

Zur Kenntnis der Celluloseglykolsäure.

Von ICHIRO SAKURADA, Kyoto.

Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Bei der Einwirkung des Natriums auf Äthylalkohol wird Natriumalkoholat und daraus durch weitere Einwirkung von Monochloressigsäure Äthylglykolsäure gebildet. Auf ähnliche Weise wird durch Einwirkung der Monochloressigsäure auf Alkalicellulose, $X \cdot OH \cdot NaOH$, Celluloseglykolsäure gebildet.



Diese Verbindung wurde zuerst von Jansen¹⁾ hergestellt und Celluloseessigsäure genannt. Ihr Name wurde von Heuser²⁾ in Celluloseglykolsäure verändert. Lilenfeld³⁾ hat für die Herstellung ein ähnliches Patent wie Jansen erhalten. So ist Celluloseglykolsäure in der Patentschrift niedergelegt, aber soweit wir wissen, ist eine wissenschaftliche Untersuchung darüber noch nicht veröffentlicht worden.

Läßt man auf Alkalicellulose Monochloressigsäure bei Zimmertemperatur einwirken und löst das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge, so wird Celluloseglykolsäure durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Diese Säure ist in Wasser, Alkohol bzw. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, aber in 5- bis 10%iger Natronlauge löslich, und aus dieser viscosen Lösung läßt sich ein durchsichtiger und zugfester Film bzw. Faden herstellen.

Verfasser hat die Eigenschaften dieser Säure studiert, ihre Beständigkeit, ihre Struktur als der einer Verbindung von Cellulose mit einer Carboxylgruppe festgestellt; es zeigte sich, daß die Säure bei Zimmertemperatur leicht in eine lösliche Verbindung umgewandelt wird, daß ihre Zusammensetzung und Eigenschaft der Viscose ähnlich sind, und es wurden betreffs ihrer Analyse und bezüglich ihrer Eigenschaften einige Versuche angestellt.

1. Herstellung und Reinigung der Celluloseglykolsäure.

Man taucht Cellulose in Alkalilauge ein. Die überschüssige Alkalilauge wird, falls nötig, abgepreßt. Darauf wird Monochloressigsäure, die in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst ist, zugesetzt und das Gemisch einen Tag lang bei Zimmertemperatur oder unter Abkühlung in Eiswasser aufbewahrt, um die Reaktion zu beenden. Von der Monochloressigsäure muß man weniger als die dem Alkali äquivalente Menge, z. B. die Hälfte derselben oder noch etwas weniger, verwenden, da sonst das Ätnatron für die Neutralisation der Monochloressigsäure verbraucht wird und die Verätherung nicht fortschreitet. Von diesem Gesichtspunkt aus ist das Natriumsalz der Monochloressigsäure vorzuziehen, und in diesem Falle verläuft die Reaktion selbst mit 20%iger Alkalilauge glatt, und ein völlig in Wasser lösliches Produkt wird erzielt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wird durch Fällen mit Alkohol erreicht, und das überschüssige Alkali und Salz werden durch eine mehr- bis vielfache Wiederholung der Fällung beseitigt. Die Dialyse kann auch angewandt werden. Das erzielte Produkt ist ein Natriumsalz der Celluloseglykolsäure, das in Wasser oder besser in Alkalilauge löslich ist. Die Glykolsäure wird aus der ziemlich stark

verdünnten wässrigen Lösung dieses Salzes durch Mineralsäure freigesetzt. Die hierbei abgeschiedene Glykolsäure ist zwar in Wasser unlöslich, aber da sie darin fein verteilt (suspendiert) ist, erkennt man sie schwer mit bloßem Auge.

Sie wird erst wahrnehmbar beim Konzentrieren durch Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol. Durch Auswaschen mit Alkoholwasser oder durch Dialyse wird sie gereinigt.

Verfasser konnte nicht mehr als 1 Mol. Glykolsäure mit 1 Mol. $C_6H_{10}O_6$ verbinden, auch nicht durch Wiederholung, wenngleich bei der Methylierung bzw. Äthylie rung höhere Äther verhältnismäßig leicht erzielbar waren.

2. Eigenschaften der Celluloseglykolsäure.

a) Eigenschaften, die bei der Analyse berücksichtigt werden müssen. Elektrometrische Titration. Um das Verhalten der Celluloseglykolsäure gegen Säuren, Alkalien und Indikatoren kennenzulernen, wurde die elektrometrische Titration mit einer Wasserstoffelektrode unternommen. Eine Probe von celluloseglykolsaurem Natrium wird in Wasser aufgelöst, Salzsäure im Überschuß zugesetzt, um das Salz zu zersetzen, und mit Natronlauge zurücktitriert. Die Titration ist leicht ausführbar, weil die Glykolsäure, wie oben erwähnt, fein verteilt in der Lösung suspendiert, wenn auch eigentlich unlöslich ist. Die Spannungskurve ist in Abb. 1

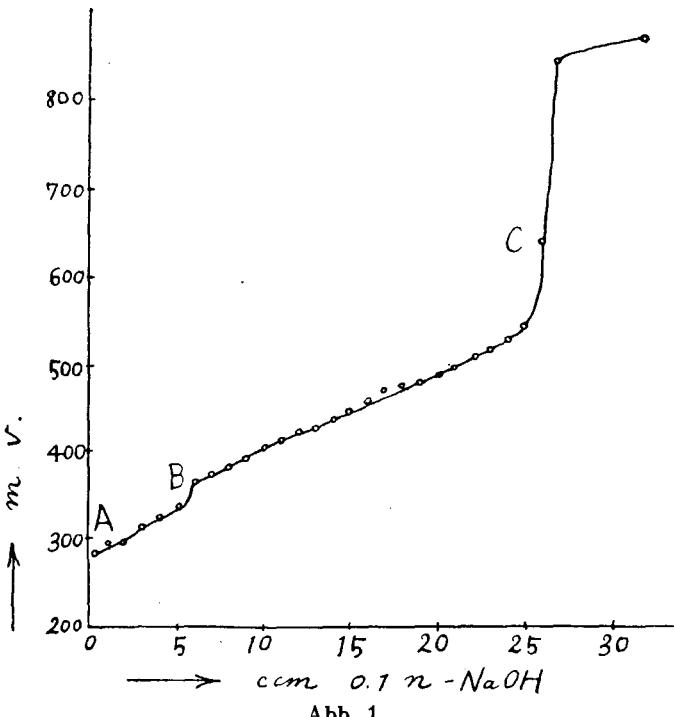


Abb. 1.

wiedergegeben. Der Knickpunkt C entspricht der gesamten zugesetzten Salzsäure, und das Phenolphthalein schlägt hier in Rot um. Bei B bemerkt man einen schwachen Knick, der durch Vergleich mit der folgenden konduktometrischen Titration als Neutralisationspunkt der überschüssigen Salzsäure bezeichnet werden soll. BC bezeichnet die Neutralisationskurve der Glykolsäure.

¹⁾ D. R. P. 332 208, 1921.

²⁾ Lehrbuch der Cellulosechemie, 1923, 2. Aufl., S. 81.

³⁾ Engl. Pat. 231 810, 1924.

Die konduktometrische Titration. Wie oben wurde glykolsaures Natrium mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, und während der Titration mit Natronlauge wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Ein Beispiel ist in Abb. 2 wiedergegeben. Hier erkennt man deutlich die Umwandlungen bei B und C. AB ist die

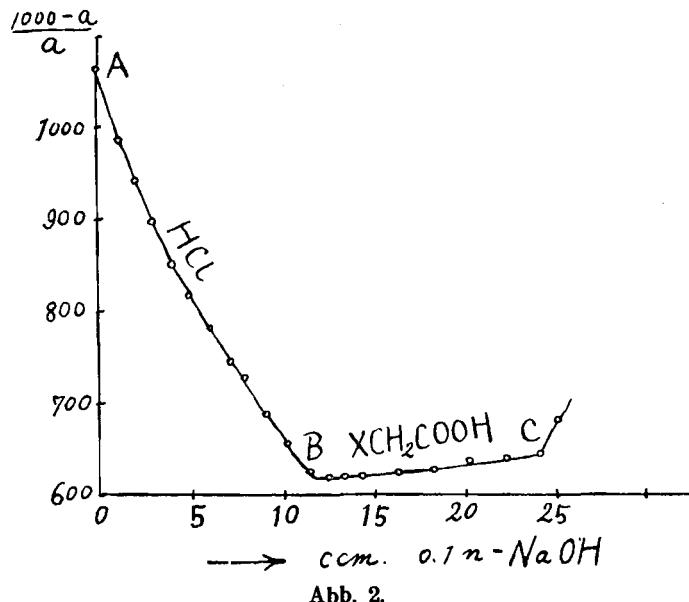


Abb. 2.

Neutralisationskurve der überschüssigen Salzsäure, und BC ist jene der Glykolsäure, während die Kurve über C der im Überschuß zugesetzten Natronlauge entspricht.

Dieses Verfahren kann bequem zur Analyse benutzt werden, weil die Knicke deutlich sind. Hiermit stimmt die Analyse durch Ausfällen der Glykolsäure durch Alkohol überein:

Glykolsaures Natrium wird in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Die freigewordene Säure wird mit Alkohol ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit Natronlauge zurücktitriert. Das Resultat stimmt mit der Bestimmung der Leitfähigkeit gut überein.

Auflösung der Celluloseglykolsäure in Alkalilauge: Bei der Titration der überschüssigen Natronlauge in der alkalischen Lösung der Glykolsäure mit Phenolphthalein als Indikator wird, wie der Versuch zeigte, die Alkalimenge bestimmt, die zur Neutralisation der Glykolsäure verbraucht wird.

Titration der Asche. Beim Veraschen des glykolsauren Natriums bleibt das Natrium als Na_2O und Na_2CO_3 zurück. Man kann seine Menge durch Rücktitrieren der Schwefelsäureabköpfung der Asche mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmen. Das Resultat stimmt auch mit dem obigen überein. Diese Methode ist zur Analyse von schwerlöslichen Proben geeignet.

b) Einige sonstige Eigenschaften der Celluloseglykolsäure. Wie oben erwähnt, ist Celluloseglykolsäure in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie nicht verseift. Ihr Natriumsalz ist in Wasser löslich, aber es ist aus seiner Lösung durch Salmiak bzw. Natriumchlorid schwer auszusalzen. Durch Alkohol bzw. Aceton wird es ausgefällt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Bei Zusatz von Natriumchlorid, Zinksulfat, Silbernitrat oder Kupfersulfat zur wässrigen Lösung des glykolsauren Natriums findet eine Umsetzung statt, und die betreffenden Salze werden gebildet. Unter ihnen ist

das Kupfersalz leicht zu reinigen, und die Analyse bestätigt, daß die Umsetzung eine vollkommene ist.

Es wurde ferner festgestellt, daß Celluloseglykolsäure mit basischen Farbstoffen leicht gefärbt wird.

Das Natriumsalz bildet mit Viscose eine homogene Lösung.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Celluloseglykolsäure. 10 g lufttrockenes Baumwollpapier wird einen Tag lang in Alkalilauge getaucht, wenn nötig, abgepreßt und dann mit Monochloressigsäure, die in der gleichen Menge Wasser gelöst worden war, unter Abkühlung mit Eis behandelt. Die Reaktion ist nach einem Tag beendet. Die Konzentration der Natronlauge, die verwendete Monochloressigsäure und die Analyse der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Reinigung der Produkte wird durch Wiederholung der Fällung mit Alkohol oder durch Dialyse, bis sie gegen Phenolphthalein neutral werden, durchgeführt. (Weil die Dissoziation des celluloseglykolsauren Natriums klein ist, kann man annehmen, daß keine hydrolytische Spaltung stattfindet, sonst dürfte nicht zu lange dialysiert werden.) Die Analyse wurde von der bei 105° getrockneten und durch Fällen mit Alkohol gereinigten Probe durchgeführt, während die unlösliche Probe durch Titrierung der Asche untersucht wurde.

Tabelle 1.

Nr. der Probe	Konz. der Natronlauge in Vol.-%	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{NaOH} : \text{ClCH}_2\text{COOH}$	Löslichkeit des Produkts in Wasser	Gebundene Glykolsäure in Mol
1	51	1 : 12,0 : 8,5	löslich	0,67
2	51	1 : 16,5 : 8,0	löslich	0,80
3	51	1 : 16,5 : 11,0	löslich	0,63
4	22	1 : 4,5 : 5,0	unlöslich	0,05
5	22	1 : 4,5 : 2,5	unlöslich	0,07
6*)	22	1 : 5,5 : 5,5	löslich	0,67
7*)	51	1 : 15,5 : 15,5	löslich	0,94

*) Hier wurde Monochloressigsäure, vorher mit Bikarbonat neutralisiert, verwendet.

Diese Versuche wurden nicht angestellt, um die Bedingung der höchsten Bindung aufzufinden. Es sollte nur der Einfluß einiger Mengenverhältnisse festgestellt werden. Probe 7 zeigte, daß bei der Verwendung konzentrierter Natronlauge und neutralisierter Monochloressigsäure nur durch eine einmalige Behandlung ein bei nahe dem Monoäther entsprechendes Produkt erzielt werden kann.

Das wie bei der Probe 3 verätherte Produkt wurde gleich mit je 50 ccm 5 vol-%iger Natronlauge und halbäquivalenter Menge Monochloressigsäure wiederholt behandelt; es konnte nur ein Äther, dessen Zusammensetzung etwas über die des Monoäthers hinausgeht, erzielt werden.

Wiederholung der Verätherung	1	2	3	5
Gebundene Glykolsäure in Mol auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	0,54	0,90	1,08	1,08

Es hat sich als notwendig erwiesen, gemäß den Bedingungen bei Probe 7, jedesmal Nebenprodukte, Salze u. a., zu beseitigen.

Nach J. K. Chowdhury⁴⁾ ist durch Wiederholung der Behandlung mit Alkalilauge und Monochloressigsäure ein Äther mit drei Glykolsäuregruppen herstellbar.

⁴⁾ Biochem. Ztschr. 148, 76 [1924].

Eigenschaften und Analyse der Celluloseglykolsäure.

Elektrometrische Titration. Als Wasserstoffelektrode wurde die Hildebrandtsche Type gewählt, Kaliumchloridlösung der Calomelelektrode war 0,1-n, und die Spannung wurde mit dem Potentiometer bestimmt. 0,5680 g glykolsaures Natrium der Probe 1 werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und darauf 25 ccm etwa 1 n-HCl zugesetzt. Dabei wird XCH_2COONa in XCH_2COOH übergeführt. Diese Säure ist eigentlich wasserunlöslich, aber ganz fein verteilt in Wasser suspendiert, so daß man mit unbewaffnetem Auge nichts wahrnehmen kann. Mit 0,1 n-Natronlauge wurde rücktitriert. Zwei bis drei Minuten nach der erfolgten Titration wird der Stand des Potentiometers konstant. Das Resultat ist in Abb. 1 wiedergegeben. BC ist eine Neutralisationskurve der Verbindung XCH_2COOH . Der Knickpunkt B ist nicht sehr deutlich.

Kondensometrische Titration⁵⁾. Etwa 0,5 g celluloseglykolsaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 25 ccm 0,1 n-Salzsäurelösung zugesetzt und nach mehr als fünfstündigem Stehen mit 0,1 n-Natronlauge zurücktitriert. Allgemein erhält man ein Resultat, wie Abb. 2 zeigt. Der Punkt C wurde von einer besonderen Substanz nach Zusatz von 25 ccm 0,1 n-Salzsäurelösung mit 0,1 n-Natronlauge und Indikator genau titriert. Wenngleich eine kolloidale Lösung vorliegt, die sich nicht so für das Verfahren eignet wie eine wahre Lösung, so konnte man doch ziemlich übereinstimmende Resultate erzielen.

Die Beispiele über Probe 1 und 2 sind unten wiedergegeben.

Tabelle 2.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Lauge für BC in ccm (bei Probe 1 0,09881 n-NaOH „ 2 0,1001 n-NaOH)	Gebundenes Na in %
1	0,5180	15,8	6,93
1	0,6063	18,8	7,09
1		Mittel:	6,99
2	0,4051	14,55	8,25
2	0,3956	14,25	8,29
		Mittel:	8,27

Fällungsmethode mit Alkohol. Etwa 0,15 g celluloseglykolsaures Natrium werden in etwa 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm etwa 1 n-Schweifelsäure zugesetzt und einige Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt, um das Natriumsalz zu zersetzen. Nach dem Abkühlen läßt man einige Zeit stehen und setzt etwa 50 ccm 95%igen Alkohol hinzu. Die gefällte Celluloseglykolsäure wird abfiltriert, einige Male mit 70%igem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat mit 0,05 n-Natronlauge zurücktitriert. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (bei Probe 2,6 u. 7: 0,05428 n-NaOH „ 1: 0,0512 n-NaOH)	Gebundenes Na in %
1	0,1378	8,2	7,01
1	0,1616	9,8	7,14
		Mittel:	7,08
2	0,1376	9,15	8,28
2	0,1278	8,25	8,06
2	0,1436	10,3	8,13
2	0,1410	9,1	8,06
		Mittel:	8,16
6	0,1351	7,8	7,21
6	0,1335	7,9	7,38
		Mittel:	7,30
7	0,1451	10,53	9,06
7	0,1378	10,22	9,25
		Mittel:	9,12

⁵⁾ Müller, Elektr. Prakt., 3. Aufl., S. 240.

Als Analysenwerte für Cellulosederivate stimmen sie genügend überein. Bei Probe 1 und 2 stimmen die Resultate mit jenen der elektrometrischen Titration gut überein.

Titration der Asche. Etwa 5 g celluloseglykolsaures Natrium werden im Platintiegel verascht, mit Wasser in ein Becherglas gespült, 25 ccm 0,1 n-Schweifelsäure zugesetzt und auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt. Es wird dann mit 0,1 n-Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Zieht man daraus den Titer für die Asche des Filterpapiers ab, so ergibt sich der Titer für Na im celluloseglykolsauren Natrium. Hier wurde die Alkalität der Asche der verwandten Cellulose mit 0,4 ccm 0,1 n-Lauge für 0,5 g Probe angenommen.

Tabelle 4.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (0,1012 n-NaOH)	Gebundenes Na in %
1	0,5740	17,8	7,04
2	0,5173	18,05	8,14
2	0,2879	9,80	8,07
		Mittel:	8,11

Man kann also auch mit dieser Methode übereinstimmende Resultate erzielen.

Lösung der Celluloseglykolsäure in Natronlauge. 0,15 g Celluloseglykolsäure werden mit 25 ccm 0,1 n-Natronlauge im verschlossenen Erlenmeyerkolben zeitweise geschüttelt und bei Zimmertemperatur 1 Tag lang aufbewahrt. Dabei wird die Glykolsäure in ihr Natriumsalz umgewandelt, aufgelöst, und Natronlauge wird verbraucht.

Die überschüssige Alkalimenge wird rücktitriert. Erhitzt man die Lösung, so wird Alkali allmählich verbraucht, so daß man ein übereinstimmendes Resultat nicht erzielen kann. Einige Bestimmungen sind hier wiedergegeben.

Tabelle 5.

Nr. der Probe	Substanz in g	Verwendete Natronlauge in ccm (0,1014 n-NaOH)	Gebundene Na in %
1	0,1666	4,95	6,50
2	0,1778	6,2	7,58
2	0,1398	4,86	7,53
		Mittel	7,56

Diese Resultate sind um etwa 0,5% niedriger als jene der unmittelbaren Bestimmung. Der Grund liegt vielleicht darin, daß bei der Trennung freier Celluloseglykolsäure durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Mineralsäure der mit vielem Glykoserest gebundene Anteil schwer fällbar, fein verteilt und mechanisch verloren geht, so daß hier die in der Analyse verwandte Probe weniger gebunden sein könnte.

Metallsalze der Celluloseglykolsäure. Setzt man zur Lösung des celluloseglykolsauren Natriums wässrige Lösungen der Salze von Schwermetallen oder Alkalierden, so erhält man als Niederschlag das dem Metall entsprechende Salz. Aber diese Salze lassen sich im allgemeinen nicht leicht reinigen. So z. B. das Silbersalz, das durch Silbernitrat ausgefällt wird, und das nach der Befreiung von überschüssigem Silbernitrat aufquillt, so daß es schwer zu behandeln ist, wenngleich es Anfang der Fällung leicht zentrifugiert werden kann. Das Bariumsalz wird auch durch Erhitzen aufgelöst. Hier sei die Analyse des Kupfersalzes, das leicht gereinigt werden kann, angegeben: Etwa 1 g celluloseglykolsaures Natrium wird

Tabelle 6.

Kupfersalze aus Probe 1.

Substanz in g	Verwendete Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung in ccm (0,1000 n)	Gebundene Cu in %
0,4553	7,45	10,40
0,5002	8,30	10,54
1,0055	16,45	10,40
	Mittel	10,40

Kupfersalze aus Probe 2.

0,6824	8,85	11,40
0,7234	9,45	11,48
	Mittel	11,44

in 1 Liter Wasser gelöst und verdünnte Kupfersulfatlösung langsam im Überschuß zugefügt. Der hellgrüne

Niederschlag des celluloseglykolsauren Kupfers wird zentrifugiert oder auf der Nutsche mit Seidentuch abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Er ist dann dunkelgrün gefärbt. Das bei 105° getrocknete Salz wurde analysiert und das Kupfer in der Asche jodometrisch bestimmt.

Ein Vergleich des Kupfers und Natriums in Mol. auf $C_6H_{10}O_5$ in dem betreffenden Salz berechnet, ergibt:

Probe	Gebundenes Kupfer in Mol.	Gebundenes Alkali in Mol.
1	0,36	0,67
2	0,43	0,80

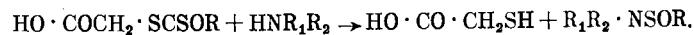
Die Molzahl des Kupfers als zweiwertiges Metall ist etwas höher als die des Natriums. Es könnte auch einwertiges Kupfer vorhanden sein, was bei der guten Äquivalenz aber unwahrscheinlich ist. [A. 37.]

Untersuchungen über die Cellulosexanthogenamide.

Von TADASHI NAKASHIMA, Kyoto.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Xanthogen-essigsäuren der Alkohole reagieren mit Ammoniak oder Aminen und ergeben Xanthogen-amide:



Verfasser hat die Bildung von Cellulose-xanthogen-essigsäure durch Einwirkung der Monochlor-essigsäure auf Cellulose-xanthogensäure untersucht. Anschließend an diese Reaktion wurden verschiedene Xanthogen-amide hergestellt.

Setzt man Ammoniak oder Amine zu der wässerigen Lösung des cellulose-xanthogensauren Natriums bei Zimmertemperatur, so gelatiniert die Lösung im Laufe einiger Stunden oder eines Tages, worauf die Flüssigkeit durch Synärese abgesondert wird und die Reaktion beendet ist. Unter günstiger Bedingung wird die Xanthogen-essigsäure quantitativ in Xanthogen-amid umgewandelt. So erhält man die Verbindung mit etwa einem Xanthogen-amid-radikal auf je $C_6H_{10}O_5$. Nach den Analysen des gereinigten Reaktionsproduktes erwies es sich immer, daß das Verhältnis von N zu S wie 1 zu 1 ist, und die Bildung der Thioglykolsäure $HSCH_2COOH$ als Nebenprodukt wurde bestätigt. Bei weiterer Reaktion wurden die einmal gebildeten Amide durch überschüssiges Ammoniak u. a. zersetzt, N- und S-Gehalt werden immer kleiner, und zuletzt wird Cellulose regeneriert. Da die Reaktion in wässriger Lösung vonstatten geht, sind die in Wasser schwer löslichen Amine schwer in Reaktion zu bringen.

Der Verfasser hat hauptsächlich mit Ammoniak gearbeitet. Daneben wurden Äthylamin und Anilin als primäre, Diäthylamin und Methylanilin als sekundäre Ame reagiert. Tertiäre Ame reagieren nicht.

Cellulose-xanthogen-amide sind in Wasser und auch in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

In wässriger Alkalilösung sind sie löslich und bilden eine transparente viscose Lösung, welche sich aber allmählich zersetzt und Cellulose regeneriert. Die Eigenschaften der Xanthogen-amide hängen etwas von jenen der Viscose ab. Sie sind gegen verdünnte Mineralsäuren beständig, und selbst bei der Aufbewahrung während eines Tages bei 105° ist keine Zersetzung erkennbar.

Nach Lili en feld enthält die aus dieser Cellulose gesponnene Seide, entgegen der gewöhnlichen Kunstseide, Stickstoff, und ihre physikalischen Eigenschaften stehen

näher zur natürlichen Seide. Seine Angaben über die Herstellung und die Eigenschaften weichen aber etwas von meinen Forschungsresultaten ab.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Cellulose-xanthogen-essigsäure ist dieselbe, wie früher angegeben wurde. 10 g Baumwollpapier wurden in 18%ige Natronlauge getaucht, abgepreßt, 10 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt und bei 8—9° sechs Stunden lang aufbewahrt. Dann wurde es mit Wasser auf 6%igen Cellulosegehalt verdünnt und nach 3—5-tägiger Reifung mit 400 ccm 0,25 n-Essigsäure verrührt bis zu einer essigsauren Reaktion. Darauf wurden 13 g Monochlor-essigsäure, die mit äquivalenter Menge Natriumbicarbonat neutralisiert und in 50 ccm Wasser gelöst worden waren, zugesetzt und fünf Tage lang aufbewahrt. Die gebundene Schwefelsäure wurde jedesmal nach der Herstellung bestimmt und gefunden, daß sie 14—15% betrug, d. h. daß eine Bindung des Xanthogenrests zwischen 0,5 und 0,6 Mol auf $C_6H_{10}O_5$ vorliegt.

Das wie oben hergestellte cellulose-xanthogen-essigsäure Natrium (in den vorliegenden Versuchen wurde immer Natriumsalz der Säure aus 10 g Cellulose verwendet) wurde in Wasser aufgelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und wieder in Wasser ausgelöst, und unter Rühren werden gewisse Mengen Ammoniak oder Amine zugesetzt. Nach der Reaktion wurde mit Essigsäure sauer gemacht, mit Wasser ausgewaschen, neutralisiert und getrocknet.

Die Probe wurde bei 105° fünf Stunden lang getrocknet, der Schwefel nach Carius, der Stickstoff nach Kieldahl bestimmt.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

