

394. G. Bumeke und R. Wolfenstein: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 15. August.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von R. Wolfenstein.)

Unsere Kenntnisse über die Cellulose gründen sich in der Hauptsache auf den leichten Zerfall derselben zu Dextrin und Glucose, sodass man demgemäss die Cellulose als ein Condensationsproduct dieser ansieht. Zwischenproducte von der unveränderten Cellulose bis zu diesen völligen Abbauprodukten sind bisher nur zwei bekannt, die Oxycellulose und die Hydrocellulose.

Die *Oxycellulose*¹⁾, welche durch directe Sauerstoffaufnahme aus der Cellulose entstehen soll, wird durch Einwirkung von Chlorkalk, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, chlorsaurem Kalium und Salzsäure²⁾, Bleioxyd u. s. w. gebildet. Keineswegs ist aber für die Einheitlichkeit dieser Oxycellulose irgend ein Beweis gegeben, noch sind die nach den verschiedenen Darstellungsweisen gewonnenen »Oxycellulosen« in ihren Eigenschaften unter einander gleich; schon in ihrem analytischen Befund weichen sie stark von einander ab: von 42.0—44.2 pCt. im Kohlenstoffgehalt. Die Oxycellulose interessirte die Technik besonders durch ihr Vermögen, basische Farbstoffe anzuziehen. Nastjukoff³⁾, der sich eingehend mit der Chemie der Oxycellulose beschäftigte, hebt ihre aldehydischen Eigenschaften hervor. Cross und Bevan⁴⁾ stellten aus Baumwolle mittels Salpetersäure eine Oxycellulose dar, welche sich, im Gegensatz zu den anderen, in Kali und Ammoniak löste; ihre Zusammensetzung wird als $C_{18}H_{26}O_{16}$ angesehen.

Ausser der Oxycellulose, die, wie erwähnt, durch blosse Sauerstoffaufnahme aus der Cellulose entstanden sein soll, ist zweitens die *Hydrocellulose* bekannt, welche sich durch Wasseraddition — mittels Säure oder Alkali — aus der Cellulose bildet. Die Angaben über diese Hydrocellulose sind aber in Bezug auf Analysenbefund und Eigenschaften ebenso widersprechend⁵⁾, wie bei den Oxycellulosen. Girard⁶⁾ erhielt eine Hydrocellulose durch Schwefelsäureeinwirkung

¹⁾ Witz, Bull. de la Soc. industr. de Rouen 1882, 416; 1883, 169; Wagner's Jahresberichte 29, 1068; Schmid, Wagner's Jahresberichte 29, 1076; Richard, ibid. 29, 1112.

²⁾ Vignon, Compt. rend. 125, 448; 126, 1355, 1658; 127, 872.

³⁾ Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1892, 493.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 415. Journ. chem. Soc. 43, 22. Chem. News 46, 240; 49, 257; 63, 210. Lindsey und Tollens, Ann. d. Chem. 267, 366; Flint und Tollens, ibid. 272, 288.

⁵⁾ Tollens, Handbuch d. Kohlehydrate 1, 223, 231; 2, 257.

⁶⁾ Diese Berichte 12, 2085; 14, 2834; Compt. rend. 81, 1105; Ann. d. Chem. et de Phys. [5] 24, 337.

auf Cellulose als eine zerreibliche Masse von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 2 C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Diese Girard'sche Hydrocellulose wird gewöhnlich als typische Hydrocellulose angesehen, sie ist aber sicherlich, wie aus dem experimentellen Theil dieser Untersuchung weiter folgt, nicht das erste Hydrolysirungsproduct der Cellulose, sondern ein entfernteres Spaltungsproduct.

Auch durch Salpetersäure soll eine Hydrocellulose ¹⁾ entstehen, während doch nach Cross und Bevan, wie oben erwähnt, sich durch dieses Reagens eine Oxycellulose bildet.

Wir haben nun in dem vorliegenden experimentellen Theil versucht, die Begriffe »Oxycellulose« und »Hydrocellulose« präciser zu definiren und die analytische Zusammensetzung dieser Verbindungen festzustellen. Hierbei ergab sich, dass von einer eigentlichen Oxycellulose, die durch directen Sauerstoffzutritt an das Cellulosemolekül entstehen soll, nicht die Rede sein kann, sondern dass dabei stets *hydrolysirende* Vorgänge mit im Spiele sind. In unserem Falle wählten wir zur Darstellung der »Oxycellulose« das Wasserstoffsuperoxyd. Hierdurch resultirte eine »Oxycellulose«, welche stark reducirende Eigenschaften besass, sich mit Phenylhydrazin verband und fuchsinschweifige Säure röthete. Diese Bildung einer reducirenden Substanz aus einer nicht reducirenden durch Oxydationsmittel war zuerst schwer erklärlich, wohl aber wird der Schlüssel zu dieser Reaction in einfachster Weise geliefert, wenn man damit das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Rohrzucker vergleicht²⁾. Es wirkt dabei nämlich das Wasserstoffsuperoxyd in der Hauptsache als *hydrolysirendes* Mittel entsprechend der Gleichung $H_2O_2 = H_2O + O$, wobei Wasser im statu nascendi entsteht. In dieser Weise wird auch die Cellulose in völliger Analogie mit Rohrzucker zu einer Cellulose von niedrigerem Molekulargewicht invertirt. Diese so erhaltene »Oxycellulose«, deren Zusammensetzung wir analytisch festlegten, nennen wir *Hydracellulose*. Die Hydracellulose wird nun durch Alkali leicht verändert und erleidet dabei, ihrem aldehydischen Charakter entsprechend, eine Umwandlung einerseits in Alkohol (Cellulose), andererseits in Säure (Acidcellulose). Die so erhaltene *Acidcellulose* unterscheidet sich von der Cellulose in erster Linie durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge, aus welcher Lösung sie durch Säuren wieder ausfällt und so rein erhalten werden kann. Andererseits ist sie auch von der Hydracellulose scharf unterschieden durch das Fehlen jeder aldehydischen Eigenschaften.

Zur Acidcellulose kann man aber auch von der Cellulose direct gelangen und zwar durch Natronlaugeeinwirkung oder durch Behandlung der Cellulose mit Schweizer's Reagens, denn die Auflösung

¹⁾ Beilstein I, 1078.

²⁾ Wurster, diese Berichte 22, 145; Centralbl. für Physiologie 1, 33.

der Cellulose in diesem Reagens ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern auch hierbei findet eine Hydrolyse der Cellulose statt. Für Cellulose kennt man bisher kein Lösungsmittel.

Beim Trocknen geht diese Acidcellulose in ihr Lacton über, das zur Analyse gelangte.

Die Hydrolyse der Cellulose durch die verschiedensten Agentien liess es uns auch wahrscheinlich erscheinen, dass die Nitroproducte der Cellulose keine einfachen Nitrocellulosen vorstellen, sondern Nitrohydrocellulosen. Wir haben ja auch schon vorgängig angeführt, dass durch Salpetersäureeinwirkung Oxy- resp. Hydro-Cellulosen entstehen sollen, und es wäre doch unverständlich, wenn die schliesslich resultierenden Nitroderivate Abkömmlinge der unveränderten Cellulose wären. Zur Entscheidung dieser Frage wurde sowohl Cellulose als auch Hydralcellulose und Acidcellulose, also hydrolysierte Cellulosen, der Nitrirung unterworfen und die Verbindungen mit einander verglichen. Hierbei ergab sich durch Analysen, Eigenschaften und Molekulargewicht die Identität aller drei, sodass in den Nitroverbindungen Nitrohydrocellulosen vorliegen.

Die vergleichenden Molekulargewichtsbestimmungen dieser drei Nitroverbindungen, die wir nach der Methode von Landsberger-Blasius mit einer besonderen Modification für unseren Fall ausführten, stellten zugleich für die Hydralcellulose die Molekulargrösse $6\text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ fest; für die Cellulose ist also wahrscheinlich $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{12}$ anzunehmen.

A. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose (Hydralcellulose).

Als Ausgangsmaterial diente eine von Schleicher & Schüll bezogene Filtrirpapiermasse, die zur Herstellung der sogen. quantitativen Filter verwandt wird und deren Aschengehalt 0.003 pCt. betrug. Die mikroskopische Prüfung ergab einen vorwiegenden Gehalt an Baumwolle, untermischt mit wenig Leinen. Die Reinheit dieser Cellulose wurde durch die Analyse festgelegt¹⁾. Getrocknet bei ca. 105°.

0.2094 g Sbst.: 0.3347 g CO_2 , 0.1170 g H_2O .

0.2099 g Sbst.: 0.3408 g CO_2 , 0.1183 g H_2O .

0.2086 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.1204 g H_2O .

0.2219 g Sbst.: 0.3625 g CO_2 , 0.1273 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 44.44,

H 6.17.

Gef. » 44.56, 44.29, 44.33, 44.56, » 6.39, 6.31, 6.46, 6.42.

¹⁾ Alle Analysenresultate in der vorliegenden Arbeit sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

Auf diese Cellulose liessen wir zur Darstellung der »Oxycellulose« destillirtes¹⁾, chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd in Concentrationen von ca. 4–60 pCt. so lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die Cellulosefaser zu einem Pulver vollkommen zerfallen war.

Es wurden angestellt:

I. 10 g $C_6H_{10}O_5$, 5 g H_2O_2 (49 pCt.) 19 Tage; II. 10 g $C_6H_{10}O_5$, 10 g H_2O_2 (49 pCt.) 22 Tage; III. 5 g $C_6H_{10}O_5$, 10 g H_2O_2 (49 pCt.) 63 Tage; IV. 21.7 g $C_6H_{10}O_5$, 43.5 g H_2O_2 (28.8 pCt.) 22 Tage; V. 50 g $C_6H_{10}O_5$, 50 g H_2O_2 (40 pCt.) 90 Tage; VI. 27.8 g $C_6H_{10}O_5$, 55.7 g H_2O_2 (34 pCt.) 68 Tage; VII. 10 g Cellulose, 20 g H_2O_2 (4 pCt.) 30 Tage.

Nach beendigter Einwirkung wurden die Proben an der Saugpumpe abgesaugt, mit Wasser bis zur völligen Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds gewaschen (Kaliumpermanganatprobe), mit Alkohol und Aether das Wasser verdrängt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. So stellt das Reactionsproduct eine weisse, pulverförmig zerfallene Masse vor.

Zur Analyse wurde bei 103–108° getrocknet, und zwar fand das Trocknen wie bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Analysen stets unmittelbar vor der Analyse statt, da die Hygroskopicität der Cellulosen eine so enorme ist, dass sie oft nach kurzer Zeit selbst im Exsiccator wieder Wasser anziehen. Durch Uebersehen dieser nothwendigen Vorsichtsmaassregel sind wohl oft auch die Differenzen in den Analysenresultaten zu erklären, wie wir sie gerade in der Cellulose-Chemie oft antreffen.

I. 0.2215 g Sbat. v.	Versuch III: 0.3541 g CO_2 , 0.1188 g H_2O .
II. 0.2039 g » » »	V: 0.3260 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .
III. 0.2063 g » » »	»: 0.3287 g CO_2 , 0.1157 g H_2O .
IV. 0.2140 g » » »	»: 0.3443 g CO_2 , 0.1196 g H_2O .
V. 0.2036 g » » »	»: 0.3284 g CO_2 , 0.1116 g H_2O .
VI. 0.2080 g » » »	»: 0.3345 g CO_2 , 0.1166 g H_2O .
VII. 0.2069 g » » »	»: 0.3331 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .
VIII. 0.2420 g » » »	VI: 0.3887 g CO_2 , 0.1356 g H_2O .

$6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Ber. C 43.64, H 6.26.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Durchschnitt.
Gef. C	43.61,	43.61,	43.46,	43.89,	44.00,	43.87,	43.92,	43.81,	43.77.
H	6.00,	6.29,	6.28,	6.26,	6.13,	6.27,	6.24,	6.27,	6.22.

Aus diesen Analysenresultaten lässt sich mit zwingender Nothwendigkeit auf die oben angenommene Formel nicht schliessen, da z. B. $7 C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.75 pCt. C und 6.25 pCt. H, $8 C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.84 pCt. C 6.24 pCt. H verlangt. Ein kleineres Molekular-

¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 27, 3307.

gewicht, allerdings, wie z. B. $5\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} : 43.35 \text{ pCt. C, } 6.28 \text{ pCt. H}$ oder $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} : 43.24 \text{ pCt. C, } 6.31 \text{ pCt. H}$, dürfte ausgeschlossen sein. Nimmt man andererseits an, dass durch die Wasserstoffsuperoxyd-Einwirkung keine Wasser-Aufnahme, sondern nur ein Sauerstoffzutritt bewirkt werde, wie es die bisherige Ansicht war, so können auch hierüber die Analysen nicht die maassgebende Entscheidung bringen; wohl aber sprechen für eine Wasser-Aufnahme in unzweideutiger Weise die folgenden Gründe.

Die entstandene Cellulose zeigt nämlich in erster Reihe die auffallende Eigenschaft, stark reducierend zu wirken und zwar sowohl auf Fehling'sche Lösung, als auch auf ammoniakalische Silberlösung, während das Ausgangsmaterial dies in keiner Weise thut. Die darin zum Vorschein kommende Aldehyd-Natur zeigt diese Cellulose weiter in ihrem Verhalten, farblose fuchsinaschweifige Säure zu röthen, genau wie der Traubenzucker, und mit Phenylhydrazin vereinigt sich diese Cellulose zu einem Hydrazon. Das Gesamtbild der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Cellulose steht demnach in vollem Einklang mit der schon angegebenen invertirenden Eigenschaft des Reagens auf Rohrzucker.

Der Reactionsvorgang des Wasserstoffsuperoxyds auf Cellulose ist als ein hydrolytischer auch viel leichter zu verstehen, als ein oxydativer, besonders wenn man bedenkt, dass derselbe stets bei gewöhnlicher Temperatur und auch schon von 4-procentigem Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ bewirkt wird. So steht diese durch Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Cellulose in einem ähnlichen Verhältniss zur ursprünglichen Cellulose wie der Traubenzucker zum Rohrzucker. Diese neue Cellulose von der oben angegebenen Zusammensetzung nennen wir, um auch ihre aldehydischen Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen, »Hydralcellulose«. Die bisher Oxycellulose genannten Verbindungen scheinen von dieser Hydralcellulose mehr oder minder grosse Mengen enthalten zu haben, wodurch manche Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider erklärt wird.

Es sei hier auch erwähnt, dass die Hydralcellulose mit Jodjodkaliumlösung keine Bläuung giebt, also keine stärkeähnlichen Substanzen enthält, während sogar das Ausgangsmaterial, das Filtrirpapier, diese Reaction stets zeigt.

Zur Einwirkung des Phenylhydrazins auf Hydralcellulose wurde diese (1 g) mit einem grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin (8 g) versetzt, um auch ein sicheres Eindringen in die Cellulosemasse zu bewirken, und im Kölbchen auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Die gelb gefärbte Masse wurde dann mit warmem Alkohol

¹⁾ Schwächere Wasserstoffsuperoxydlösungen haben wir noch nicht versucht.

ausgezogen und an der Saugpumpe so lange damit gewaschen, bis im Filtrat kein Phenylhydrazin mehr durch Fehling'sche Lösung nachweisbar war; schliesslich wurde der Alkohol mit Aether verdrängt. Die obigen Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen liessen sich übrigens mit demselben Erfolg in weiterem Spielraum variiren; so erhielten wir aus 2.7 g Hydralcellulose und 2.9 g essigsauerm Phenylhydrazin in wässriger Lösung dasselbe Product. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100—105° getrocknet.

0.2204 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.1343 g H₂O.

0.2154 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.1318 g H₂O.

0.5042 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 761 mm).

0.5097 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 766 mm).

0.5026 g Sbst.: 7.5 ccm N (23°, 762 mm).

0.4980 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 762 mm).

C₄₂H₆₈N₂O₃₀. Ber. C 46.6, H 6.2, N 2.6.

Gef. » 44.54, 44.70, » 6.82, 6.85, » 1.83, 1.63, 1.70, 1.69.

Wie aus den Analysen folgt, liegt das Hydrazon C₃₆H₆₂O₃₀.N₂H.C₆H₅ in reinem Zustande nicht vor, doch ist sicherlich eine reichliche Bildung desselben eingetreten. Nastjukoff, der seine »Oxycellulose« mit Phenylhydrazin behandelt hatte, erhielt ein Reactionsproduct mit 0.28 pCt. Stickstoff. Wir haben ferner auf reine Cellulose Phenylhydrazin in derselben Weise wie auf Hydralcellulose einwirken lassen, doch keine Veränderung derselben gefunden.

Was die Reinheit der dargestellten Hydralcellulose betrifft, so konnte man aus dem Verhalten ihrer Hydrazonverbindung gegen Natronlauge schliessen, dass sie keine unveränderte Cellulose mehr enthielt. Hierbei löste sich nämlich ein Theil auf, während ein anderer ungelöst blieb. Aus dem löslichen Theil liess sich durch Schwefelsäurezusatz das Hydrazon wieder ausfällen. Den Mechanismus dieser Reaction selber haben wir noch nicht klar erkannt; für uns kommt aber hier nur in Betracht, dass der in Natronlauge ungelöste Theil und der darin lösliche und durch Schwefelsäurefällung wieder ausgefällte im Stickstoffgehalt sich gleich erwiesen, während bei einem etwaigen Gehalt der Hydralcellulose an unveränderter Cellulose der in Natronlauge unlösliche Theil nothwendigerweise weniger Stickstoff hätte aufweisen müssen.

Andererseits war aber auch nicht zu befürchten, dass das Wasserstoffsperoxyd auf die Hydralcellulose weiter einwirkte, denn nach einer neueren Mittheilung von Harden¹⁾ reagirt selbst der so leicht oxydirbare Formaldehyd nur in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd.

¹⁾ Proceedings Chem. Soc. 15, 158.

Um die fortschreitende Bildung der Hydralcellulose aus Cellulose und Wasserstoffsuperoxyd quantitativ verfolgen zu können, haben wir mit Vortheil als Maassstab den Stickstoffgehalt der Hydrazonverbindung benutzt. Dabei zeigte sich, dass günstige Versuchsbedingungen, z. B. ein 60-tägiges Zusammenstehen von Cellulose mit der doppelten Menge 50-procentigen Wasserstoffsuperoxyds, waren; die vorliegenden Analysen sind aus einer solchen Versuchsanordnung entnommen. Durch vierprocentiges Wasserstoffsuperoxyd entstand eine Cellulose mit nur 0.6 pCt. Stickstoff.

Die Menge der gebildeten Hydralcellulose suchten wir auch durch directe Titration derselben mit Fehling'scher Lösung zu eruiern, ebenso wie man den Gehalt des Traubenzuckers bestimmt. Die Ausführung des Versuchs wurde auch in gleicher Weise vorgenommen, doch war der Endpunkt der Reaction nicht scharf genug, da die Fehling'sche Lösung offenbar weiter auf die Hydralcellulose wirkte. Im Durchschnitt wurden auf etwa 1 g Hydralcellulose ca. 15 ccm Fehling'sche Lösung verbraucht, während 1 g Traubenzucker 186.6 ccm nöthig hat. Beim Vergleich dieser Zahlen darf man natürlich nicht die verschiedene Molekulargrösse der beiden Verbindungen ausser Acht lassen. Die Untersuchung der Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Hydralcellulose wurde auch gleichzeitig in der Hoffnung vorgenommen, die dem Aldehyd entsprechende Säure so darzustellen. In der That erhielten wir auch nach dem Erwärmen mit Fehling'scher Lösung durch Säurezusatz einen flockigen, weissen Niederschlag, der abfiltrirt keine reducirenden Eigenschaften mehr hatte, sich wieder in Natronlauge löste und also die erwartete Säure vorstellte. Diese schien aber mehr ihre Bildung der Natronlauge in der Fehling'schen Lösung zu verdanken, als der Fehling'schen Lösung selber. Um dies zu untersuchen, wurde ein Theil Hydralcellulose mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge ganz kurz aufgekocht, die Lösung verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag ausfiel, der zur Reindarstellung und Analyse bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-reaction mit Wasser gewaschen wurde (zwei Wochen).

Dieses Cellulosederivat nennen wir Acidcellulose. Die Acidcellulose hat alle reducirenden Eigenschaften der Hydralcellulose verloren, sie bildet kein Hydrazon mehr, dagegen löst sie sich leicht in Natronlauge und fällt beim Neutralisiren derselben wieder aus. Diese Acidcellulose bildet sich etwa zu einem Drittel der angewandten Hydralcellulose, während zwei Drittel ungelöst mit den Eigenschaften von Cellulose zurückblieben, ohne Reductionswirkung und ohne Löslichkeit in Natronlauge zu zeigen. So nehmen wir also an, dass die Hydralcellulose (Aldehyd) durch Natronlauge übergeführt wird, einerseits in den Alkohol (Cellulose), andererseits in die Säure (Acidcellulose).

Uebrigens bildet sich die Acidcellulose auch schon beim Stehenlassen von Hydralcellulose mit 10-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei verlieren sich, wie vorher schon beschrieben, die aldehydischen Eigenschaften der Hydralcellulose. Das spricht auch klar dafür, dass die Hydralcellulose die Trägerin der reducirenden Eigenschaften ist, nicht etwa ein schon weit abgebautes Product, welches durch Natronlauge von gewöhnlicher Temperatur doch intact bliebe und seine aldehydischen Eigenschaften behielte.

Gegen Salzsäure verhält sich die Acidcellulose sehr charakteristisch. Sie löst sich nämlich in concentrirter Salzsäure auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser oder Zusatz von Alkalien unverändert aus. Erwärmt man aber die salzsaure Lösung oder lässt sie längere Zeit stehen, so wird durch Wasserzusatz nichts mehr gefällt, die Lösung reducirt dann sehr stark Fehling'sche Lösung; es ist dann eine Hydrolyse eingetreten, die mit der Acidcellulose unverhältnissmässig glatter, als mit gewöhnlicher Cellulose vor sich geht.

Beim Trocknen aber verändern sich die Eigenschaften der Acidcellulose; vor Allem verliert sie ihre Löslichkeit in Natronlauge und ihren leichten Abbau durch concentrirte Salzsäure. Sie stellt dann eine hellgraue, äusserst harte, spröde Masse vor, von etwa hornähnlicher Beschaffenheit, die sich pulvern lässt.

Bei 105° getrocknet. Asche 3.05 pCt. (Thonerde).

0.1763 g Sbst.: 0.2715 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

0.2472 g Sbst.: 0.3820 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

C₃₆H₄₀O₃₁. Ber. C 43.7, H 6.1.

Gef. » 43.3, 43.4, » 6.5, 6.5.

Es liegt also in der analysirten Verbindung nicht mehr die Acidcellulose, sondern das unter Wasserabspaltung entstandene Acidcelluloselacton vor.

B. Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose.

Die Bildung der Acidcellulose respective des Acidcelluloselactons aus Hydralcellulose durch Natronlaugeeinwirkung führte unmittelbar zu dem Versuch, direct Natronlauge auf die Cellulose reagiren zu lassen¹⁾. War die Bildung der Hydralcellulose aus Cellulose ein hydrolytischer und kein oxydativer Process, so liess sich auch hierbei das Entstehen der Acidcellulose erwarten. Und das war in der That der Fall. Hydralcellulose konnte andererseits dabei nicht als Reactionsproduct auftreten, weil diese doch, wie die früheren Untersuchungen gelehrt hatten, durch Natronlauge zerfällt. Ueberhaupt ist die Hydralcellulose bisher noch nicht in so reinem Zustande beobachtet worden, wie wir sie in Händen hatten, da sie als aldehydische

¹⁾ Mangin, Compt. rend. 113, 1069.

Verbindung leicht weiteren Veränderungen ausgesetzt ist und die mit der Cellulose gewöhnlich in Reaction gebrachten Mittel, wie Schwefelsäure (Girard'sche Hydrocellulose, 42.2 pCt. C), gleich eine weitergehende Spaltung herbeigeführt hatten.

Zur Darstellung der Acidcellulose verfuhr man folgendermaassen: Die Cellulose (65 g) wurde mit 30-procentiger Natronlauge in einer Schale übergossen, sodass sie von derselben bedeckt war und dann rasch zum Sieden erhitzt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde die Lauge erst abgossen und dann auch aus der Papiermasse mit Händen, die durch Gummihandschuhe geschützt waren, tüchtig ausgepresst und schliesslich mit warmem Wasser ausgelaugt. Diese Operation wurde etwa achtmal wiederholt, wodurch sich die gesamte Cellulosemasse vollkommen aufgelöst hatte. Es ist also unter diesen Versuchsbedingungen die Cellulose vollständig hydrolysirbar. Aus den dunkel gefärbten Laugen, die durch Glaswolle sorgfältig filtrirt waren, wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein äusserst voluminöser Niederschlag erhalten, der die Acidcellulose vorstellt. Die Acidcellulose liess sich sehr schwer von den Mineralsubstanzen ganz auswaschen und brachten wir damit sechs Wochen zu, wie überhaupt die Eigenschaften der Cellulose, welche sie uns als Filtrationsmittel so unentbehrlich machen, die Untersuchung hier sehr erschwerte. Nach dem Trocknen stellte die Acidcellulose eine graue oder gelbliche Masse vor von hornartiger Beschaffenheit, also in genau derselben Weise, wie wir es von der Acidcellulose schon kannten. Die Ausbeute betrug 39 pCt.

Zur Analyse wurde die Verbindung zu einem feinen Pulver zerstoßen, um sie von hygroskopischer Feuchtigkeit besser befreien zu können, doch war die Masse so fest und spröde geworden, dass sie in einem Mineralmörser gepulvert werden musste.

Asche 2.53 pCt. (Thonerde).

0.2071 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

0.2170 g Sbst.: 0.3399 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

0.2152 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.1187 g H₂O.

C₃₆H₆₀O₃₁. Ber. C 43.7, H 6.1.

Gef. » 43.8, 43.8, 43.7, » 6.2, 6.2, 6.3.

In den Eigenschaften identificirte sich die hier gewonnene Acidcellulose vollständig mit der früher dargestellten und zwar in folgenden Punkten, die wir hier zusammenfassen wollen. Sie ist im feuchten Zustande in Natronlauge (ca. 8-proc.) klar löslich und fällt beim Neutralisiren wieder aus; in Ammoniak löst sie sich nicht; sie besitzt saure Reaction und bringt rothe Phenolphthaleinlösung zur Entfärbung, mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht keine Bläuung, sie besitzt keine Reductionswirkung, wie überhaupt keine aldehydischen Eigenschaften mehr, sie ist durch concentrirte Salzsäure äusserst leicht abzubauen,

sie ist in ihrer analytischen Zusammensetzung von der Cellulose unterschieden. Beim Trocknen verliert diese Acidcellulose ein Molekül Wasser und geht nach Eigenschaften und Analyse in ein Lacton über.

C. Einwirkung von Schweizer's Reagens auf Cellulose.

Die Auflösung der Cellulose in Schweizer's Reagens geschah durch einfaches Zusammenbringen beider unter Umschütteln. Die Lösung wurde dann soweit mit Wasser verdünnt, als sie noch die Cellulose in Lösung hielt, dann durch ein Faltenfilter filtrirt und aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die Eigenschaften des so erhaltenen flockigen Niederschlages sind in jeder Beziehung mit denen der Acidcellulose übereinstimmend, doch zeigte sie noch ein wenig reducirende Eigenschaften gegen Fehling'sche Lösung, also noch einen geringen Gehalt an Hydralcellulose. Asche 0.3 t.

0.2115 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.1218 g H₂O.

0.2078 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

0.2027 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, verloren.

0.1951 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

C₃₆H₄₀O₃₁. Ber. C 43.7,

H 6.1.

Gef. » 43.9, 43.9, 43.8, 44.0, • 6.5, 6.3, 6.4.

Auch hier gilt für die analytischen Daten das oben Gesagte. Wir nehmen also auch hier in der (feuchten) Acidcellulose die Zusammensetzung C₃₆H₄₂O₃₂ an, aber in der getrockneten und analysirten das Lacton C₃₆H₄₀O₃₁.

D. Nitrohydrocellulosen.

Wie aus der bisherigen Untersuchung folgt, sind die Cellulose, Hydralcellulose und Acidcellulose von einander verschieden und zwar sind die beiden letzteren Hydrolysirungsproducte der Cellulose. Da nun die Hydrolyse schon durch verhältnissmässig einfache Eingriffe vor sich ging, war es auffallend, dass in den Nitrirungsproducten der Cellulose die starke Salpetersäure keinen hydrolysirenden Einfluss gehabt haben sollte, sondern nur einen nitrirenden.

Wir haben deshalb zur Entscheidung der Frage auf die drei oben erwähnten Cellulosen Salpetersäure einwirken lassen und völlige Identität zwischen den so entstandenen Nitroproducten, auch bezüglich ihres Molekulargewichtes, gefunden. Hieraus geht hervor, dass Salpetersäure aus Cellulose Nitrohydrocellulosen bildet; über die Einwirkung von Salpetersäure- und Schwefelsäure-Gemisch auf Cellulose liegen noch keine Versuche von uns vor.

Für diese Untersuchung kam es weniger darauf an, eine bestimmte Stufe der Nitrirung fest zu halten, als vielmehr die Nitro-

producte unter einander völlig gleich zu haben, weshalb die Nitrirung überall auf gleiche Weise vorgenommen wurde und, um die Versuche recht einheitlich zu gestalten, nur mit Salpetersäure ohne Schwefelsäurezusatz nitriert wurde. Die Cellulosen wurden in lufttrocknem Zustande in Portionen von 4 g allmählich mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) versetzt und im Wasserbade, das auf etwa 85° erwärmt war, damit digerirt. Die zuerst zähflüssige Masse wurde mit einem Glasstabe tüchtig durcheinander gerührt, bis sie allmählich dünnflüssig wurde. Kohlensäureentwicklung wurde bei der Nitrirung nicht bemerkt. Die Nitroproducte schieden sich dann nach dem Eingiessen in Wasser als flockige Niederschläge aus. Sie wurden nun zuerst im Mörser tüchtig mit Wasser verrührt, abfiltrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, was gewöhnlich zwei Tage in Anspruch nahm. Dann wurde eine Trennung der verschiedenen Nitroproducte herbeigeführt, indem die Masse mit Aceton verrieben wurde. Hierbei blieb stets ein geringer Theil ungelöst zurück, der aber seiner kleinen Menge wegen nicht zur weiteren Untersuchung gelangte. Die acetonlösliche Nitrocellulose enthielt nun noch zwei Nitroverbindungen, die sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aethylalkohol trennen liessen. Die in Alkohol leicht lösliche Nitroverbindung war übrigens auch die acetonlöslichere. Diese Nitroverbindung stellte eine zerreibliche Masse dar, während die alkoholunlösliche aus nicht zerreiblichen, zusammenhängenden Films bestand. Diese letztere Nitroverbindung hatte übrigens die eigenthümliche Eigenschaft, von Platinblech angezogen zu werden. Es war nicht etwa eine blosse Adhäsion am Platin, sondern unverkennbar ein Anziehen ohne vorhergehende directe Berührung.

Die Art der Bildung und die Eigenschaften der erhaltenen Nitroverbindungen waren bei allen die gleichen, nur dass die Mengenverhältnisse der gebildeten acetonunlöslichen, acetonlöslichen resp. alkohollöslichen unter einander etwas schwankten.

Das schwierige Filtriren der verschiedenen Nitroverbindungen erschwerte die Arbeit auch hier bedeutend. Es wurde schliesslich am besten gefunden, ohne Anwendung von Saugvorrichtungen mit einfachen Faltenfiltern zu arbeiten. Nach dem oben Gesagten ergab sich die Ausführung folgendermaassen. Die rohen Nitroproducte wurden mit Aceton digerirt, die Auszüge erkalten gelassen und filtrirt, die Filtrate eingedampft und der dann bleibende Rückstand mit Alkohol verrieben und so oft damit ausgezogen, als noch vom Alkohol etwas aufgenommen wurde.

Die so erhaltenen Nitroproducte wurden analysirt und erwiesen sich alle als Gemische von Di- und Tri-Nitrohydrocellulosen und zwar in dem im Allgemeinen ganz gut stimmenden Verhältnisse von.

$\frac{2}{3}$ Tri- und $\frac{1}{3}$ Di-Nitrohydrocellulose¹⁾. Zum Identitätsnachweis wurden von allen alkohollöslichen Nitroverbindungen vergleichsweise die Explosionspunkte (im Schmelzpunktsapparat), die polarimetrische Drehung und die Molekulargewichte aufgenommen. Die nur acetonlöslichen Nitroverbindungen eigneten sich wegen ihrer geringeren Löslichkeit nicht zu diesen letzteren Versuchen.

Hydralcellulose und Salpetersäure.

Explosionspunkt der alkohollöslichen Nitroverbindung 187—189°.

Eine 18.32-procentige Acetonlösung der alkohollöslichen Nitroverbindung drehte im 0.33 dm-Rohr + 1° 18'.

0.2104 g Sbst.: 0.2466 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

0.2140 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

0.1944 g Sbst.: 14.75 ccm N (18°, 760 mm).

0.2032 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{72}H_{106}O_{44}(NO_3)_{18}(\frac{1}{6})$. } Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.8.

$C_{72}H_{119}O_{50}(NO_3)_{12}(\frac{2}{3})$. } Gef. » 31.9, 32.1, » 4.2, 4.2, » 8.8, 8.9.

Acetonlösliches Nitroproduct.

0.1962 g Sbst.: 0.2314 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

0.2036 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{72}H_{106}O_{44}(NO_3)_{18}(\frac{1}{6})$. } Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.3.

$C_{72}H_{119}O_{50}(NO_3)_{12}(\frac{2}{3})$. } Gef. » 32.17, » 4.5, » 8.19.

Acidcelluloselacton (aus Schweizer's Reagens und Cellulose) und Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 188—191°. (Nach verschiedenen Versuchen.)

Eine 22.61-procentige Acetonlösung drehte im 0.33 dm-Rohr + 1° 35'.

0.2143 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

0.2269 g Sbst.: 0.2719 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

Ber. C 32.0, H 4.0.

Gef. » 32.1, 32.7, » 5.0, 4.25.

Acetonlösliches Nitroproduct.

0.2165 g Sbst.: 0.2533 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

0.2303 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 759 mm).

Ber. C 32.0, H 4.00, N 8.3.

Gef. » 31.9, » 4.7, » 8.2.

¹⁾ Die Elementaranalyse aller Nitroverbindungen wurde trotz ihrer leichten Verpuffung in der gewöhnlichen Weise mit gepulvertem Kupferoxyd vorgenommen. Eine Explosion trat dabei nie ein. — Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, da die von Lunge angegebene Methode mittels des Nitrometers stets zu niedrige Werthe ergab. Die Nitroverbindungen, die sich in concentrirter Schwefelsäure nämlich nicht leicht auflösten, erlitten dabei schon etwas Zersetzung, ehe sie in das Nitrometerrohr hinein gelangten. — Vergleiche die von Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 441, neuerdings angegebenen Verbesserungen seiner Stickstoffbestimmungsmethode.

Acidcelluloselacton (aus Natronlauge und Cellulose) und Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 184°.

Eine 8.83-procentige Acetonlösung ergab im 0.33 dm-Rohr eine Ablenkung von + 30'; eine 17.78-procentige + 1° 8'.

0.1541 g Sbst.: 0.1779 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

0.1779 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 766 mm).

0.1983 g Sbst.: 14.3 ccm N (22°, 766 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.3.

Gef. » 31.54, » 4.5, » 8.15, 8.3.

Acetonlösliche Nitroverbindung.

0.1535 g Sbst.: 0.1869 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

0.1872 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 760 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.3.

Gef. » 33.2, » 4.9, » 7.8.

Bei dieser Nitroverbindung war etwas mehr Dinitroverbindung gebildet.

Cellulose und Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 191—193°. Eine 17.81-procentige Acetonlösung drehte im 0.33 dm-Rohr + 1° 19'; eine 20.33-procentige + 1° 25'.

0.2026 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

0.2221 g Sbst.: 16.7 ccm N (21.5°, 760 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.3.

Gef. » 32.1, » 4.5, » 8.6.

Acetonlösliche Nitroverbindung.

0.2146 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

0.2083 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.3.

Gef. » 32.5, » 4.64, » 7.9.

Aus den vorliegenden Ergebnissen ersieht man eine ganz gute Uebereinstimmung der verschiedenen Nitro-Cellulosen mit einander. Dasjenige Kriterium aber, welches den Ausschlag geben musste, war die Molekulargewichtsbestimmung, besonders auch deswegen, weil die Werthe der verschiedenen Molekulargewichte sich doch hier mindestens um das Doppelte von einander unterscheiden mussten. Es war ein glücklicher Umstand, dass gerade während des Ganges dieser Arbeit durch die Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Landsberger-Blasius ein Verfahren geschaffen wurde, das in seiner praktischen Ausführung alle früheren Methoden durch Einfachheit und Sicherheit übertraf und das wir auch für unseren Zweck, wo doch nur eine sehr

geringe Siedepunkterhöhung eintreten konnte, durch eine kleine Modification brauchbar machen konnten. Zur Temperaturablesung wählten wir ein Beckmann'sches Thermometer, in $1/100^{\circ}$ getheilt. Als Lösungsmittel diente uns Aceton und zwar aus der Bisulfitverbindung gereinigtes. Aber auch dieses zeigte keinen für unsere Zwecke genügend constanten Siedepunkt. Es zeigte sich dabei, dass derselbe nicht abwechselnd sank und stieg, sondern er war stets langsam steigend, sodass wir annehmen mussten, dass das langsame Ansteigen des Siedepunktes eine Art fractionirter Destillation vorstellte, bei der das wasserreichere Aceton zum Schluss überdestillirte. Nach einer Unzahl von vergeblichen Versuchen und abgeänderten Versuchsbedingungen, den Siedepunkt constant zu erhalten, erreichten wir es schliesslich, durch Hineinbringen von ausgeglühtem Chlorcalcium in den mit Aceton beschickten Kolben. Mit dieser Methode kamen wir zum Ziel, und es gelang so, den Siedepunkt auf $1/100^{\circ}$ ca. $40-50$ Secunden constant zu halten. Die Versuche wurden stets so vorgenommen, dass erst zwei Bestimmungen mit der reinen Acetonlösung ausgeführt wurden und erst, wenn diese bis auf $1/1000^{\circ}$ unter einander stimmten, wurde die Bestimmung darauf folgen gelassen. Es wurde stets soviel Nitrohydrocellulose genommen (1.8—2.8 g Substanz), dass die Siedepunkterhöhung ca. 1 Decigrad ausmachte.

Wegen der zu geringen Löslichkeit des acetonlöslichen Nitroproducts mussten wir verzichten, von demselben das Molekulargewicht zu bestimmen¹⁾ und uns mit dem alkohollöslichen begnügen.

Dabei ergab sich für die Nitrohydrocellulose

aus Cellulose	das Molekulargewicht	1253, 1303, 1369, 1230,
» Hydracellulose »	»	1164, 1394, 1383, 1487,
» Acidcellulose (aus Schweizer's Reagens)		1272, 1147, 1356, 1412 ²⁾ .

Die oben angegebene Zusammensetzung für die analysirten Nitrohydrocellulosen beträgt im Molekulargewicht 1350. Dieses, welches 36 Kohlenstoffatome für die Hydracellulose annimmt, ist in genügender Uebereinstimmung mit den hier gefundenen Zahlen, sodass wir der Hydracellulose die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zuertheilen dürfen.

¹⁾ Wir haben allerdings auch eine ziemlich lange Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen mit der acetonlöslichen durchgeführt, doch waren die Differenzen der einzelnen Bestimmungen unter einander so gross, dass wir an dieser Stelle auf die Wiedergabe verzichten. Es scheint aber, nach dem Mittel der Versuche zu schliessen, als ob die Molekulargewichte der alkohollöslichen und acetonlöslichen gleich seien.

²⁾ Aceton scheint bei längerem Kochen auf die Nitrocellulosen zersetzend zu wirken. Wir werden weitere Versuche darüber noch vornehmen.

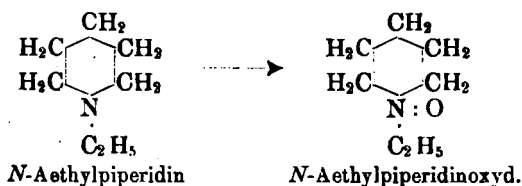
Nach der von uns angenommenen Bildungsweise der Hydracellulose aus Cellulose, kommt der Cellulose die Formel $C_{72}H_{120}O_{80}$ zu. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

395. M. Auerbach und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Wernick und Wolffenstein¹⁾, eine Untersuchung über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *N*-Methyl- und *N*-Aethyl-Piperidin. Hierbei verlief die Reaction, so, dass ein Molekül der Base ein Atom Sauerstoff direct aufnahm, und so der dreiwertige Stickstoff in den fünfwerthigen überging:



Um die allgemeine Gültigkeit dieser Reaction zu zeigen, haben wir sie in der vorliegenden Untersuchung auf *N*-Propyl-, Isoamyl- und Benzyl-Piperidin angewandt und auch hierbei die erwarteten Aminoxyde erhalten. Während des Ganges dieser Arbeit wurde die Reaction auch von Bamberger und Tschirner²⁾ auf tertiäre alkylirte Anilinbasen übertragen und führte ebenfalls dort zu den analogen Verbindungen.

Scheint so einerseits diese Reaction allgemeine Gültigkeit für tertiäre Basen zu besitzen, so haben wir doch andererseits die Grenze ihrer Anwendbarkeit festsetzen können. Substituiert man nämlich die Alkylgruppen durch Acylreste, so versagt die Reaction vollkommen. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf solche Verbindungen nicht mehr ein. Während also Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamyl- und Benzyl-Piperidin den Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd mit Leichtigkeit binden, erfahren nach unseren Versuchen Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Isovaleryl- und Benzoyl-Piperidin keine Spur einer derartigen Reaction. So bildet diese Untersuchung auch einen Beitrag zu der Menschutkin'schen³⁾ Hypothese, dass die Nähe einer sauren

¹⁾ Diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Diese Berichte 32, 342.

³⁾ Diese Berichte 28, 1406.