysen und Titrirungen von Salzen, Lactonen etc. werden später mitgetheilt werden.

**483. R. Hirsch und F. Kalckhoff: Ueber die Einwirkung aromatischer Basen auf Meldola's Blau.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte (XXIII, 2247) beschreibt Otto N. Witt einen neuen Farbstoff, welcher nach seiner Ansicht aus der Base des Meldola'schen Blaus beim Erwärmen entsteht, und sich von dem Ausgangsmaterial durch die grünblaue Nuance der Färbungen auf Baumwolle unterscheidet. Wir nehmen Veranlassung, die Ergebnisse unserer Untersuchungen im gleichen Gebiete zu veröffentlichen, obwohl dieselben wissenschaftlich noch gar nicht und technisch nur insofern abgeschlossen sind, als die Darstellung der betreffenden Producte unter Patentschutz steht.

Bereits vor längerer Zeit hatten wir beobachtet, dass bei der Darstellung des Neublau unter Umständen sehr blaustichige Nuancen erhalten werden können. Nach der jetzigen Auffassung hat nun Neu-

blau die Constitution:  $C_{10}H_6$    $C_6H_3N(CH_3)_2Cl$  und entsteht aus

Nitrosodimethylanilin und  $\beta$ -Naphtol nach folgender Gleichung:

