

und Blättchen. Man löste aus HCl-haltigem Alkohol um: 0.16 g. Man analysierte zunächst das lufttrockne Salz.

$C_{17}H_{24}O_6N_2, HCl + 1 H_2O + 0.5 C_2H_6O$ (429.5).			
Ber. C 50.29, H 6.98,	$(OC_2H_5)_{1.5}$ 15.71,	1 $H_2O + 0.5 C_2H_6O$	9.54.
Gef. „ 50.28, „ 7.04 (H. M.),	„ 15.51, 15.36,	Verlust 100%,	15 mm 10.2
$C_{17}H_{24}O_6N_2, HCl$ (388.5).			
Ber. C 52.51, H 6.43,	N 7.20,	$(OC_2H_5)_1$	11.58.
Gef. „ 52.45, „ 6.70 (M.),	„ 7.57 (M.),	„	12.33, 12.39.

$[\alpha]_D^{20} = -0.15^\circ \times 200 / 1.61 \times 1 = -18.2^\circ$  (Wasser).

Mit Methanol entstand kein krystallisiertes Ester-Salz.

### 118. W. Voß und J. Pfirschke: Ein Halbmikro-Verfahren zur Bestimmung von Hexuronsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. d. Techn. Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 24. Februar 1937.)

Bei der bekannten Methode von B. Tollens und K. U. Lefèvre<sup>1)</sup> zur Bestimmung von Hexuronsäuren wird die nach der Gleichung:  $C_6H_{10}O_7 = C_5H_4O_2 + 3 H_2O + CO_2$  erfolgende quantitative Entwicklung von Kohlendioxyd beim Kochen mit 12-proz. Salzsäure ausgenutzt. Zur vollständigen Erfassung des gravimetrisch bestimmten Kohlendioxyds sind ein Spülgas anzuwenden und weiter auch Maßnahmen, um Dämpfe oder Nebel der zur Zersetzung verwandten Salzsäure den für das Kohlendioxyd bestimmten Adsorptionsgefäßen fernzuhalten. Die Apparatur ist daher trotz der einfachen Reaktion recht kompliziert, und zur Gewinnung einwandfreier Werte ist das sorgfältige Einhalten bestimmter Vorschriften notwendig<sup>2)</sup>. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Verfahren zu verbessern und zu vereinfachen. Eine Zusammenstellung findet sich in einer Arbeit von A. D. Dickson, H. Otterson und K. T. Link<sup>3)</sup>. Diese Autoren bestimmen das Kohlendioxyd titrimetrisch mit  $n/5$ -Baryt. In apparativer Beziehung bringt dieses Verfahren keine Vereinfachung gegenüber der alten von Tollens und Lefèvre beschriebenen Anordnung; die Einwaagen bewegen sich ebenfalls zwischen 0.2 und 0.5 g. F. Ehrlich und F. Schubert<sup>4)</sup> haben bei Anwendung der Methode von Lefèvre festgestellt, daß die *d*-Galakturonsäure anscheinend wegen der langsamer erfolgenden Zersetzung zu niedrige Kohlendioxyd-Werte liefert; es wird daher von ihnen vorgeschlagen, die von Lefèvre angegebene Reaktionszeit von  $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. auf 8—10 Stdn. heraufzusetzen. Aber auch bei dieser ungewöhnlich langen Reaktionszeit wurden für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure bei Einwaagen zwischen 0.3 und 0.5 g nur Kohlendioxyd-Werte erhalten, die noch um 0.4% nach unten abweichen. Die von K. P. Link und Mitarbeitern angeführten Beleganalysen zeigen für die Galakturonsäure eine Differenz von  $-0.27\%$  bei einer Reaktionszeit von 3—4 Stdn.

Nachteile der Methode von Lefèvre oder auch der später angegebenen Änderungen sind außer der umständlichen Apparatur und der langen Versuchs-

1) B. **25**, 2569 [1892]; B. **40**, 4153 [1907].

2) van der Haar, Anleitung z. Nachweis usw., 1920, S. 71.

3) Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 775 [1930].

4) B. **62**, 2021 [1929].

dauer in erster Linie die für eine Bestimmung angewandten Substanzmengen. Solange man hexuronsäure-haltige Stoffe untersucht, die so leicht zugänglich sind, wie etwa das Pektin, sind relativ große Einwaagen bei analytischen Bestimmungen noch tragbar. Wird aber in Betracht gezogen, daß bei dem in letzter Zeit deutlich lebhafter werdenden Interesse für Uronsäuren in steigendem Maße manchmal nur schwierig zu beschaffendes Ausgangsmaterial vorliegt, so ergibt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung von sicheren Halbmikro- oder Mikro-Verfahren.

Wir berichten im folgenden über ein Verfahren mit einer etwa 50 mg Lacton entsprechenden Einwaage, bei dem abgespaltenes Kohlendioxyd volumetrisch bestimmt wird. Die bisher als Zersetzungsfüssigkeit angewandte 12-proz. Salzsäure (Sdp. 106—107°) wurde verlassen und im Hinblick auf die Untersuchungen von H. Meerwein<sup>5)</sup> über Hydroxosäuren durch eine konz. Zinkchlorid-Lösung (Sdp. 146—147°) ersetzt. Diese Lösung ergibt einmal eine um 40° erhöhte Reaktionstemperatur, und weiter ist die Löslichkeit des

Kohlendioxyds bei Zimmertemperatur nur  $\frac{1}{5}$  von der in 12-proz. Salzsäure. Der für die verwandte 20-molare Zinkchlorid-Lösung gefundene Wert 1 - 0.191 (19°, 760 mm) war aber entgegen den ursprünglichen Erwartungen noch recht hoch. Eine Rückdiffusion des in der Hitze entbundenen Kohlendioxyds in die abgekühlte Zersetzungsfüssigkeit ließ sich aber fast völlig vermeiden durch den Kunstgriff, daß auf die Zersetzungsfüssigkeit eine Schicht geschmolzenes Hartparaffin gegeben wurde. Das Paraffin erstarrt bei beginnender Abkühlung ziemlich schnell zu einer festen zusammenhängenden Schicht, so daß die Zinkchlorid-Lösung vom Gasraum abgetrennt ist.

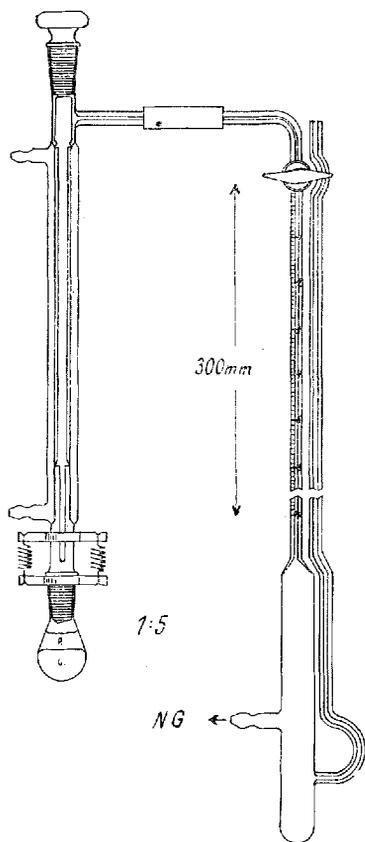


Fig. 1.

Die entwickelte Apparatur ist aus nebenstehender maßgetreuer Zeichnung ersichtlich. Zersetzungskolben und Kühler sind Schliffgeräte des Handels<sup>6)</sup>, die nur gering verändert worden sind. An den oberen Teil des Kühlers ist ein Capillarrohr (Durchmesser 1.5 mm) angeschmolzen und in das Kühlrohr ein zugeschmolzener Glashohlkörper eingeschoben, der durch passend angebrachte Abstandsfüßchen, oben und unten je drei auf den Umfang verteilt, freischwebend gehalten wird. Die Verringerung des schädlichen Leervolumens dieses Apparaturteiles war notwendig, um die Apparatur weniger empfindlich gegen Temperaturschwankungen zu machen. Die Anwendung des Hohlkörpers in einem mit Wassermantel versehenen Kühlrohr an Stelle eines auch in Betracht zu ziehenden spiralig

<sup>5)</sup> A. 455, 227 [1927].

<sup>6)</sup> Einheitsschliff NS 12 der Fa. Greiner & Friedrichs, Stützerbach (Thüringen).

gebogenen Luftkühlers mit geringem Durchmesser ist im Hinblick auf die größere Kühlfläche und zur Verminderung der Verstopfungsgefahr erfolgt, die bei dem erwähnten Luftkühlrohr vergrößert wäre. Zersetzungskolben und Kühler werden durch Spiralfedern zusammengepreßt; der stark gefettete Schlußschliff am oberen Ende hält ohne zusätzliche Befestigung dicht. Die Zersetzungsapparatur ist durch einen übergeschobenen Vakuumschlauch dicht mit der Gasbürette verbunden. Die Form der Bürette, bei der ein Volumen von 10 ccm in einem engwandigen Meßrohr mit Unterteilung in  $\frac{1}{10}$  ccm auf eine Länge von 300 mm gebracht ist, entspricht dem heute gebräuchlichen Mikro-Azotometer. Zur besseren Ablesung der mit Quecksilber gefüllten Bürette ist noch ein nach oben offenes Parallelrohr mit dem gleichen Querschnitt wie das unterteilte Meßrohr angebracht. Zum Volumenausgleich bei geschlossener Apparatur vor Beginn des Versuches ist ein Dreiwegehahn (sogenannter Schwanzhahn) verwandt. Die gesamte Anordnung ist an einem Stativ montiert und so leicht transportabel.

Zur Herstellung der Zersetzungsflüssigkeit werden 270 g reinstes Zinkchlorid mit 100 ccm Wasser verschmolzen, die Lösung durch Sieden im Vakuum entgast und unter einer Schicht von flüssigem Paraffin aufbewahrt.

Die Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt:

In den Kolben wird die Substanz — etwa 50 mg Lacton entsprechend — eingewogen. Um Siedeverzug zu verhindern, werden eine kleine Glasperle und 2 Platintetraeder hineingegeben, darauf mit einer Pipette 10 ccm der Zersetzungsflüssigkeit und zuletzt etwa 0.5 g geschmolzenes Paraffin. Zweckmäßig ist es, das Paraffin vorher in Stangenform zu bringen und geeignete Längen vorrätig zu halten. Nachdem das vollständig auf der Flüssigkeitsoberfläche verteilte Paraffin zu einer zusammenhängenden Schicht erstarrt ist, werden Kolben und Kühler verbunden, wobei man den Schliff am besten mit flüssigem Paraffin schmirt, und der Apparat wird zum Temperatenausgleich 1 Stde. stehengelassen. Falls der Arbeitsraum zu große Temperaturschwankungen zeigt, muß der Apparat dazu in einen anderen Raum mit größerer Temperaturkonstanz (Wägezimmer usw.) gebracht werden. Nach Ablesung von Quecksilberniveau, Luftdruck und Raumtemperatur wird das Kölbchen mit einem gut regulierbaren Mikrobrenner zum schwachen Sieden erhitzt. Während der Zersetzungszeit stellt man das Niveaugefäß so ein, daß in der Apparatur weder Über- noch Unterdruck herrscht. Nach 4 Stdn. entfernt man den Brenner, läßt etwas abkühlen und setzt unter den Kolben ein Becherglas mit kaltem Wasser, bis das Paraffin zu einer festen Schicht erstarrt ist. Man läßt dann wieder genau 1 Stde. ausgleichen und liest Quecksilberstand, Luftdruck und Raumtemperatur wie vorher ab. Die gefundene Volumenzunahme wird auf Normalbedingungen umgerechnet. Ein besonderes Blindvolumen ist nicht berücksichtigt worden. Bei Bestimmungen wurden Werte zwischen 0.05 und 0.07 ccm erhalten.

Zur Prüfung der Methode wurde die von F. Ehrlich und F. Schubert als besonders schwer zersetzlich befundene *d*-Galakturonsäure gewählt. Die verwandte reine *α-d*-Galakturonsäure besaß den Drehwert  $[\alpha]_D^{19.5}$ : +51.2° in Wasser. Als Beispiele komplizierter zusammengesetzter Naturstoffe wurden die nach W. Voß, P. Klein und H. Sauer<sup>7)</sup> hergestellten Salze der Glycyrrhizinsäure herangezogen: das Kaliumsalz  $C_{42}H_{61}O_{16}K + 2 H_2O$  und das Ammoniumsalz  $C_{42}H_{65}O_{16}N$ .

<sup>7)</sup> B. 70, 122 [1937].

1.	2.	3.		4.	5.	6.	7.
Substanz:	Einwaage in mg:	CO <sub>2</sub> gefunden		CO <sub>2</sub> ber. ccm (0°, 760 mm)	CO <sub>2</sub> ber. ccm (0°, 760 mm)	Differenz in ccm:	CO <sub>2</sub> gef. nach Korrektur:
		ccm	(0°, 760 mm)				
$\alpha$ - <i>d</i> -Galakturonsäure C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> + 1 H <sub>2</sub> O (212)	62.5	6.76 (12°, 756 mm)	6.34 = 19.84%	6.61 (20.75%)	-0.27	5.64 = 20.82%	
	66.2	7.11 (12°, 756.5 mm)	6.67 = 19.74%	6.99 (20.75%)	-0.32	5.97 = 20.63%	
	65.3 <sup>1)</sup>	7.21 (18°, 746 mm)	6.47 = 19.45%	6.89 (20.75%)	-0.41	5.78 = 20.35%	
Mono-Kaliumsalz der Glycyrrhizin- säure C <sub>42</sub> H <sub>61</sub> O <sub>16</sub> K + 2 H <sub>2</sub> O (896.6)	135.1	7.10 (14°, 748 mm)	6.52 = 9.46%	6.76 (9.81%)	-0.25	6.82 = 9.89%	
	141.1	7.35 (14°, 758 mm)	6.84 = 9.50%	7.03 (9.81%)	-0.17	7.14 = 9.92%	
	128.6	6.77 (15°, 746 mm)	6.17 = 9.40%	6.43 (9.81%)	-0.26	6.47 = 9.90%	
C <sub>42</sub> H <sub>61</sub> O <sub>16</sub> K + 2 H <sub>2</sub> O (896.6)	130.3	6.93 (15°, 744 mm)	6.31 = 9.49%	6.62 (9.81%)	-0.31	6.61 = 9.94%	
	140.8	7.52 (15°, 750 mm)	6.89 = 9.51%	7.16 (9.81%)	-0.27	7.19 = 10.01%	
Mono-Ammoniumsalz der Glycyrrhizin- säure C <sub>42</sub> H <sub>65</sub> O <sub>16</sub> N (839.5)	128.4	7.10 (14°, 742 mm)	6.47 = 9.88%	6.85 (10.48%)	-0.38	6.77 = 10.33%	

<sup>1)</sup> Versuchsdauer: 10 Stdn.

Mittelwert: -0.30.

In der Tabelle wird eine Zusammenstellung der Beleganalysen gegeben. Es zeigt sich beim Vergleich der in der Vertikalspalte 4 angegebenen gefundenen Werte mit den in Spalte 5 angeführten berechneten Werten, daß ständig ein zu niedriger Wert gefunden wird, auch wenn, wie im Versuch 3, die Galakturonsäure 10 Stdn. behandelt wird. Aus der Gleichmäßigkeit der Abweichung nach Richtung und Größe geht hervor, daß hier keine Zufälligkeit vorliegt. Aus den 9 Bestimmungen ergibt sich ein Mittelwert von 0.30 ccm Gasvolumen als Fehlbetrag. Bei den Abweichungen der Einzelwerte von diesem Mittelwert ist in Betracht zu ziehen, daß gefundene Volumen von 0.05—0.07 bei Blindversuchen nicht berücksichtigt worden sind. Dieser Fehlbetrag an entwickeltem Kohlendioxyd wird wohl in erster Linie der in der Zersetzungsflüssigkeit verbliebene Gasrest sein, der auch bei höherer Temperatur erst im Vakuum austreten würde. Werden die fehlenden 0.3 ccm als Korrektur zum gefundenen Volumen unter Normalbedingungen hinzugerechnet, so ergeben sich, wie Spalte 7 zeigt, Werte, die höchstens um 0.2% von den theoretischen Werten abweichen. Es wird also genau das Gleiche erreicht, was bei den bisherigen Methoden nur mit viel größeren Einwaagen möglich war.

Die Anwendung dieses Korrekturvolumens erscheint aber nur dann unbedenklich, wenn man in der gleichen Apparatur, mit gleichen Mengen an Zersetzungsflüssigkeit und mit Einwaagen arbeitet, die auch zu annähernd gleichen Gasvolumen führen. Bei den angeführten Analysen sind durch Überschlagsrechnungen die Einwaagen einem Volumen von etwa 7 ccm angepaßt. Es wird sich empfehlen, jede neu in Betrieb genommene Apparatur mit *d*-Galakturonsäure zur Ermittlung eines richtigen Korrekturvolumens zu eichen.