

381. Zd. H. Skraup: Notizen über Cellulose und Stärke.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 14. August.)

Von Franchimont sind vor längerer Zeit Acetyldeivate der Cellulose beschrieben worden, welche er durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure erhalten hat. Unter diesen ist eine krystallisiert, von der Zusammensetzung einer elfach acetylirten Triglykose und vom Schmelzpunkt 213° beschrieben.

Da über diese Verbindungen seither Weiteres nicht mitgetheilt worden ist, hat Hr. Hamburger ihr Studium wieder aufgenommen und Dr. Pregl die Stärke (aus Kartoffeln) in derselben Richtung untersucht.

Es hat sich allgemein herausgestellt, dass wenn relativ weniger Schwefelsäure genommen und bei niedriger Temperatur acetylirt wird, Verbindungen von complicirterer Zusammensetzung entstehen, als wenn der Schwefelsäurezusatz und die Temperatur erhöht werden. Elementaranalysen und Acetylbestimmungen liefern zwar wenig unterschiedliche Werthe. Doch geht das aus den Löslichkeitsverhältnissen, aus Molekulargewichtsbestimmungen und aus anderen Verhältnissen hervor.

So gibt Stärke bei gelinderer Acetylirung ein Acetyldeivat, das mit Alkalien verseift eine Verbindung liefert, welche die wichtigsten Eigenschaften der löslichen Stärke besitzt, u. A. von Jod blau gefärbt wird, Kupferlösung nicht reducirt, nach energischer Acetylirung aber eine Substanz, die Kupferlösung reducirt und von Jod nicht mehr gefärbt wird.

Bei energischerer Acetylirung findet demnach eine Zersplitterung, ähnlich wie bei hydrolytischen Processen statt, und diese erfolgt unter Addition von Essigsäureanhydrid. Hierfür spricht u. A. das Verhalten des Rohrzuckers beim Acetyliren mit Anhydrid und Schwefelsäure. Hierbei entsteht nicht etwa Acetylsaccharose, sondern neben nicht krystallisirenden Körpern in beträchtlichen Mengen Pentacetylglucose vom Schmp. 113° . Es sei nebenbei bemerkt, dass diese aber nur dann zu isoliren war, wenn die Reactionsmasse mit Wasser vermischt wurde, nicht aber, wenn bei der weiteren Verarbeitung Wasserzusatz sorgfältig vermieden war.

Auch bei der energischeren Acetylirung der Cellulose entsteht eine Verbindung, die aus Cellulose nicht anders, als durch Addition von Anhydrid gebildet sein kann.

Unter ganz bestimmten Verhältnissen erhält man ausschliesslich eine aus Essigester oder Alkohol in schönen, langen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 228° , die jedenfalls identisch ist mit

jener, die Franchimont als elfach acetylirte Triglykose beschrieben hat. Diese ist nach Molekulargewichtsbestimmung und Analyse eine acetylirte Hexose, die sicherlich fünf, möglicherweise aber sieben Acetylgruppen enthält.

Die Acetylbestimmungen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, gaben wenig übereinstimmende Resultate, sodass vorläufig unsicher ist, ob das Pentacetyllderivat einer gewöhnlichen Hexose, oder das Heptacetyllderivat eines siebensäurigen Alkohols vorliegt.

Von Interesse ist aber, dass diese Verbindung sicher kein Glucosederivat ist. Mit Kalilauge verseift, giebt sie eine in Wasser spielend leicht, in Alkohol aber schwer lösliche Substanz, die mit Essigsäure und Phenylhydrazin eine gut krystallisirende Substanz von intensiv orangegelber Farbe liefert, die bei 194° schmilzt und kein Osazon, sondern ein Hydrazon ist. Es ähnelt in den meisten Stücken dem Hydrazon der Mannose. Da Mannose aus verschiedenen »Cellulosearten« durch hydrolytische Prozesse schon erhalten worden ist, wäre es nicht überraschend, wenn auch beim Abbau mit Essigsäure-anhydrid Mannose aufgefunden würde. Auffallend ist nur, dass dieses bei reiner Cellulose (Schleicher-Schüll'sche Filter) der Fall ist und Glucoseverbindungen daneben nicht wahrzunehmen waren.

Es sei schliesslich erwähnt, dass auch die bei möglichst schonender Acetylirung entstehenden Verbindungen aus Cellulose und Stärke mehr Acetyl enthalten, als für die üblichen Bruttoformeln sich berechnet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auch auf andere Substanzen als Cellulose und Stärke ausgedehnt.

382. M. Nencki: Ueber organische Synthesen mittels Eisenchlorid.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

Vor zwei Jahren habe ich im 30. Jahrgang dieser Berichte S. 1766 u. ff. meine ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Seither habe ich trotz mancher Unterbrechungen durch Arbeiten auf ganz anderen Gebieten die Untersuchungen über Synthesen mittels Eisenchlorid fortgesetzt, und bilden die erhaltenen Resultate den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilungen meuer jungen Mitarbeiter, der HHrn. N. Meissel, A. Gurewitsch und L. Rózycki. Mein Hauptinteresse dabei war auf die beiden Fragen gerichtet, erstens nach welchem chemischen Mechanismus die Synthesen mittels Eisenchlorid bewirkt werden, und zweitens aufzuklären, ob und worin ein Unterschied in der Wirkung des Eisenchlorids und des ihm so nahe