

Da alle bis jetzt beschriebenen Rhodanide der gelben Reihe, auch die Pyridin- und Äthylendiaminverbindungen, in das gelbe Zinksalz übergeführt werden können, so ist die Vierwertigkeit des Molybdäns in diesen Rhodankomplexen mit genügender Schärfe sicher gestellt.

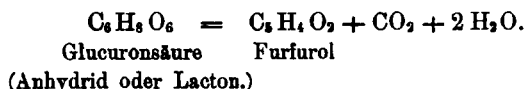
**652. K. U. Lefèvre und B. Tollens:**

**Untersuchungen über die Glucuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

1. Einleitung und Übersicht.

Ebenso wie die Pentosen zerfällt auch die Glucuronsäure beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Furfurol, doch entsteht zugleich ein Mol. Kohlendioxyd:



Diese von Günther, de Chalmot und Tollens<sup>2)</sup>, sowie von Mann und Tollens<sup>3)</sup> studierte Reaktion haben wir verfolgt und auf dieselbe zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Glucuronsäure-Lactons oder (nach Neubergs Vorschlage) kürzer ausgedrückt, des **Glucurons**, gegründet.

Bei der ersten wird das entstandene Furfurol auf die jetzt gebräuchliche Art, nämlich durch Fällung mittels Phloroglucin und Wägung des Furfurol-Phloroglucids, bestimmt; bei der zweiten Methode dagegen die entweichende Kohlensäure durch Absorption und Wägung ermittelt. Das zu diesen Untersuchungen erforderliche Glucuron haben wir uns aus dem Piuri oder Indischgelb hergestellt und bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Piuri ausgeführt.

Ferner haben wir das Verhalten des Glucurons zu Bials Orcin-Reagens untersucht.

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug aus der Dissertation von Dr. K. U. Lefèvre, Göttingen 1907. Ein ausführlicherer Auszug erscheint in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie. Frühere Angaben über Glucuronsäurebestimmung findet man u. a. in der Zeitschrift für physiol. Chemie 44, 127 (Neuberg und Neimann) und ebendasselbst 44, 368 (Tollens).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2569 [1892].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 290, 155.

## 2. Darstellung des Glucurons.

Ogleich nach den unten aufgeführten Analysen circa 18% Glucuron in dem Piuri enthalten sind, erhält man bei den Darstellungen viel weniger dieser Substanz, und zwar zersetzt sich bei zu starker Einwirkung der Agenzien ein Teil des Glucurons unter Bildung von gefärbten gummiartigen Stoffen, und bei zu schwacher Einwirkung bleibt leicht ein Teil der Muttersubstanz des Glucurons, d. h. der Euxanthinsäure, unzersetzt.

Wir haben meistens, wie Mann und Tollens<sup>1)</sup>, 1-prozentige Schwefelsäure, dagegen nur 1½-stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 135° angewandt.

Das Erhitzen im Autoklaven ist erforderlich, denn eine Erhitzung im Wasserbade, selbst mit recht starker Schwefelsäure, bewirkt kaum Hydrolyse der Euxanthinsäure; so waren 6-stündiges Erhitzen mit 3-, 4- und 5-prozentiger Schwefelsäure und gar 24-stündiges Erhitzen mit 5-prozentiger Schwefelsäure ohne genügende Wirkung.

Ob Wasser allein, wie Spiegel es angewandt hat, vorteilhaft zur Zersetzung ist, haben wir nicht untersucht, auch mit der von Neuberg empfohlenen schwachen Schwefelsäure (ungefähr 0.1 bis 0.2 %) haben wir nur wenige Versuche, in denen die Euxanthinsäure bei 135° nicht völlig zersetzt war, angestellt.

Wir haben das rohe Piuri, von der Firma E. H. Worlée & Co. in Hamburg, nach dem Zerreiben und dem Passieren durch das 1 mm Sieb mit Wasser und Salzsäure zerrührt, die grau gewordene Masse abgepreßt oder abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Je 20 g dieser aus Euxanthinsäure mit sehr wenig Euxanthon und Unreinigkeiten bestehenden Masse wurden dann mit 250 g Wasser und 2.5 g konzentrierter Schwefelsäure 1½ Stunden im Autoklaven in einem eingestellten Becherglase auf 135° erhitzt, das hellgelbe Filtrat mit Bariumcarbonat unter Benutzung von Kongorot-Papier neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingedunstet. Beim Schütteln und Erwärmen mit dem 3—4-fachen an Alkohol schied sich noch etwas Gummi ab, und der Alkohol hinterließ Krystalle, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Blutkohle groß und weiß wurden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 290, 155, ist infolge eines damals nicht bemerkten Druckfehlers 10-prozentige Schwefelsäure angegeben.

<sup>2)</sup> Schöne sechsseitige Krystalle ließen sich nur aus den zuerst erhaltenen Partien ziehen; ob neben Glucuron noch anderes in den Mutterlaugen vorhanden ist, haben wir nicht untersucht.

### 3. Quantitative Bestimmung des Glucurons durch die Furfurol-Salzsäure-Destillation und Wägung des Furfurol-Phloroglucids.

Sie wurde mit Salzsäure von 1.06 spez. Gewicht genau so ausgeführt, wie es bei den Pentosen üblich und zuletzt von Kröber beschrieben worden ist<sup>1)</sup>.

Das bei den Destillationen zuweilen störende Stoßen ließ sich durch Einlegen einiger Kupferstücke mäßigen.

Es zeigte sich, daß an Furfurol-Phloroglucid fast genau  $\frac{1}{2}$  des angewandten Glucurons erhalten wird, und daß auch bei den untersuchten Glucuronsäure-Derivaten nahezu  $\frac{1}{2}$  des für diese Stoffe berechneten Glucurons an Phloroglucid erhalten wird.

Die Glucuronsäure liefert also viel weniger Furfurol-Phloroglucid als Arabinose oder gar Xylose, und es hängt dies mit der langsamer stattfindenden Zersetzung der Glucuronsäure zusammen, denn je länger sich die Zersetzung bei der Salzsäure-Destillation hinzieht, desto mehr wird das entstehende Furfurol zu harzigen, nicht destillierenden und kein Phloroglucid liefernden Produkten umgesetzt.

Im folgenden werden einige der erhaltenen Zahlen mitgeteilt; in Hinsicht der übrigen vielen Resultate verweisen wir auf die ausführlichere Abhandlung, sowie die Dissertation.

a) Glucuronsäurelacton  
(Glucuron),  $C_6H_8O_6$ .

An- gewandt	Im Mittel erhalten Phloro- glucid	Entsprechend Glucuron	
		(col. 2 $\times$ 3)	%
g	g	g	%
0.2	0.0662	0.1986	99.3
0.3	0.0995	0.2985	99.5
0.4	0.1335	0.4005	100.1

b) Euxanthinsäure,  $C_{19}H_{18}O_{11}$   
(ber. 41.71 % Glucuron).

An- gewandt	Im Mittel erhalten Phloro- glucid	Entsprechend Glucuron	
		(col. 2 $\times$ 3)	%
g	g	g	%
0.2	0.02775	0.08325	41.6
0.3	0.04272	0.21816	42.7
0.4	0.05770	0.17310	43.3
0.5	0.07235	0.21705	43.4

c) Euxanthinsaures Magnesium,  $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5H_2O$ .  
(Ber. 33.0 % Glucuron.)

0.5	0.05675	0.17025	34.05
1.0	0.11287	0.33861	33.9
1.5	0.16925	0.50775	33.8

d) Urochloralsaures Natrium,  $C_8H_{10}Cl_3O_7Na$ .  
(Ber. 50.6 % Glucuron.)

0.2402	0.0406	0.1218	50.7
0.2114	0.0357	0.1071	50.7

<sup>1)</sup> Journ. für Landwirtschaft 1900, 357.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß diese Methode der Glucuron-Bestimmung, soweit man es von einer mit vielen kleinen Fehlerquellen behafteten Methode verlangen kann, gute Resultate gibt, denn die Abweichungen von den berechneten Mengen übersteigen nicht 1—1.5 %.

Unsere Resultate stimmen einigermäßen zu den von Mann und Tollens früher ausgeführten Versuchen, das aus den Glucuron-Derivaten erhaltene Furfurol mittels Phenylhydrazin zu bestimmen, denn, wenn man das in unseren Versuchen erhaltene Furfurol-Phloroglucid nach Kröbers Tabelle auf Furfurol umrechnet, ergaben sich z. B. folgende Zahlen.

Angewandt	Furfurol-Phloroglucid	Furfurol		Mann und Tollens fanden	
		g	%		
g	g	g	%	%	
Glucuron {	0.2	0.0662	0.0371	18.5	15.2—17.2
	0.4	0.1335	0.0720	18.0	
Euxanthin-säure {	0.3	0.04272	0.0249	8.3	6.16—7.15
	0.5	0.07235	0.0403	8.1	

Die ersten von de Chalmot, Günther und mir erhaltenen Zahlen zeigen dagegen große Differenzen mit den jetzigen, doch war die damals angewandte Methode viel weniger genau als die jetzige.

#### e) Piuri.

Durch das 1 mm Sieb getriebenes Piuri ergab folgende Mittel-Resultate:

Zahl der Einzelproben	Angewandt	Furfurol-Phloroglucid	Glucuron (col. 2 × 3)	%
	g	g	g	
2	0.5	0.03065	0.09195	18.3
4	1.0	0.06240	0.18720	18.7
11	2.0	0.12511	0.37533	18.8

Die angewandten Proben haben also ziemlich gleichmäßig 18—19.5 g Glucuron gegeben, und dies entspricht nach dem Verhältnis  $C_6H_8O_6:C_{19}H_{18}O_{11}$  einem Gehalt von 43.1—46.7 % Euxanthinsäure im lufttrocknen Piuri, was gut zu Gräbes Angaben <sup>1)</sup> (39—46 %) stimmt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 318, 349.

#### 4) Quantitative Bestimmung der Glucuronsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Wägen der entwickelten Kohlensäure.

Nach der oben angegebenen Gleichung entweicht beim Kochen des Glucurons 1 Mol. Kohlensäure, und dies beträgt nach dem Verhältnis  $C_6H_8O_6 : CO_2$  25 Gewichtsprocente.

In der Tat haben Mann und Tollens<sup>1)</sup> schon früher soviel Kohlendioxyd erhalten, wie 26.5 und 26.7 Gewichtsprozenten Kohlensäure entspricht.

Die Zersetzung des Glucurons und die Auffangung der Kohlensäure behufs Wägung haben wir in dem folgenden Apparate ausgeführt, nachdem Versuche, eine bequeme volumetrische Auffangungsweise zu finden, erfolglos geblieben waren.

Auf den zur gewöhnlichen Furfuroldestillation benutzten, im Metallbade befindlichen weithalsigen Kolben mit Kautschukstopfen ist ein gläserner Rückflußkühler mit innerem Kugelrohr gesetzt<sup>2)</sup>. Das obere Rohr des Kühlers ist seitwärts gebogen und leitet die entweichenden Gase durch zwei kleine Peligotsche Röhren mit Wasser und dann durch ein Chlorcalciumrohr. Die so von Spuren Salzsäure und von Wasser befreite Kohlensäure wird dann in einem Kaliapparat mit Kalirohr aufgefangen.

Um die Kohlensäure vollständig in diesen Apparat zu führen, leiten wir während der ganzen Operation einen langsamen Strom reiner Luft durch den Apparat, indem wir den Kaliapparat mit einem Aspirator (und zwischen-geschaltetem Chlorcalciumrohr) verbinden und die in den Entwicklungskolben (durch ein den Kautschukstopfen durchsetzendes Rohr) eintretende Luft durch eine Kalilauge enthaltende Hegershoffsche Spiralwaschflasche führen.

Quetschhähne erlauben eine passende Regulierung des Luftstroms.

In den Kolben gibt man die zu untersuchende Substanz nebst 100 cem Salzsäure von 1.06 spez. Gew. und einigen Siedesteinen oder Kupferstückchen und erhitzt  $3\frac{1}{2}$  Stunde (ohne Nachguß von Salzsäure) zum Kochen, indem man darauf achtet, daß im Kühler die destillierende Flüssigkeit sich gut niederschlägt, und daß sie regelmäßig zurückfließt.

Allmählich färbt sich die Flüssigkeit braun, indem das entstandene Furfurol, welches den Rückflußkühler nicht passieren kann, durch die Einwirkung der Salzsäure verharzt. Salzsäure geht nicht in den Kaliapparat, denn höchstens in dem ersten Peligotschen Rohre lassen sich nach der beendigten Destillation Spuren Chlor nachweisen.

Eine Destillationsdauer von  $3\frac{1}{2}$  Stunden ist notwendig, denn (s. die folgende Tabelle) als nach  $1\frac{1}{2}$ , 2, 3 Stunden die Destillation unterbrochen, der Kaliapparat gewogen und darauf die Destillation weitergeführt wurde, fand noch Gewichtszunahme statt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 290, 158.

<sup>2)</sup> Eine Abbildung des Apparates befindet sich in der Dissertation.

a) Glucuronsäurelacton,  $C_6H_{10}O_6$ .

Angewandt	Gewichtszunahme des Kaliapparates nach						Theoretische Zahl
	1½ Std.	2 Std.	3 Std.	3½ Std.	4 Stunden		
	g	g	g	g	g	%	%
0.2	0.0312	0.0412	0.0468	0.0501	0.0501	25.0	} 25.0
0.2	0.0400	0.0470	0.0496	0.0499	0.0499	24.9	
0.3	0.0513	0.0671	0.0742	0.0747	0.0748	24.9	
0.3	0.0481	0.0536	0.0715	0.0745	0.0745	24.8	

b) Euxanthinsäure,  $C_{19}H_{18}O_{11}$  <sup>1)</sup>.

Angewandt	Erhalten $CO_2$ nach					Theoretische Zahl
	3 Std.	3½ Std.	4 Stunden			
	g	g	g	g	%	%
0.4	0.0406	0.0421	0.0422	10.6	} 10.43	
0.5	0.0491	0.0531	0.0531	10.6		

c) Euxanthinsaures Magnesium,  $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5H_2O$ .

0.5	0.0365	0.0400	0.0401	8.0	} 8.24
1.0	0.0798	0.0838	0.0844	8.4	

d) Urochloralsaures Natrium,  $C_8H_{10}Cl_3O_7Na$ .

0.1735	0.0213	0.0216	0.0216	12.50	12.66
--------	--------	--------	--------	-------	-------

## e) Piuri.

In 6 Operationen mit je 2 g lufttrocknem Piuri sind bei 3½-stündigem Destillieren je 0.1230—0.1310 g Kohlensäure, also 6.15—6.55 % des Piuri, gefunden worden.

Dies entspricht dem Vierfachen, also 24.6—26.2 %, an Glucuron und wäre folglich ungefähr 6 % mehr als durch die Furfuroldestillation gefunden worden war. (Hätten wir ca. 1 % Kohlensäure weniger erhalten, so würde Übereinstimmung gefunden worden sein.)

Dieser Überschuß an Kohlensäure rührt nur z. T. von der Existenz von etwas Carbonat im Piuri her, denn, als wir 2 g Piuri nur im Wasserbade mit Salzsäure erhitzen und die Kohlensäure durch den Kaliapparat auffangen ließen, fanden wir als Gewichtszunahme nur 0.014 g oder 0.7 %. Es müssen also im Piuri noch andere Stoffe

<sup>1)</sup> Es werden hier die Mittelzahlen der mehrfachen Versuche gegeben, die Einzelzahlen finden sich in der Dissertation, sowie in der ausführlichen Abhandlung.

als Glucuron vorhanden sein, welche beim Kochen mit Salzsäure Kohlensäure liefern.

##### 5. Bestimmung von gleichzeitig vorhandenen Pentosen und Glucuronsäure.

Da von den beiden Methoden, die Glucuronsäure zu bestimmen, die Furfurol-Methode (Abschnitt 3) dieselbe ist, welche zur Bestimmung der Pentosen benutzt wird, und die Kohlensäure-Methode (Abschnitt 4) für die Glucuronsäure charakteristisch ist, kann man bei Untersuchung von Substanzen, welche Pentosen und Glucuronsäure enthalten, den Prozentgehalt an beiden Stoffen bestimmen, indem man diese Substanzen nach beiden Methoden analysiert.

Man erfährt erstens durch die beim Kochen mit Salzsäure entstandene Kohlensäure, welche man mit 4 multipliziert, den Gehalt an Glucuron. Durch die Furfurol-Methode hat man zweitens aus den Pentosen und dem Glucuron eine gewisse Menge Furfurol-Phloroglucid erhalten; zieht man von dieser die dem Glucuron entsprechende Menge; d. h. ein Drittel des Glucurons (s. Abschnitt 3) ab, so erfährt man als Rest die Menge Phloroglucid, welche den Pentosen ihr Entstehen verdankt, und aus Kröbers Tabelle erfährt man die entsprechenden Mengen Arabinose, Xylose, Pentosan etc.

Daß das Glucuron-Derivat sich auf diese Weise bestimmen läßt, und daß die beigemengte Pentose hierbei kein Hindernis bildet, haben wir durch folgende Versuche bewiesen: 0.5 g Euxanthinsäure mit 0.5 g Arabinose und 0.5 g Traubenzucker gaben beim Kochen mit Salzsäure 0.053 g Kohlensäure, also fast genau die Menge, welche 0.5 g Euxanthinsäure für sich geliefert hätten.

0.4 g Glucuron, 0.5 g Arabinose und 0.5 g Traubenzucker lieferten 0.0996 g Kohlensäure, also fast genau  $\frac{1}{4}$  des Glucurons. Arabinose und Traubenzucker haben also keine bemerkbaren Mengen Kohlensäure geliefert, und Befürchtungen, welche man in dieser Hinsicht nach den Resultaten von Mann <sup>1)</sup> hegen konnte, sind ohne Belang.

Wollte man außer Glucuron und Pentosen auch noch die Hexosen bestimmen, so müßte man mit Fehlingscher Lösung die Reduktionskraft der Substanz bestimmen, die dem Glucuron und den Pentosen zukommende Reduction abziehen und den Rest auf Glucose umrechnen, doch möchten die Resultate nicht sehr genau ausfallen.

##### 6. Einige Studien über das Piuri.

An Stickstoff fanden wir als Mittel von 6 mit verschiedenen Proben Piuri angestellten Analysen nach Kjeldahl 1.39 %.

<sup>1)</sup> s. Manns Dissertation S. 27.

Um zu sehen, ob außer der Euxanthinsäure noch andere nicht oder wenig flüchtige Säuren im Piuri vorhanden sind, zerrieben wir je ca. 20 g Piuri mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisierten das von der Euxanthinsäure abgesogene Filtrat beinahe mit Bariumcarbonat, dampften das Filtrat zum Sirup ein und extrahierten diesen am Rückflußkühler mit absolutem Alkohol.

Aus dem verdunsteten Alkohol schieden sich Krystallnadeln ab, welche den Schmelzpunkt (187°) und die Eigenschaften der Hippursäure besaßen.

Aus der Mutterlauge zog Äther und aus dem teilweise krystallisierten Verdampfungsrückstande des Äthers Ligroin bei 110.5° schmelzende, farblose Krystalle in geringer Menge aus.

Sie wurden in das Silbersalz übergeführt. Leider wurden nur 0.0450 g und 0.0344 g erhalten.

$C_8H_7O_2Ag$ . Ber. Ag 44.43. Gef. Ag 44.44, 45.10.

Diese Zahlen und der oben angegebene Schmelzpunkt stimmen fast völlig mit den von der *m*-Toluylsäure verlangten, während die Schmelzpunkte der isomeren *p*- und *o*-Toluylsäuren und der Phenyl-essigsäure größere Differenzen zeigen.

Piuri von einer anderen Sendung gab neben Hippursäure nur Benzoessäure, welche auch schon früher von Mann gefunden worden ist.

Der Stickstoffgehalt (1.39 %) des Piuri läßt darauf schließen, daß außer der kleinen Menge Hippursäure noch andere stickstoffhaltende Stoffe vorhanden sind.

## 7. Farbenreaktionen der Glucuronsäure und der Pentosen.

Das ursprünglich von Allen und Tollens als Reagens auf Pentosen und Glucuronsäure empfohlene Orcin gibt bekanntlich wie das Phloroglucin lebhaftere Farbenreaktionen mit den genannten Substanzen.

Die Reaktion mit Orcin wird nach Bial<sup>1)</sup> bei Gegenwart von Eisenchlorid empfindlicher, und Bial wendet als »Orcin-Reagens« zur Auffindung von Pentosen im Harn eine mit 20 Tropfen Liq. ferri sesquichlor. versetzte Lösung von 1 g Orcin in 500 ccm 30-prozentiger Salzsäure an. Von diesem Reagens erhitzt man ca. 4 ccm im

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 26, Ref. 92, 143; Biochemische Ztschr. 3, 323 und Chem. Zentralbl. 1902, II, 295; 1903, II, 1021.



Probierglasse zum Sieden, entfernt von der Flamme und giebt einige Tropfen der betreffenden Flüssigkeit hinzu.

Bei »Pentosurie« erfolgt sofort oder nach einigen Sekunden starke Grünfärbung.

Nach Bial, sowie nach Sachs<sup>1)</sup> tritt diese Erscheinung bei Harnen, welche Glucuronsäure enthalten, nicht ein (s. a. v. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, 3. Aufl., S. 96).

Im Spektralapparat zeigen die grünen Flüssigkeiten, wie Sachs schon angegeben hat, 2 Spektralbanden, und zwar zuerst einen dunklen Streifen im Rot zwischen B und C und dann einen anderen auf der Na-Linie.

Da wir es für unwahrscheinlich hielten, daß Glucuronsäure andere Reaktionen als die Pentosen gebe, und wir höchstens Differenzen im zeitlichen Verlauf der Reaktionen vermuteten, haben wir das Verhalten des Bialschen Reagens zu den Pentosen und zur Glucuronsäure näher geprüft.

Operiert man genau auf Bials Art, so tritt in der Tat mit verdünnten Lösungen von Glucuronsäure die Reaktion nicht oder kaum ein, während Xylose sie gibt.

Es beruht dies darauf, daß die Glucuronsäure langsamer reagiert als die Pentosen und in dem bei Seite gestellten, bald kälter werdenden Probierglasse nicht die Zeit findet, zu reagieren.

Setzt man jedoch das Kochen nach Zusatz der auf Glucuronsäure zu prüfenden Flüssigkeit fort oder stellt man das Glas in ein kochendes Wasserbad, so treten bald Grünfärbung und Spektralreaktion ein.

Wir haben das Verhalten von *l*-Xylose, *l*-Arabinose und Glucuronsäurelacton gegen das Bialsche Reagens studiert, indem wir je 3 ccm des Reagens im Probierglasse zum Kochen erhitzten, einige Tropfen der betreffenden Lösungen (s. u.) hinzutaten und die Gläser sofort in ein siedendes Wasserbad brachten.

Die Zeiten des Eintritts der Verfärbung und des Auftretens der Spektralbänder wurden notiert.

Hr. Dr. Lefèvre hat auf diese Weise eine Reihe von Beobachtungen angestellt und die Resultate in seiner Dissertation niedergelegt.

Hier möge ein Auszug genügen:

---

<sup>1)</sup> s. Biochemische Ztschr. 1, 385. Chem. Zentralbl. 1906, II, 1527.

Zahl der Tropfen der Lösung	l-Xylose			l-Arabinose			Glucuronsäurelacton		
	Grünfärbung nach	Streifen im		Grünfärbung nach	Streifen im		Grünfärbung nach	Streifen im	
		Rot nach	Gelb nach		Rot nach	Gelb nach		Rot nach	Gelb nach

a) Lösungen von je 0.2 g in Wasser zu 100 ccm.

2	22 Sek.	50 Sek.	2 Min.	50 Sek.	1½ Min.	3½ Min.	1¼ Min.	2½ Min.	—
10	14 »	50 »	1½ »	23 »	1 »	2 »	1¼ »	2½ »	5 Mi

b) Lösungen von je 0.04 g in Wasser zu 100 ccm.

5	40 Sek.	1 Min.	3½ Min.	55 Sek.	1¾ Min.	4½ Min.	2 Min.	5 Min.	—
20	3¼ Min.	3¼ »	4 »	1½ Min.	3½ »	6 «	2¼ »	7½ »	—

c) Lösungen von je 0.004 g in Wasser zu 100 ccm.

10	2¼ Min.	7 Min.	—	3½ Min.	10¼ Min.	—	9½ Min.	—	—
20	2½ »	15 »	—	8½ »	15½ »	—	26 »	—	—

Man sieht, daß die Reaktionen von der Xylose über die Arabinose zur Glucuronsäure langsamer eintreten und schließlich bei zu großer Verdünnung ausbleiben<sup>1)</sup>.

Schwache Grünfärbung trat noch auf bei 1 Tropfen der Xyloselösung von 0.004 %, bei 2 Tropfen Arabinoselösung und bei 10 Tropfen Glucuronlösung von gleichem Gehalt, entsprechend ungefähr 1/400 mg Xylose, 1/200 mg Arabinose und 1/40 mg Glucuron. Die Spektralbänder treten erst bei größerer Konzentration auf.

Das Bialsche Reagens reagiert also mit den genannten Stoffen etwas verschieden schnell, aber es ist kein Unterscheidungsreagens.

Auf die Bialsche Art, d. h. ohne Nachwärmung, angewandt, ist es weit weniger empfindlich, und es möchte zur ungefähren Unterscheidung von Pentose (speziell Xylose) und Glucuronsäure in verdünnten Lösungen, wie z. B. im Harn, brauchbar sein, da die Glucuronsäure langsamer als die Pentosen reagiert, und die bald eintretende Abkühlung des Probierrohrs die Reaktion aufhält.

Schließlich haben wir auch versucht, ob, wie die Orcinlösung, auch die Lösung von Phloroglucin in Salzsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid empfindlicher reagiert, als das gewöhnliche Phloro-

<sup>1)</sup> Es hängt dies mit der verschiedenen Schnelligkeit, mit welcher die genannten Stoffe sich bei der Einwirkung von Säuren zersetzen, zusammen; daß Xylose durch die Einwirkung von Säuren sich schneller zersetzt als Arabinose, haben schon C. Schulze und B. Tollens (Ann. d. Chem. 271, 59 [1892]), sowie später Unger und Jäger (diese Berichte 36, 1226 [1903]) angegeben.

glucinreagens, doch hat dies keinen Erfolg gehabt, denn ein dem Bialaschen Reagens analog zusammengesetztes, eisenhaltiges Phloroglucinreagens gab nicht die schön violettrote »Pentosenreaktion«, sondern eine mehr schmutzig-rote Trübung, und der Spektralstreifen, welcher jetzt auf der Na-Linie lag, war weniger schön als der gewöhnliche, rechts vom Na liegende »Pentosenstreifen«.

### 658. Carl G. Schwalbe: Zur Kenntnis der Hydrocellulosen.

(Eingegangen am 4. November 1907.)

In Nr. 6 dieser Berichte<sup>1)</sup> habe ich einiges über das Reduktionsvermögen verschiedener Cellulosearten mitgeteilt. Die dort ausgesprochene Vermutung, daß man in Rücksicht auf die verschiedene Reduktionskraft die durch Alkalibehandlung entstehenden Celluloseabkömmlinge von den vermittels Säuren darstellbaren unterscheiden müsse, hat sich im weiteren Fortgang der Untersuchung bestätigen lassen. Insbesondere zeigt sich bei den Kunstseiden deutlich, wie je nach Darstellungsweise Reduktionsvermögen auftritt oder nicht. Die in meiner früheren Mitteilung erwähnten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Kupferzahl der Kunstseiden haben sich wenigstens annähernd dadurch überwinden lassen, daß man zunächst ohne Rücksicht auf die Blaufärbung des Kunstseidenmaterials die reduzierte Kupfermenge durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure<sup>2)</sup> feststellte und nach gründlichem Auswaschen die Kunstseide sich in der Wärme nochmals mit Fehling-Lösung sich vollsaugen ließ. Wurde nach dem Auswaschen mit Wasser die blaue Kupfer-Cellulose-Alkaliverbindung wieder mit Säuren zerstört und der Kupfergehalt der sauren Lösung bestimmt, so ergab die Differenz der zwei Kupferzahlen die wirkliche Reduktionskraft der Kunstseide. Aus der unten folgenden Tabelle sieht man nun, daß Viscoseseide und Glanzstoff beide äußerst niedrige Kupferzahlen zeigen, während Chardonnetseide dem gegenüber einen relativ hohen Wert liefert. Bei ersteren Kunstseidenarten aber ist die Cellulose mit Ausschluß von Säuren mit Hilfe von Alkalien in Lösung gebracht, bei letzterer Kunstseide kommen nur Säuren zur Verwendung. Die Tabelle weist ferner eine Reihe von Werten für Hydrocellulosen verschiedener Darstellungsweise auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1347—1851 [1907].

<sup>2)</sup> Salpetersäure darf nicht genommen werden, da sie Oxycellulosenbildung hervorruft und die Oxycellulose neue Kupfermengen niederschlägt.