

Name	Siedepunkt	spez. Gew.	Brechungsindex n_D
Furan	32° (760 mm)	0.944 (15°)	
Tetrahydro-furan	67° (760 mm)		
Furfurol-oxim	98° (9 mm)		krystallinisch
Tetrahydro-furfurol-oxim	110° (8 mm)	1.1314 (18°)	1.4845 (18°)
Furan- α -nitril	51° (23 mm)	1.0790 (25°)	1.4739 (25°)
Tetrahydro-furan- α -nitril	82° (23 mm)	1.0295 (25°)	1.4351 (25°)
α -Furfurylamin	145° (757 mm)	1.0550 (17°)	1.4900 (17°)
Tetrahydro- α -furfurylamin	154° (750 mm)	0.9792 (17°)	1.4580 (17°)

Ich möchte auch diese Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. N. J. Demjanow meinen innigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und seinen Beistand bei Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

441. Ludwig Kalb und Friedrich v. Falkenhäusen: Über die Oxydation von Cellulose in Lösung (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 2. November 1927.)

Im Laufe der eingehenden Untersuchungen, welche die Oxydation der Cellulose durch zahlreiche Forscher erfahren hat, ist die Uneinheitlichkeit des Reaktionsverlaufes und der entstehenden sog. Oxy-cellulosen immer mehr zutage getreten. Nach K. Heß¹⁾ liegen hier Gemische von unangegriffener Cellulose, alkali-löslicher Cellulose („Cellulose A“²⁾) und verhältnismäßig geringen Mengen chemisch abgebauter Cellulose vor, eine Auffassung, für die neuerdings K. Heß und G. Katona³⁾ wichtige Beweise beibringen konnten. Sehr ähnliche Auffassungen haben in den letzten Jahren P. Karrer und Th. Lieser⁴⁾, sowie H. Hibbert und J. L. Parsons⁵⁾ ausgesprochen. Die genauere Erforschung jener Abbauprodukte, welche den oxydierten Cellulosen die bekannten Eigenschaften: Reduktionsvermögen gegenüber Fehling-Lösung, Acidität und die meist deutlich ausgeprägten Reaktionen der Glykuronsäure verleihen, scheint uns eine wichtige, noch unvollständig gelöste Aufgabe zu sein. Besonders würde die Isolierung gut definierter Zwischenstufen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen interessieren, da sie für das Konstitutions-Problem der Cellulose von Bedeutung sein könnten. Gerade der oxydative Abbau hätte vor dem hier üblichen der Säure-Hydrolyse den Vorzug, daß er unter Bedingungen ausgeführt werden kann, welche die Bildung von Reversionsprodukten unwahrscheinlich machen.

Bei den bisherigen Versuchen zur Oxydation der Cellulose wurde immer festes Material, wie Baumwolle, Filtrierpapier, auch umgefällte Cellulose, verwendet. Die Reaktions-Bedingungen hierbei sind als nicht günstig zu bezeichnen, weil das Oxydationsmittel vornehmlich an der Oberfläche des

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 993 [1924].

²⁾ Heßsche Bezeichnung für physikalisch destrukturierte, chemisch unveränderte Cellulose, welche in 8-proz. Natronlauge löslich ist. Siehe auch Th. Lieser, Cellulose-Chemie **7**, 87 [1926]. ³⁾ A. **455**, 214 [1927]. ⁴⁾ Cellulose-Chemie **7**, 1 [1926].

⁵⁾ Cellulose-Chemie **7**, 97 [1926]; Soc. chem. Ind. **44**, 473 [1925].

Materials angreift und die in den äußeren Schichten zunächst entstehenden Zwischenprodukte gleich in weitgehendem Maße zu Körpern höherer Oxydationsstufen, wie Kohlendioxyd, Oxalsäure u. a., weiteroxydiert, während andererseits die erhältlichen „Oxy-cellulosen“ aus zum größten Teil chemisch unverändertem Material bestehen.

In der Absicht, günstigere Reaktions-Bedingungen zu schaffen, haben wir die Oxydation von Cellulose in Lösung studiert. Am geeignetsten erschien hierfür die Lösung in Kupferoxyd-Ammoniak. Es ist bekannt und bereits von Prud'homme⁶⁾ beobachtet worden, daß die darin gelöste Cellulose schon durch die Einwirkung des Luft-Sauerstoffs langsam anoxydiert wird.

Als Oxydationsmittel verwendeten wir anfänglich Ammoniumpersulfat⁷⁾, gingen aber bald wegen der dabei auftretenden Aussalzungserrscheinungen zu Kaliumpermanganat über. Wir ließen in mehreren Versuchsreihen steigende Mengen dieses Oxydationsmittels auf Cellulose-Lösung einwirken. Bei niedrigen Oxydationsgraden, nämlich unterhalb etwa 0.5 Atomen aktivem Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$, erhielten wir Produkte, die einen kontinuierlichen Übergang von der betreffenden umgefällten Cellulose⁸⁾ zu vollkommen in 10-proz. Natronlauge löslichen „Oxy-cellulosen“ darstellten. Die vollkommene Alkali-Löslichkeit begann bei Filtrierpapier mit 0.03 Atomen, bei Baumwolle mit 0.2 Atomen Sauerstoff⁹⁾.

Bei Oxydationsgraden oberhalb etwa 0.5 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ entstanden überraschenderweise schon nur mehr wasser-lösliche Oxydationsprodukte, und zwar bei Filtrierpapier wie Baumwolle. Vergleicht man damit, daß H. Hibbert und J. L. Parsons⁴⁾ bei der Oxydation von fester Baumwolle mit Permanganat bei ähnlichen Oxydationsgraden Produkte erhielten, die erst zum kleineren Teil in Natronlauge löslich waren, so geht daraus hervor, wieviel gleichmäßiger das Oxydationsmittel bei unserer Arbeitsweise durchreagiert.

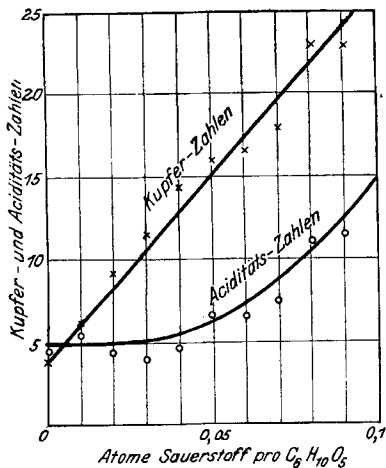
⁶⁾ Journ. Soc. Dyers Colourists 1891, 148. — Chem.-Ztg. Repert. 1891, 184.

⁷⁾ Wasserstoffsuperoxyd schied aus, da es die Schweizer-Lösung in heftiger Reaktion zersetzt.

⁸⁾ Die im Blindversuch aus der nicht-oxydierten Lösung mit Säure ausfällbare Cellulose diente als Vergleichsbasis für die Eigenschaften und Ausbeuten der oxydierten Cellulosen. Ein Vergleich mit dem Ausgangsmaterial selbst wäre deshalb nicht richtig, weil dieses infolge der unvermeidlichen Autoxydation während der Herstellung, Filtration und Aufbewahrung der Lösung (Alter unserer Lösungen: 3—4 Tage) schon bis zu einem gewissen, natürlich nur sehr geringen Grade „Oxy-cellulose“-Eigenschaften annimmt. Bekannt ist ja, daß die aus länger aufbewahrten Kupferoxyd-Ammoniak-Lösungen ausgefällte Cellulose erhöhte Kupferzahlen aufweist. Auch die Ausbeuten müssen auf die ausfällbare Cellulose-Menge bezogen werden, da diese hinter der Einwage immer etwas zurücksteht. Es ist unter diesen Umständen klar, daß nur solche Versuche streng unter sich vergleichbar sind, welche gleichzeitig unter Benutzung ein und derselben Cellulose-StammLösung ausgeführt wurden.

⁹⁾ Trotzdem hier verschiedene Versuchsreihen vorliegen, was einen exakten Vergleich ausschließt, halten wir es doch für wahrscheinlich, daß das so beträchtlich frühere Eintreten der Alkali-Löslichkeit beim Filtrierpapier mit den eingreifenderen technischen Prozessen, welche dieses Material durchgemacht hat, zu erklären ist. Seine Cellulose ist stärker „destrukturiert“ und steht der alkali-löslichen Cellulose schon von vornherein näher als die im anderen Falle verwendete Baumwoll-Watte.

Bemerkenswert sind die Beziehungen zwischen Reduktionsvermögen und Acidität in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad bei den erhaltenen oxydierten Cellulosen.



Wir geben als Beispiel das Schaubild der Analysen-Ergebnisse (Kupfer- und Aciditäts-Zahlen) unserer Versuchsreihe I mit Filtrierpapier als Ausgangsmaterial (s. a. Tabelle auf S. 2519). Die Ausbeuten innerhalb der hier betrachteten niedrigen Oxydationsgrade (0—0.09 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$) waren quantitativ. Da also nebenbei noch keine wasser-löslichen Oxydationsprodukte entstanden waren, geben diese oxydierten Cellulosen Aufschluß über die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs¹⁰⁾.

Man sieht, wie das Reduktionsvermögen mit zunehmendem Oxydationsgrad gleichmäßig ansteigt, während die Acidität später, dann aber rascher zunimmt. Einen analogen Verlauf lassen auch die Analysen-Resultate der Versuchsreihen II und III (s. Tabelle) erkennen.

Mit allem Vorbehalt, der angesichts verschiedener Unsicherheitsfaktoren, wie der Bestimmung der Acidität¹¹⁾ und der schwer ganz einwandfrei ausführbaren Isolierung der oxydierten Cellulosen, geboten erscheint, glauben wir, aus dem Kurvenbild doch das eine schließen zu dürfen, daß bei der Oxydation der Cellulose zunächst primäre Alkohol-Gruppen in Aldehyd-Gruppen übergehen, und erst im weiteren Verlaufe Carboxyl-Gruppen gebildet werden. Wenn dies für die hier vorliegende alkalische Oxydation ausgesagt wird, so kann natürlich bei stark saurer Oxydation das anfänglich auftretende Reduktionsvermögen der „Oxy-cellulosen“ nebenher mehr oder weniger durch Hydrolyse verursacht sein. Für unseren Fall ist die Feststellung von K. Heß, W. Weltzien und E. Meßmer¹²⁾ von Wichtigkeit, daß bei der Auflösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak an sich keine Hydrolyse stattfindet. Eine andere, noch offen bleibende Frage ist, ob die durch Oxydation einmal verän-

¹⁰⁾ und damit vermutlich auch des aufgewendeten Sauerstoffes; denn erst bei den höchsten Oxydationsgraden der Reihen II und III macht sich nebenbei Ammoniak-Oxydation durch geringe Stickstoff-Entwicklung während der Reaktion bemerkbar.

¹¹⁾ Die Aciditäts-Zahl wurde nach C. G. Schwalbe und E. Becker, B. 54, 545 [1921], durch Titration mit $n/100$ -NaOH bestimmt. Nach Abschluß dieser Arbeit haben E. Schmidt, K. Meinel und E. Zintl, B. 60, 503 [1927], eine neue, genauere Methode zur Bestimmung freier bzw. in leicht verseifbarer Ester- oder Lacton-Form vorliegender Carboxylgruppen in Polysacchariden veröffentlicht. Sie besteht in der Titration auf konduktometrischem Wege und wurde von den genannten Forschern u. a. auch auf Oxy-cellulose mit positivem Erfolg angewandt. Da diese Methode — ebenso wie die gewöhnliche, direkte Titration nach C. G. Schwalbe und E. Becker — Täuschungen durch Adsorption von NaOH an Cellulose ausschließt, so ist auch auf diesem Wege das Vorhandensein salzbildender Carboxylgruppen in den oxydierten Cellulosen bewiesen.

¹²⁾ A. 435, 1 [1924].

derten Cellulose-Komplexe durch das anwesende Ammoniak sekundär auch hydrolytisch weiter abgebaut werden können. Wir kommen also im ganzen zu derselben Auffassung über den Oxydations-Mechanismus wie H. Hibbert und J. L. Parsons.

Um einen Einblick in den Charakter der wasser-löslichen Produkte, die bei mittleren Oxydationsgraden in steigendem Maße neben den unlöslichen Oxy-cellulosen, bei höheren, wie bemerkt, ausschließlich entstehen, haben wir mehrfach Oxydations-Gemische der letzteren Art nach vorsichtigem Ansäuern (unter gleichzeitiger Reduktion des Mangandioxydes) der Dialyse unterworfen. Es sollte dadurch ermittelt werden, inwieweit diese Lösungen noch höhermolekulare Abbauprodukte kolloiden Charakters enthielten. Wir dialysierten bis zur Abwesenheit von Sulfat-, Kupfer- und Mangan-Ion, wobei natürlich auch Anteile an organischer Substanz, zumal Produkte weitergehenden Abbaus, durch die Membran diffundierten und der Untersuchung entgingen. Der Hüllen-Inhalt wurde im Vakuum eingeengt und die Ausbeute an Trockenrückstand, sowie dessen Kupfer- und Aciditäts-Zahl bestimmt. Es lieferte beispielsweise ein Oxydationsversuch, bei welchem 2 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ zur Anwendung gekommen waren, 58 % Rückstand mit der Kupferzahl 41.5 und der Aciditätszahl ca. 240. Die Rückstände waren wieder klar in Wasser auflösbar.

Mit der genaueren Untersuchung der wasser-löslichen Produkte sind wir noch beschäftigt und möchten daher auch mit einer theoretischen Auswertung des überraschenden Ergebnisses, daß sie schon bei so niedrigen Oxydationsgraden ausschließlich entstehen, noch zurückhalten. Einstweilen lenkten wir unser Hauptaugenmerk auf die Tatsache, daß die erwähnten Dialysen-Rückstände starke Naphthoresorcin-Reaktion auf Glykuronsäure zeigten, was uns zu dem Versuch veranlaßte, diese Säure nach C. Neuberger¹³⁾ in Form des Cinchonin-Salzes zu isolieren. Wir benutzten hierfür einen Teil des obigen, mit 2 Atomen Sauerstoff, dem für die Bildung der Säure theoretisch günstigsten Oxydationsgrade, hergestellten Präparates. Nach dem im Versuchsteil näher beschriebenen Arbeitsgang konnten wir in der Tat glykuronsaures Cinchonin vom Schmp. 204° zur Abscheidung bringen und mit einem Vergleichspräparat¹⁴⁾ durch die Mischprobe, die keine Depression ergab, identifizieren.

Die Auffindung der Glykuronsäure in den Dialysen-Rückständen ist insofern merkwürdig, als man eigentlich ihr Diffundieren durch die Membran hätte erwarten sollen. Die Erscheinung läßt darauf schließen, daß sie zunächst in irgendeiner, noch näher zu untersuchenden, chemischen oder adsorptiven Bindung vorliegt und erst im Verlaufe der zur Isolierung des Cinchonin-Salzes führenden Operationen losgetrennt wird.

Bekanntlich ist die Glykuronsäure längst als Bestandteil der oxydierten Cellulosen indirekt durch deren Eigenschaft, beim Erhitzen mit Salzsäure Furfurol abzuspalten, nachgewiesen. Schon L. Vignon¹⁵⁾, sowie O. v. Faber und B. Tollens¹⁶⁾ vermuteten im Glykuronsäure-lacton die eigentliche Grundsubstanz der „Oxy-cellulosen“. E. Heuser und F. Stöckigt¹⁷⁾ konnten den Nachweis weiter bekräftigen, indem sie zeigten, daß oxydierte Cellulose neben Furfurol auch Kohlendioxyd abspaltet, und daß sie die

¹³⁾ B. 33, 3322 [1900].

¹⁴⁾ Für freundliche Überlassung dieses aus hydrolysiertes Poly-glykuronsäure von Braunalgen (*Fucus serratus*) gewonnenen Präparates sind wir Hrn. Prof. E. Schmidt zu bestem Danke verpflichtet. Vergl. B. 59, 1585 [1926].

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 21, 599 [1899].

¹⁶⁾ B. 32, 2600 [1899].

¹⁷⁾ Cellulose-Chemie 3, 61 [1922].

Naphthoresorcin-Reaktion gibt. Die Abscheidung der Glykuronsäure in Substanz war ihnen aber nicht eindeutig gelungen. Diese bis heute bestehende Lücke konnte durch vorliegende Arbeit nunmehr ausgefüllt werden.

Beschreibung der Versuche.

Versuchsreihen I und II mit Filtrierpapier als Ausgangsmaterial.

Herstellung der Cellulose-Lösung: Man versetzt 100 g gepulvertes kryst. Kupfersulfat mit 250 ccm 25-proz. Ammoniak, verrührt den entstandenen, dunkelblauen Krystallbrei unter Eiskühlung mit weiteren 250 ccm Ammoniak und 140 ccm 17-proz. Natronlauge und schüttelt mit 25 g Filtrierpapier ca. 24 Stdn. auf der Maschine, bis die Masse homogen geworden ist. Nun verdünnt man mit Wasser auf 2 l und saugt von Spuren ungelöster Cellulose über Asbest ab.

Versuchsreihe I: Zu Nr. 1—10 dienten je 195 ccm einer nach obiger Vorschrift bereiteten Stammlösung, enthaltend je 2.59 g an eingewogener Cellulose (= 0.016 Mol. $C_6H_{10}O_5$). Es wurde bei Zimmer-Temperatur mit 0.04-n. Kaliumpermanganat-Lösung, entsprechend 0—0.09 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$, oxydiert. Das Kaliumpermanganat war nach kurzem Stehen entfärbt. Die Reaktionsgemische wurden dann mit einer zur Lösung des ausgeschiedenen Mangandioxydes ausreichenden Menge schwefliger Säure versetzt und unter Kühlung langsam mit Schwefelsäure kongosauer gemacht. Dabei schieden sich die oxydierten Cellulosen als schleimige Niederschläge ab. Sie wurden auf gehärtetem Filter abgesaugt und sehr gründlich durch häufiges Aufschlänmen mit Wasser und Absaugen gewaschen. In der Trockenpistole über siedendem Aceton bei 12 mm zur Gewichtskonstanz gebracht, stellten sie grünliche, z. T. hornartige, schwer pulverisierbare Massen dar, die frei von Kupfer waren. Der Aschen-Gehalt (0—0.7%) ist in den Analysen-Resultaten berücksichtigt.

Versuchsreihe II: In Nr. 11—17 wurden dieselben Cellulose-Mengen, jedoch mit 0.1—0.2 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$, oxydiert. Da eine andere, wenn auch möglichst gleich der ersten hergestellte Cellulose-Stammlösung verwendet wurde, schließen Kupfer- und Aciditäts-Zahl von Nr. 11 nicht an die Zahlen von Nr. 10 an (vergl. Anm. 8). Die Ausbeuten an Oxy-cellulosen sinken von Nr. 11 ab rasch. Bei Nr. 15 wurden nur noch Spuren gefällt, die für eine Untersuchung nicht mehr ausreichten.

Versuchsreihe III mit Baumwolle als Ausgangsmaterial.

Herstellung der Cellulose-Lösung: Gebleichte Watte wurde mit 10-proz. Natronlauge mercerisiert, scharf abgepreßt, sorgfältig neutral gewaschen und luft-trocken verarbeitet. Zur Bestimmung des Trockengewichtes wurde ein aliquoter Teil noch mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und bei 105° zur Gewichtskonstanz gebracht. 40 g des so vorbehandelten Materials wurden mit 24 g kryst. Kupfersulfat, 300 ccm 25-proz. Ammoniak und 40 ccm 15-proz. Natronlauge durchgeknetet und dann mit 1200 ccm Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung ca. 24 Stdn. geschüttelt. Letztere wurde nach Gibson¹⁸⁾ durch Sättigen von 25-proz. Ammoniak mit Kupferhydroxyd hergestellt und enthielt 10 g Kupfer im Liter. Die Cellulose-Lösung wurde auf 4 l aufgefüllt und von geringen Spuren Ungelöstem durch Asbest filtriert.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **117**, 479 [1920].

Oxydation: Zu den Versuchen Nr. 18—24 wurden je 270 ccm, enthaltend je 2.43 g = 0.015 Mol. $C_6H_{10}O_5$, mit 0—2 Atomen Sauerstoff oxydiert. Es wurde wie in Reihe I verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß die Oxy-cellulosen, um mögliche Veränderungen durch den Trockenprozeß zu vermeiden, als dünne Pasten aufbewahrt wurden. Dies geschah in Flaschen aus Jenaer Glas, in denen die Pasten vor jeder Entnahme zu den Analysen mehrere Stunden auf der Maschine bis zur vollkommenen Homogenisierung geschüttelt wurden. Die Trockengewichts-Bestimmung erfolgte wieder in der Pistole über siedendem Aceton. Dieselben Proben dienten auch zur Bestimmung des Aschen-Gehaltes (0—1 %).

Nr. der Reihe Material	Nr. des Versuchs	Oxydationsgrad O: $C_6H_{10}O_5$	Ausbeute an Cellulose bzw. oxydiert. Cellulose g	Kupferzahl ¹⁹⁾	Aciditäts-Zahl ²⁰⁾	löslich in 10-proz. NaOH	Naphthoresorcin-Reaktion ²¹⁾	
I. Filtrierpapier Einwage: je 2.59 g	1	0	2.12	3.9	4.5	sehr wenig		
	2	0.01	2.00	6.1	5.3	reichlich		
	3	0.02	2.16	9.1	4.4	„		
	4	0.03	2.12	11.6	4.0	völlig		
	5	0.04	2.02	14.4	4.8	„		
	6	0.05	2.10	16.0	6.8	„		
	7	0.06	2.10	16.6	6.6	„		
	8	0.07	2.14	18.0	7.6	„		
	9	0.08	2.08	23.0	11.1	„		
	10	0.09	2.13	23.0	11.7	„		
II. Filtrierpapier Einwage: je 2.59 g	11	0.1	2.05	19.2	7.4	völlig		
	12	0.2	1.73	29.6	29.8	„		
	13	0.3	1.13	44.4	60.1	„		
	14	0.4	0.97	52.3	107.5	„		
	15	0.5	Spuren			„		
	16	I		nur wasser-lösliche Produkte				
III. Baumwolle Einwage: je 2.43 g	17	0	2.26	4.4	3.1	sehr wenig	negativ	
	18	0.05	2.25	8.2	4.3	mäßig	schwach ²²⁾	
	19	0.1	1.94	12.2	5.2	reichlich	„	
	20	0.2	1.47	25.0	37.1	völlig	stark ²³⁾	
	21	0.3	0.98	32.0	55.1	„	„	
	22	0.4	0.31	39.1	77.6	„	„	
	23	0.5	nur wasser-lösliche Produkte				„	„
	24	2	1.41 ²⁴⁾	41.5 ²⁴⁾	240 ²⁴⁾		„	„

¹⁹⁾ Die Bestimmung der Kupferzahl nach C. G. Schwalbe (=g reduziertes Cu auf 100 g aschen-freie Sbst.) erfolgte in der Ausführung von E. Hägglund, „Der Papierfabrikant“ 17, 301 [1919].

²⁰⁾ Aciditäts-Zahl nach C. G. Schwalbe und E. Becker (=ccm $n/100$ -NaOH auf 1 g aschen-freie Sbst.), B. 54, 545 [1921].

²¹⁾ Reaktion auf Glykuronsäure nach B. Tollens, B. 41, 1788 [1908]. — Cellulose-Chemie 3, 61 [1922]. — C. Neuberg und S. Saneyoshi, Biochem. Ztschr. 36, 56 [1911]. — A. W. van der Haar, ebenda 88, 205 [1918].

²²⁾ Kein deutliches Spektralband bei D-Linie.

²³⁾ Scharfes Band bei D-Linie.

²⁴⁾ Diese Zahlen beziehen sich auf den Trockenrückstand der Dialyse.

Die Aufarbeitung der wasser-löslichen Produkte von Nr. 24 ist im theoret. Teil beschrieben.

Isolierung der Glykuronsäure als Cinchonin-Salz¹³).

0.27 g Trockenrückstand der Dialyse von Versuch Nr. 24 (Reihe III) wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Blutkohle behandelt, mit Bariumhydroxyd gefällt und der entstandene Niederschlag mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die saure Lösung wurde vom Bariumsulfat abfiltriert, nochmals mit Blutkohle behandelt, mit Bariumhydroxyd gefällt und der Niederschlag wieder mit wenig Schwefelsäure zersetzt. Die vom Bariumsulfat filtrierte Flüssigkeit wurde nun ammonjakalisch gemacht und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit sehr wenig konz. Salzsäure verrieben, um die organische Säure wieder in Freiheit zu setzen, und mit Alkohol aufgenommen. Die ausfallenden Salze (Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid) wurden abfiltriert und in das Filtrat in der Hitze Cinchonin eingetragen. Jetzt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand überschüssiges Cinchonin durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die wäßrige Lösung zur Krystallisation eingeengt. Das sich abscheidende glykuronsaure Cinchonin wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Es schmolz, ebenso wie eine kleinere, aus der Mutterlauge noch krystallisierende Portion, bei 204°. Misch-Schmp. 204°. Ausbeute 0.11 g Cinchonin-Salz. Auf Glykuronsäure umgerechnet, sind dies 0.044 g = 16.1%, bezogen auf Trockenrückstand der Dialyse, oder 9.4%, bezogen auf Cellulose.

442. Adolf Parts:

Über die Eigenschaften von einigen einfachen Amidien.

(Eingegangen am 3. November 1927.)

Nach den Angaben von Rakshit¹⁾ bilden sich bei der Einwirkung von Kalium auf die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) gelösten Amide (Form-, Acet-, Propionamid) die entsprechenden Kaliumamide, während Natrium unter Ammoniak-Austritt Natriumdiamide liefert. Aus den so gebildeten Natriumdiamiden und Säurechloriden soll man nach Rakshit leicht Triamide gewinnen können. Bei einer die Eigenschaften von Triamiden betreffenden Untersuchung erwies sich jedoch die obengenannte Synthese beim Triacetamid als äußerst unvorteilhaft, weil die Ausbeuten an reinem Triacetamid im günstigsten Falle 0.5% der theoretischen Menge betragen. In vielen Fällen war die Isolierung der Verbindung überhaupt unmöglich. Es schien, als ob die nach der Vorschrift von Rakshit dargestellte Substanz lediglich nicht genügend reines Natriumdiacetamid sei.

Die nähere Untersuchung der Einwirkung von Natrium auf Acet-, Propion- und Butyramid ergab, daß dieses Metall mit Propion- und Butyramid beinahe ausschließlich unter Bildung von Propion- bzw. Butyramid-natrium reagiert. Beim Acetamid besteht das Reaktionsprodukt aus einer Mischung von Acetamid-natrium und Diacetamid-natrium.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1557 [1913].