

Ureido-acetyl- β -aminobuttersäure-amid (β -Reihe).

0.1 g reiner β -Di-ester wurde im Rohr mit 10 ccm Methanol-Ammoniak (bei 0° gesättigt) 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man dunstete über Schwefelsäure ein; Krystallisation erfolgte beim Anreiben mit Chloroform. Durch Umlösen aus absol. Alkohol erhielt man 60% d. Th. an sechseitigen Blättchen.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 7.1%. (Ber. 1 H₂O 8.1.) — 2.158 mg Sbst.: 0.514 ccm N (21°, 768 mm).

C₇H₁₄O₃N₄ (202.1). Ber. N 27.72. Gef. N 27.94.

Das Di-amid sintert um 95—100° und schmilzt gegen 172° unter Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, stufenweise schwerer in Methanol, Alkohol, Äther.

Carbäthoxyl-glycyl- β -aminobuttersäure-amid (α -Reihe).

0.9 g α -Di-ester wurden in der gleichen Weise amidiert. Der gewonnene Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Äther-Essigester. Die Ausbeute war 0.55 g statt 0.8 g. Man löste sie unter Verlusten zweimal aus wenig Aceton zu winzigen Nadeln um.

Bei 100° kein Verlust. — 2.861 mg 0.450 ccm N (19°, 756 mm).

C₉H₁₇O₄N₃ (231.2). Ber. N 18.18. Gef. N 17.93.

Das Monamid schmilzt bei 130—131°. Es löst sich sehr leicht in Wasser, den Alkoholen, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther. Nach der Analyse scheint keine Verdrängung des Äthyls erfolgt zu sein.

281. Carl G. Schwalbe und Gustav-Adolf Feldtmann: Über ein Vorkommen der *d*-Glucuronsäure in pflanzlichen Faserstoffen.

[Aus d. Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.]

(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Bei dem Aufschluß von Getreidestroh, Hanfschäben u. dergl. mit sauren Calciumbisulfit-Laugen hat sich gezeigt, daß sehr leicht Bildung von großen Mengen schwefliger Säure statthat, daß also die Base in unverhältnismäßig hohem Maße verbraucht wird. Aber auch bei den Laubhölzern ist der Verbrauch an Base bei der Aufschließung mit Calciumbisulfit-Lösung größer als bei den Nadelhölzern. Die Annahme liegt nahe, daß der Basenverbrauch möglicherweise durch in diesen Vegetabilien vorkommende Säuren bedingt ist. So glaubte Dietz¹⁾ bei den Stroharten zeigen zu können, daß der Aufschluß gelingt, sobald die Kieselsäure vor der Kochung entfernt ist. Wenn man in Betracht zieht, daß die Stroharten und Laubhölzer gemeinsam sich gegenüber den Nadelhölzern durch einen bedeutend höheren Gehalt an Pentosan²⁾ auszeichnen, so kommt man leicht zu dem Gedanken, daß das Pentosan kein einheitlicher Stoff ist, sondern daß in ihm saure Gruppen enthalten sind. Der eine von uns hat schon früher³⁾ bezweifelt, daß bei der Bestimmung der Pentosane durch Furfurol-Abspaltung alles abgespaltene Furfurol den Pentosanen entstammt. Andererseits sind Hägg-

¹⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 389 u. 505.

²⁾ Buche bis 33%; Nadelhölzer im allgemeinen nur 5—6%; Getreidestroh 26% und mehr.

³⁾ Schwalbe, Zur Kenntnis der Holz-Zellstoffe, Z. Ang. **31**, I 51 [1918].

lund und Klingstedt⁴⁾ bei ihren Untersuchungen über die Kohlenhydrat-Bestandteile von Sulfit-Zellstoff zu der Auffassung gelangt, daß neben dem Pentosan noch andere Verbindungen vorhanden sind, welche bei der Salzsäure-Destillation mit Phloroglucin niedergeschlagen werden, ohne ausschließlich aus Furfurol zu bestehen. Unsere Versuche sollten sich auf das Vorkommen von Furfurol abspaltenden Säuren in den für die Zellstoff-Fabrikation wichtigsten pflanzlichen Rohmaterialien und den daraus abgesehenen Zellstoffen beschränken, zu denen die Laubhölzer nicht gehören.

Da von E. Heuser und seinen Mitarbeitern⁵⁾ umfangreiche Arbeiten über das Pentosan des Getreide-Strohes vorliegen, glaubten wir unseren Untersuchungen den gleichen Rohstoff zugrunde legen zu sollen. Heuser erhält durch Kochen von gebleichtem Stroh-Zellstoff mit 6.5-proz. Natronlauge, Ausfällen des Xylans mit Fehlingscher Lösung als Kupfer-Xylan und Zersetzung desselben mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder durch Fällen nur mit Alkohol und Salzsäure 69.7% des im Stroh-Zellstoff ermittelten Xylans. Als Reinheitskriterium betrachtet er nicht nur die Bestimmung der Furfurol-Ausbeute bei der Destillation mit 12–13-proz. HCl bei 130–140° nach Tollens und Kroeber, sondern er verfolgt auch die Hydrolyse mit den verschiedensten Säuren nach der Reduktionsmethode von Bertrand und der Furfurol-Bestimmung. Auf diese Weise kommt er zu dem Schluß, daß der Xylan-Gehalt seines Präparates 96% beträgt. Sein Xylan ist frei von Lignin und Methyl-pentosan. Auch bemerkenswerte Mengen Hexosen lassen sich durch Vergärung nicht nachweisen. Die Polarisation der hydrolysierten Lösung ergab zu hohe Werte. Die Frage der Anwesenheit geringer Mengen Arabinose wurde offen gelassen. Wenn Heuser auch das Xylan durch Oxydation zu der Xylo-Trioxo-glutarsäure und durch die Darstellung des Osazons aus der Lösung des hydrolysierten Xylans, die kristallisierte Xylose durch Schmelzpunkt, Polarisation, Osazon und Xylonsäure-Bromcadmium-Doppelsalz identifizierte, so ist doch nur der Schluß erlaubt, daß das Hauptprodukt der Hydrolyse Xylose ist. Obgleich die quantitative Bestimmung der Xylose übereinstimmende Werte nach der Bertrandschen Reduktionsmethode und nach der Furfurol-Bestimmung ergibt, muß unseres Erachtens die Frage offen bleiben, ob nicht noch andere Körper in geringer Menge anwesend sein können, die ebenfalls reduzierend und Furfurol abspaltend wirken, die also bei der quantitativen Bestimmung nach beiden Methoden mitbestimmt werden. Als solche Stoffe, die aber auch gleichzeitig Säuren sind, kommen nur die Aldehyd-monocarbonsäuren der Kohlenhydrat-Gruppe mit 6 C-Atomen in Betracht, wie auch Heuser und Stöckigt⁶⁾ in Oxy-cellulose eine der Glucuronsäure nahestehende Säure vermuteten, ohne sie als solche isolieren und identifizieren zu können.

Qualitative Bestimmung der *d*-Glucuronsäure in gebleichtem Stroh-Zellstoff.

Als Ausgangsmaterial wurde gebleichter Stroh-Zellstoff gewählt, um von vornherein nicht von größeren Mengen Lignin gestört zu werden. Zum

⁴⁾ Papier-Fabr. 22, Beilage Cellulose-Chemie 5, 58 [1924].

⁵⁾ z. B. J. pr. [2] 103, 69–102 [1921–1922], 104, 259–281 [1922], 105, 232–241, 283–287 [1922–1923].

⁶⁾ Papier-Fabr. 20, Beilage Cellulose-Chemie 3, 61–76 [1922].

Herauslösen der Kohlenhydrat-Bestandteile aus dem Zellstoff standen uns grundsätzlich verschiedene Methoden nach den Literaturangaben zur Verfügung: Extrahieren des Zellstoffes einerseits mit 6-proz. Natronlauge bei Siedetemperatur oder mit 17-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur, andererseits mit verdünnten Säuren unter Druck oder mit konzentrierten Säuren und schließlich mit Wasser unter Druck.

Wir glaubten, das Arbeiten mit Alkali wählen zu sollen. Um bei der auf das Extrahieren nachfolgenden sauren Hydrolyse nicht zu große Mengen Schwefelsäure, die zur Neutralisation wieder großer Mengen Bariumcarbonats bedurften, anwenden zu müssen, wurde der Zellstoff mit $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge unter Druck extrahiert.

432 g lufttrockener, im Holländer aufgeschlagener, gebleichter Stroh-Zellstoff = 400 g abs. wurden mit 7 l $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge in einem eisernen Autoklaven auf 130–135° $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Der durch Filtration und Abpressen vom Zellstoff befreite Auszug war tiefbraun gefärbt⁷⁾, aber klar; das Alkali war beinahe aufgebraucht. Zu der gegen Lackmus nur schwach alkalisch reagierenden Lösung wurde soviel Schwefelsäure gegeben, daß die Lösung ungefähr $\frac{1}{2}$ % freie Säure enthielt. Diese saure Lösung wurde nach dem Vorgang von C. Neuberger⁸⁾ $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt. In dem Extrakt wurden nur 4,38% des von dem Ausgangs-Zellstoff abgespaltenen Furfurols (16,13%) gefunden, in dem restierenden Zellstoff 66,49%, so daß also 29,13% Furfurol zerstört waren. Durch die Druck-Hydrolyse mit der schwachen Natronlauge machten wir uns also von dem Hauptteil der Furfurol liefernden Stoffe frei, da ja $\frac{2}{3}$ im Zellstoff blieben. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit, welche deutliche Naphthoresorcin-Reaktion⁹⁾ gab und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sofort reduzierte, gegen Kongopapier mit Bariumcarbonat neutralisiert worden war, wurde die vom Bariumsulfat und überschüssigen Carbonat befreite klare Lösung — der Rückstand zeigte übrigens noch die Naphthoresorcin-Reaktion — mit Bleiessig gefällt. Die entstandenen Bleiverbindungen wurden in 1 l Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nun wurde von dem Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum bei 40° zum Sirup eingedampft. Das braune, sauer reagierende Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Da der nach Verdunsten des Alkohols zurückbleibende, immer noch bräunliche Sirup nicht krystallisierte, wurde er noch mehrmals mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und wieder eingedunstet. Endlich wurde eine kleine Menge nur noch ganz schwach gefärbter Krystalle erhalten, die, in 12-proz. Salzsäure gelöst, auf Furfurol-Abspaltung positiv reagierten (Rotfärbung von Anilinacetat-Papier) und die Naphthoresorcin-Reaktion gaben.

Zur Identifizierung des Körpers wurde das Cinchoninsalz benutzt, da es einmal für die Trennung der Glucuronsäure von den Zuckern gut brauchbar ist, und da auch das Cinchoninsalz der *d*-Galakturonsäure nach F. Ehrlich¹⁰⁾ leicht krystallisiert. In die siedende wäßrige Lösung des Produktes wurde festes Cinchonin in kleinen Mengen bis zur alkalischen Reaktion eingetragen.

⁷⁾ Die dunkle Farbe kommt offenbar von zerstörtem Xylan.

⁸⁾ B. 33, 3315–3323 [1900].

⁹⁾ Nach Tollens in der von van der Haar einwandfreier gestalteten Ausführung, Bio. Z. 88, 205–212 [1918].

¹⁰⁾ Ch. Z. 41, 197–200 [1917].

Beim Erkalten fiel der Überschuß von Cinchonin aus. Nach dem Abfiltrieren und Einengen krystallisierte ein Cinchoninsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Wasser rein weiße Nadeln bildete. Schmp. 202° (204°).

$[\alpha]_D = +139.9^{\circ}$ ($+138.6^{\circ}$) ($c = 2.096\%$, $\alpha = 1.5^{\circ}$, 0.5 dm)¹¹⁾.

0.1127 g Sbst.: 5.8 ccm N (21° , 749 mm). — 0.0964 g Sbst.: 5.0 ccm N (21° , 748 mm).

$C_6H_{10}O_7$, $C_{19}H_{22}ON_2$. Ber. N 5.74. Gef. N 5.89, 5.93.

Auch das Cinchoninsalz spaltete Furfurol ab und gab deutlich die Naphthoresorcin-Reaktion; somit war der Körper als Cinchoninsalz der *d*-Glucuronsäure identifiziert.

Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung der Glucuronsäure bestehen zwei Möglichkeiten: Man kann entweder das durch Salzsäure abgespaltene Kohlendioxyd oder die durch Oxydation entstehende *d*-Zuckersäure in geeigneter Weise zur Wägung bringen. Die Bestimmung des abgespaltenen Furfurols durfte naturgemäß wegen der großen Mengen Pentosan gar nicht in Erwägung gezogen werden. Die Oxydationsmethode anzuwenden, erschien uns nicht einwandfrei, da durch die hydrolysierende Wirkung der zur Oxydation zu benutzenden Salpetersäure die Cellulose verzuckert und dadurch die Bestimmung der Zuckersäure zu hohe Resultate geben würde. Auch die Oxydation mit Brom würde durch die gleichzeitige Mitoxydation von *d*-Glucose zu hohe Werte vortäuschen.

Die Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure hat natürlich den Nachteil, daß nicht nur alle Carboxylgruppen CO_2 abspalten, sondern daß z. B. auch Diketone, wie Heß¹²⁾ bei einer Besprechung der Oxy-cellulose auseinandersetzte, bei der hydrolytischen Spaltung Kohlensäure erzeugen, ohne daß eine Carboxylgruppe vorhanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure benutzten wir die Versuchsanordnung von Tollens und Lefèvre¹³⁾ mit den von Heuser und Stöckigt¹⁴⁾ angegebenen Verbesserungen. In Abänderung derselben bedienten wir uns zur CO_2 -Adsorption der bekannten Natronkalk-Apparate nach Dennstedt. Wenn es erlaubt ist, die gesamte abgespaltene Kohlensäure als von der Glucuronsäure herstammend aufzufassen, dann erhält man das vorhanden gewesene Quantum Glucuron durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes CO_2 mit 4. Auf diese Weise müßte der gebleichte Stroh-Zellstoff 1.49% Glucuron enthalten. Diese Bestimmungsmethode scheint aber für Zellstoffe nicht einwandfrei zu sein, worauf Heuser aufmerksam machte, insofern als diese Kohlensäure in Form von Carbonaten von der Fabrikation her enthalten. Um diesen Fehler auszuschalten, wurden 100 g abs. gedachter, im Holländer aufgeschlagener, gebleichter Stroh-Zellstoff mit 2 l einer 1-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. im Autoklaven auf 135° erhitzt. Nachdem so die Carbonate sicher zerstört waren, enthielt der zurückbleibende Stoff 0.4365 g Glucuron, der Schwefelsäure-Extrakt 0.5743 g, so daß also das Ausgangsprodukt 1.01% Glucuron enthalten mußte. Die

¹¹⁾ Die entsprechenden Daten des galakturonsauren Cinchonins sind: Schmp. 158° ; $[\alpha]_D = +134^{\circ}$.

¹²⁾ Papier-Fabr. 23, 126 und 168 [1925].

¹³⁾ B. 40, 4513—4523 [1907].

¹⁴⁾ a. a. O.

betreffenden Furfurol-Zahlen waren $7.9744 \text{ g} + 7.1180 \text{ g} = 15.0924 \text{ g}$; es waren also rund 1% Furfurol durch die Kochung zerstört worden. Zur Kontrolle mußte aber auch der bei der qualitativen Darstellung der Glucuronsäure eingeschlagene alkalische Weg quantitativ verfolgt werden. Wenn ebenfalls von 100 g abs. gedachtem Zellstoff ausgegangen war, enthielt der Extrakt 0.4950 g Glucuron, der restierende Zellstoff 0.5621 g, im ganzen waren also 1.0571 g Glucuron in 100 g Zellstoff vorhanden. Der restierende Zellstoff, der von der Alkali-Behandlung trotz Auswaschens noch freies Alkali und damit Carbonat enthalten mußte, wurde vor der CO_2 -Bestimmung mit so viel 1-proz. Salzsäure 1 Stde. gekocht, daß die Flüssigkeit nach dem Auffüllen mit konz. Salzsäure auf 12% freie Salzsäure das von Tollens geforderte Volumen hatte (für 4 g Zellstoff 200 ccm). Der von vornherein dieser Vorbehandlung unterzogene Zellstoff gab 1.07% Glucuron; diese drei Werte stimmen also recht gut überein.

Material	gebl. Stroh-Zellstoff	Weizenstroh	Roggenstroh	Fichtenholz			alkalische Holz-Zellstoffe ¹⁵⁾		
				Hobel-späne	ge-raspelt	ge-raspelt vorbhlt.	III.	IV.	XIII.
angew. abs. Sbst.	3.7124	3.5833	3.5888	3.5728	3.5728	3.5728	3.7314	3.7554	3.7534
g CO_2	0.0099	0.0369 0.0365	0.0374 0.0363	0.0263	0.0269	0.0278	0.0229 0.0222	0.0067 0.0075	0.0066 0.0058
% Glucuron	1.07	4.10	4.11						
% CO_2	0.27	1.02	1.03	0.74	0.75	0.78	0.60	0.19	0.16

Bei der Übertragung der Methode auf andere pflanzliche Rohstoffe und Zellstoffe, aus denen aber nicht qualitativ die Glucuronsäure isoliert wurde, sind die in der Tabelle zusammengestellten Werte erhalten worden. Bei dem Weizenstroh sind 4.72% des abgespaltenen Furfurols (15.80%) auf das Konto von Glucuron zu setzen. Die untersuchten ungebleichten Holz-Zellstoffe sind nach verschiedenen alkalischen Verfahren gekocht, III. mit Schwefelnatrium, IV. mit Natronlauge, XIII. mit Sulfatlauge; zu der Bestimmung wurden sie der oben angegebenen Vorbehandlung unterzogen. Um bei der Analyse des Holzes einen möglicherweise durch die Kohlensäure¹⁶⁾, die frisches Holz beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur abgibt, entstehenden Fehler auszuschalten, wurde eine Vergleichsbestimmung mit 1-proz. Salzsäure vorbehandelt.

Wenn auch vorliegende Arbeit in den technischen Gesichtspunkten, aus denen heraus sie unternommen war, enttäuschte, so führte sie doch zu dem interessanten Ergebnis, daß die Glucuronsäure, die bisher nur

¹⁵⁾ Heuser und Stöckigt fanden für ungebleichten Sulfit-Zellstoff 0.08% CO_2 , für gebleichten Sulfit-Zellstoff 0.24%, für gebleichten Natron-Zellstoff 0.22% CO_2 .

¹⁶⁾ Hilding Bergström und vor ihm Saussure und v. Liebig (Papier-Fabr. 22, 37 [1924]).

äußerst selten im Pflanzenreich nachgewiesen wurde — von van der Haar¹⁷⁾ im Kastaniensamen-Saponin, von Tschirch und Gauchmann¹⁸⁾ bei der Hydrolyse der Glycyrrhizinsäure —, in einem so verbreiteten pflanzlichen Produkt, wie es das Stroh darstellt, vorkommt.

Eberswalde, im Mai 1925.

282. C. Paal und Hans Boeters: Über kolloides Kobaltihydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Die Darstellung von kolloidem Kobaltihydroxyd aus primär entstehendem Kobaltohydroxyd unter Verwendung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium¹⁾ als Schutzkolloide nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren ist bisher nur in der Patentliteratur kurz beschrieben worden. In der Folge wurde Kobaltohydroxyd, frei von Schutzkolloiden als sehr verdünntes, unbeständiges Hydrosol von Arthur Müller²⁾ erhalten. Im Anschlusse an eine schon vor längerer Zeit erschienene Mitteilung über kolloides Nickelhydroxyd⁴⁾ berichten wir nachstehend über die Gewinnung von kolloidem Kobalto- und Kobaltihydroxyd.

Werden wäßrige Lösungen der vorgenannten Schutzkolloide abwechselnd in kleinen Anteilen mit verdünnter Kobaltchlorür-Lösung und Natronlauge versetzt, so entsteht zuerst ein rötlicher Niederschlag, der auf Zusatz des Alkalis mit im durchfallenden Licht grüner, im reflektierten Licht rotbrauner Farbe als Kobaltohydroxyd-Hydrosol in Lösung geht. Wie bei den entsprechenden Nickelhydroxydul-Hydrosolen (l. c.), ist die Schutzwirkung der Salze der beiden Eiweiß-Spaltprodukte im Vergleich zu der gegenüber anderen anorganischen Hydrosolen, insbesondere von Metall-Kolloiden, nur gering. Schon nach Zugabe einer 10% Kobalt entsprechenden Menge an Kobaltsalz macht sich Trübung bemerkbar, die durch Natronlauge nicht mehr kolloid gelöst wird. Die so erhaltenen Kobalthydroxydul-Hydrosole wurden durch Dialyse gereinigt, die ungefähr 3—4 Tage Zeit beansprucht. Hierbei tritt durch den Luft-Sauerstoff Oxydation zum Kobaltihydroxyd-Hydrosol, Co(OH)_3 , ein, die sich durch einen allmählich vor sich gehenden Farbenwechsel von Grün in Rotbraun im durchfallenden Licht und von Rotbraun in Schwarz im auffallenden Licht kund gab. Das durch Dialyse von Elektrolyten befreite Hydrosol ließ sich ohne Schwierigkeit durch Eindunsten in feste, viele Jahre kolloidlöslich bleibende Form überführen, deren Kobalt-Gehalt jedoch 10% nicht überstieg.

Ein Versuch, durch Vorbehandlung der beiden Schutzkolloide mit Natronlauge eine Steigerung der Schutzwirkung zu erreichen, wie dies mit Erfolg bei der Darstellung hochprozentiger Kupferhydroxyd-Hydrosole gelungen war⁵⁾, führte nicht zum Ziel. Als wir jedoch, um unmittelbar zum Kobaltihydroxyd-Sol zu gelangen, die Umsetzung des Kobaltchlorürs mit Natronlauge in Gegenwart der Schutzkolloide unter Zusatz von Hydro-

¹⁷⁾ R. 42, 1082 [1923]. ¹⁸⁾ Ar. 246, 545—558 [1908].

¹⁾ B. 35, 2195 [1902]. ²⁾ D. R. P. 180729, C. 1907, I 856.

³⁾ Z. a. Ch. 57, 315. ⁴⁾ B. 47, 2200 [1914].

⁵⁾ Kolloid-Zeitschr. 30, I [1922].