

**407. O. v. Faber und B. Tollens: Untersuchungen über die Oxycellulose <sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von <sup>2)</sup>Hrn. A. Wohl.)

*I. Einleitung.*

Obgleich mehrfach die als Oxycellulose bezeichneten Producte (welche aus mehreren Arten von Cellulose mit verschiedenen Oxydationsmitteln dargestellt sind) besonders in den letzten Jahren von Cross und Bevan <sup>3)</sup> und schon früher von anderen Forschern wie Sacc <sup>4)</sup>, Porter <sup>5)</sup>, Witz <sup>6)</sup>, Nastjukoff <sup>7)</sup>, Nölting <sup>8)</sup>, Lindsey und Tollens <sup>9)</sup>, Flint und Tollens <sup>1)</sup>, Tromp de Haas und Tollens <sup>8)</sup>, studirt worden sind, bieten diese schwierig zu untersuchenden Stoffe noch manche Unklarheit, und auch Untersuchungen von Vignon <sup>9)</sup>, welcher im Laufe des letzten Jahres mehrere Mittheilungen über Oxycellulose gebracht hat, machen neue Forschungen nicht überflüssig <sup>10)</sup>.

Sowohl die Zusammensetzung als auch die empirischen Formeln der Oxycellulose sind verschieden angegeben worden, sodass es werthvoll erschien, mehrere Oxycellulosen herzustellen und hierbei zu ermitteln, welchen Einfluss das Oxydationsmittel und die Zeit der Oxydationseiwirkung auf die durch stets gleichartig ausgeführte Analysen nachgewiesene Zusammensetzung der Producte hat.

Wir haben drei verschiedene Oxycellulosen untersucht:

1. Die von Sacc <sup>11)</sup> sogenannte »künstliche Pectinsäure«, welche aus Holz mit Salpetersäure hergestellt wird.
2. Die durch Einwirkung von Brom und kohlensaurem Calcium auf Baumwolle hergestellte Oxycellulose.
3. Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle hergestellte Oxycellulose <sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. O. v. Faber, Göttingen 1899.

<sup>2)</sup> S. deren Buch: Cellulose, an outline n. s. w. London 1895.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 25, 218.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 71, 115.

<sup>5)</sup> S. Tollens, Kohlenhydrate 2, 267.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 267, 366.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 272, 288.

<sup>8)</sup> Ann. d. Chem. 286, 296.

<sup>9)</sup> Bull. Soc. chim. [3] 19. Compt. rend. 1897/98.

<sup>10)</sup> Die in dem mir eben zugekommenen Heft 13 der Berichte S. 2493 enthaltene Abhandlung über Cellulose von Bumeke und Wolfenstein kann ich augenblicklich nicht mehr berücksichtigen. T.

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 25, 218.

<sup>12)</sup> Die Resultate von Untersuchungen, welche P. Sack und ich über aus Baumwolle mit chloresäurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose ausgeführt haben, denke ich bald mitzuthellen. (Tollens.)

Weiter suchten wir zu ermitteln, ob die verschiedenen Oxycellulosen wirklich einheitliche Körper oder aber Gemenge (oder Verbindungen) von Cellulose mit einem oxydirten Product, d. h. der eigentlichen Oxycellulose, sind, wie dies u. A. Cross und Bevan, Nastjukoff, sowie Tromp de Haas und Tollens vermuthet haben.

Zu diesem Zwecke behandelten wir zwei nach den genannten Methoden erhaltene Oxycellulosen mit Kalk und Wasser.

Wenn diese beiden von einander verschiedenen Oxycellulosen, welchen verschiedene Formeln zukommen, einheitliche Körper sind, werden sie bei dem Behandeln mit Kalk ebenfalls von einander verschiedene Producte ergeben. Wenn ihre Verschiedenheit aber darauf beruht, dass sie nicht einheitliche Substanzen, sondern Gemenge oder Verbindungen von Cellulose mit einer oxydirten Cellulose in verschiedenen Verhältnissen sind, werden beide Oxycellulosen bei dieser Behandlung dieselben Producte (wenn auch in verschiedenen Verhältnissen) geben, weil in diesem Falle nur der oxydirte Antheil mit dem Aetzkalk reagiren wird, und daneben ein Körper zurückbleiben muss, welcher nicht mehr die Reactionen und Eigenschaften der ursprünglichen Oxycellulose, sondern vielmehr die Eigenschaften der Cellulose hat.

## II. Darstellung, Analysen und Eigenschaften verschiedener Oxycellulosen.

### A) Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

100 g Fichten-Sägespäähne wurden mit 1 kg Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht und 200 ccm Wasser 6 Stunden lang in einer Retorte im Wasserbade erhitzt u. s. w.<sup>1)</sup>

Wir erhielten auf diese Weise nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure 29 g eines weissen Pulvers, bei dem sich unter dem Mikroskop noch ganz deutlich die faserige Structur des Holzes erkennen liess (Substanz A). Eine zweite Bereitung gab dieselben Resultate.

Bei einer neuen Bereitung, bei welcher die Salpetersäure nur 3 Stunden eingewirkt hatte, erhielten wir 38 g eines hübsch weissen Pulvers, welches unter dem Mikroskop die faserige Structur des Holzes noch deutlicher, als das vorige zeigte (Substanz B).

Beide Producte A) und B) reducirten Fehling'sche Lösung energisch beim Erwärmen und gaben bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine goldgelbe Flüssigkeit, welche ebenfalls reducirte. Im Mittel mehrerer, von v. Faber ausgeführter, gut

<sup>1)</sup> S. Lindsey und Tollens, Ann. d. Chem. 267, 366.

unter einander stimmender Analysen wurden folgende Zahlen <sup>1)</sup> erhalten:

Analysen von Substanz A) (6-stündige Oxydation) auf aschenfreie Substanz berechnet.

$C_{18}H_{28}O_{16}$ . Ber. C 43.20, H 5.60, O 51.20, H:O 1:9.1.

$C_{18}H_{30}O_{16}$ . » » 43.02, » 5.97, » 51.01, » 1:8.5.

Gef. » 42.67, 42.99, » 5.76, 5.69, » 51.57, 51.32, » 1:9.

Analysen von Substanz B) (3-stündige Oxydation).

$C_{24}H_{38}O_{21}$ . Ber. C 43.50, H 5.74, O 50.76, H:O 1:8.8.

$C_{24}H_{40}O_{21}$ . » » 43.37, » 6.02, » 50.61, » 1:8.4.

Gef. » 43.41, » 5.86, » 50.73, » 1:8.7.

Die Analysen der Oxycellulose A) (6-stündige Oxydation) stimmen somit

auf  $C_{18}H_{28}O_{16} = 2 C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$

oder  $C_{18}H_{30}O_{16} = 2 C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ .

Diejenigen der Oxycellulose B) (3-stündige Oxydation)

auf  $C_{24}H_{38}O_{21} = 3 C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$

oder  $C_{24}H_{40}O_{21} = 3 C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ .

Wie man sieht, ist ein Ueberschuss an Sauerstoff gegenüber dem Verhältniss 1:8 der Kohlenhydrate vorhanden, wie er stets in diesen Producten gefunden ist<sup>2)</sup>.

Die etwas verschiedene Natur der Producte erklärt sich durch die Art der Herstellung. Bei 3-stündiger Einwirkung von Salpetersäure ist auf 3 Moleküle Cellulose 1 Molekül des Oxydationsproductes entstanden, bei 6-stündiger Einwirkung dagegen kommt schon auf 2 Moleküle Cellulose 1 Molekül des Oxydationsproductes.

Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht gab 6.93 und 6.99 pCt. Furfurol.

Verdünnte Schwefelsäure greift bei 100° wenig, bei 140° mehr an, und bildet gummiartige, Fehling'sche Lösung reducirende Stoffe, welche keine Pentosen-Reaction zeigen.

Langes Kochen mit kohlensaurem Calcium und Wasser bewirkte geringe Zersetzung.

## B) Darstellung von Oxycellulose aus Baumwolle mittels Brom und kohlensaurem Calcium.

Zur ersten Bereitung wandten wir 100 g reine Baumwolle (Verbandwatte nach Prof. Bruns), 1½ L Wasser und successive 100 g Brom und 100 g kohlensaures Calcium an, bemerkten aber, dass trotz Schüttelns und Erwärmens die Oxydation sehr langsam vor sich ging

<sup>1)</sup> Sämmtliche Einzelzahlen der Analysen finden sich in der Dissertation.

<sup>2)</sup> Der Einfachheit wegen behalte ich das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff in den Kohlehydraten als 1:8 einstweilen bei, obgleich es eigentlich 1:7.94 ist. (T.)

und erst nach 6—7 Tagen die Baumwolle zu einem weissen Pulver zerfallen war.

Bei der zweiten Bereitung vermischten wir 250 g Baumwolle mit 4 L Wasser, 75 g kohlensaurem Calcium und 50 g Brom in einer grossen Schale und erwärmten am folgenden Tage auf dem Wasserbade unter gelindem Durcharbeiten, bis das Brom verschwunden und die Baumwolle einigermaassen zerfallen war, brachten dann die Masse mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Calcium in einen grossen Rundkolben in die Schüttelmaschine und erwärmten am dritten Tage mit noch 50 g Brom und 75 g kohlensaurem Calcium.

So wurde eine breiige Masse erhalten, welche auf einer Nutsche abgesogen und durch Anrühren mit erst 80-procentigem, dann 95-procentigem Alkohol, Abpressen, Absaugen und Auswaschen schön weiss und pulverig wurde. Es zeigten sich unter dem Mikroskop zahllose zerfallene Faserstückchen.

Die Ausbeute betrug stets 85—88 pCt. der Baumwolle an lufttrockner Oxycellulose. Das Product ist unlöslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak. Es reducirt Fehling'sche Lösung, giebt mit Chlorzink-Jod-Lösung eine blaviolette, mit Schiff's Reagens (Fuchsinschweflige Säure) bei längerem Stehen eine violette Färbung, und beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bildet sich eine goldgelbe Flüssigkeit, was charakteristisch für die Oxycellulose ist<sup>1)</sup>.

Die Analysen gaben Zahlen, welche am besten zu der Formel  $C_{12}H_{20}O_{11} = 2C_6H_{10}O_5 + O$  oder  $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ , d. h. einer Verbindung von 1 Molekül Cellulose mit 1 Molekül einer oxydirten Cellulose, stimmen.

$C_{12}H_{20}O_{11}$ .

Ber. C 42.35, H 5.88, O 51.76, H : O 1 : 8.8.

Gef. » 42.29, 42.01, » 6.15, 6.10, » 51.56, 51.89, » 1 : 8.4, 1 : 8.5.

Beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht hat eine Portion Oxycellulose 1.4 pCt. und eine andere im Mittel 1.85 pCt. Furfurol gegeben<sup>2)</sup>.

### C. Darstellung von Oxycellulose aus Baumwolle durch $2\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit Salpetersäure.

500 g reine Baumwolle wurden nach der Vorschrift von Cross und Bevan<sup>3)</sup> in einem Porzellantopfe mit ca.  $3\frac{1}{2}$  L Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 während  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt.

<sup>1)</sup> Siehe auch Vignon (Bull. Soc. chim. [3] 19, 799); Cross und Bevan, S. 57.

<sup>2)</sup> Ueber Furfurol-Ausbeuten aus Oxycellulose s. Vignon (Bull. Soc. chim. [3] 21, 600.)

<sup>3)</sup> Chem. News 46, 63.

Während der Einwirkung entwichen sehr stark rothbraune Dämpfe. Nach dem Erkalten saugten wir die Masse in kleinen Portionen auf einer Nutsche ab und stellten das braungelbe Filtrat zur weiteren Untersuchung bei Seite (siehe später).

Die gallertartige Masse versetzten wir dann mit 80-procentigem Alkohol und pressten durch einen Beutel mittels einer Presse ab, zerrührten die fast trockne Masse in einer Porzellanschale mit 80-procentigem Alkohol, pressten wieder ab und wiederholten dies einige Male, um die Masse von Salpetersäure zu befreien. Dann zerrührten wir sie mit 96-procentigem Alkohol, wodurch sie die gallertartige Beschaffenheit gänzlich verlor, und saugten unter mehrmaligem Nachwaschen mit Alkohol, zuletzt mit Aether, ab.

Auf diese Weise erhielten wir ein ganz weisses Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein Gewicht von ca. 350 g = 70 pCt. der angewandten Baumwolle besass. Dieses Pulver zeigte gegenüber Fehling'scher Lösung beim Kochen wieder eine ziemlich starke Reduction.

Es löste sich weiter im Gegensatz zu der aus Baumwolle durch Oxydation mit Brom und kohlensauren Calcium gewonnenen Cellulose in verdünnten Alkalien und verdünntem Ammoniak zu einer dicklichen Flüssigkeit, welche durch Säure wieder ausgefällt wurde, auf und verhielt sich also in dieser Hinsicht wie die aus Holz mit Salpetersäure gewonnene Oxycellulose. Wie alle Oxycellulosen gab auch diese beim Erwärmen mit Natronlauge eine goldgelbe reducirende Flüssigkeit.

Bei gegen 100° getrocknet gab sie folgende Zahlen:

$C_{30}H_{48}O_{26}$ .	Ber.	C 43.69,	H 5.83,	O 50.49,	H:O 1:8.7.
$C_{30}H_{50}O_{26}$ .	„	43.53,	„ 6.05,	50.42,	„ 1:8.3.
	Gef.	„ 43.59,	„ 6.05,	„ 50.36,	„ 1:8.3.

Diese Zahlen stimmen am besten zu denen einer Verbindung von 4 Mol. Cellulose mit einem Mol.  $C_6H_8O_6$ . Destillation mit Salzsäure gab 2.3 pCt. Furfurol.

#### D) Weiteres 1½-stündiges Kochen von Oxycellulose mit Salpetersäure.

Um zu constatiren, welchen Einfluss weitergehende Oxydation auf die Elementarzusammensetzung der dadurch erhaltenen Producte haben würde, kochten wir 30 g der obigen Oxycellulose mit 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 weitere 1½ Stunden lang. Das dadurch erhaltene Product war so gallertartig geworden, dass durch Absaugen die Flüssigkeit nicht zu entfernen und hier nur Pressen durch einen Beutel möglich war.

Nach dem Reinigen auf die schon oben beschriebene Weise erhielten wir an schwefelsäure-trockner Substanz gegen 10 g oder  $\frac{1}{3}$  der angewandten Oxycellulose.

Diese durch 4-stündiges ( $2\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$ ) Kochen von Baumwolle mit Salpetersäure erhaltene Oxycellulose löste sich schnell und fast vollkommen in verdünnten Alkalien und in Ammoniak auf, gab beim Kochen mit verdünnter Natronlauge die gelbe Reaction, reducirte Fehling'sche Lösung noch stärker, als die oben beschriebene Substanz und gab, bei gegen  $100^0$  getrocknet, folgende Zahlen:

$C_{24}H_{38}O_{21}$ . Ber. C 43.50, H 5.74, O 50.76, H:O 1:8.4.

$C_{24}H_{40}O_{21}$ . » » 43.37, » 6.03, » 50.60, » 1:8.8.

(gef. » 43.35, » 5.89, » 50.76, » 1:8.4.

$(C_{24}H_{28}O_{21} = 3 C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6)$ .

Da  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen der Baumwolle mit Salpetersäure eine Oxycellulose mit C 43.58, H 6.05, O 50.36, H:O 1:8.3 gegeben hatte, ist zu sehen, dass das Maass der Oxydation abhängig ist von der Zeit der Oxydations-Einwirkung. Während durch  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen der Baumwolle mit Salpetersäure eine Oxycellulose erhalten wird, in welcher das Verhältniss von Cellulose zu dem oxydirten Product = 4:1 ist, bekommt man durch 4-stündiges Kochen eine Oxycellulose, in welcher das obengenannte Verhältniss = 3:1 ist.

Die Löslichkeit in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, sowie auch das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung nehmen mit dem Grade der Oxydation zu. Destillation mit Salzsäure gab 3.2 pCt. Furfurol.

### 111. Bei den Darstellungen der Oxycellulosen erhaltene lösliche Nebenproducte.

#### A) Filtrate von der mit Brom und kohlensaurem Calcium aus Baumwolle erhaltenen Oxycellulose.

Das alkalisch reagirende Filtrat wurde auf  $\frac{1}{2}$  L abgedampft und filtrirt, worauf Alkohol einen gallertartigen Niederschlag fällte, welcher durch Digeriren mit Alkohol compacter und absaugbar wurde.

Jetzt erwies sich der Körper als Calciumsalz; da er nur sehr schwer in kochendem Wasser, leicht dagegen in Säuren löslich war, wurde er in Wasser mit sehr wenig Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Ammoniak vorsichtig wieder gefällt. So bildete er ein trocknes weisses Pulver, welches über Schwefelsäure bewahrt, nach den Analysen, welche man in der Dissertation nachsehen möge, die Zusammensetzung des zuckersauren Calciums,  $C_6H_8O_4 \cdot Ca + H_2O$  besass.

Aus diesem Salze wurde durch Ausfällen des Calciums mit Oxalsäure, Sättigen der Hälfte der freien Säure mit kohlensaurem Kalium und Zusatz der anderen Hälfte das saure Kaliumsalz hergestellt, welches die Form des sauren zuckersauren Kaliums besass.

Das Silbersalz wurde aus einer anderen Menge der freien Säure durch Sättigen mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat als zuerst milchiger, sich dann ballender und pulverig werdender Niederschlag von der Zusammensetzung des zuckersauren Silbers,  $C_6H_5O_6 \cdot Ag_2$ , erhalten.

Hiernach ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass beim Oxydiren der Baumwolle mit Brom und kohlensaurem Calcium etwas Zuckersäure entsteht, und dies um so weniger, da Herzfeld<sup>1)</sup> aus Dextrin, Maltose und Glucose durch Oxydation mit Brom neben Gluconsäure auch Zuckersäure erhalten hat.

B) Filtrate von der aus Baumwolle durch  $2\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit Salpetersäure erhaltenen Oxycellulose.

In diesen Filtraten sind verschiedene Säuren enthalten, welche durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk, Eindampfen und Fällen mit Alkohol als Calciumsalze gewonnen wurden.

Wir erhielten ein Calciumsalz,  $C_4H_4O_6 \cdot Ca + 2H_2O$ , und ein Magnesiumsalz,  $C_4H_4O_6 \cdot Mg + H_2O$  oder  $1\frac{1}{2} H_2O$ , welche also die Formeln von weinsäuren Salzen besitzen, und ein Silbersalz,  $C_5H_6O_7 \cdot Ag_2$ .

Indem wir hinsichtlich der Analysen dieser Salze auf die Dissertation verweisen, fügen wir hinzu, dass die Bildung der obigen Säuren bei der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure genau analog der Bildung von Mesoweinsäure aus anderen Kohlenhydraten ist.

#### IV. Kochung der Oxycellulosen mit Kalk.

##### A) Untersuchung der löslichen Producte.

Um womöglich die Oxycellulosen in ihre Bestandtheile zu zerlegen, haben wir sie mit Wasser und Kalk gekocht, welcher die Cellulose wenig angreift.

##### 1. Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

4 g Oxycellulose wurden mit 1 g reinem Aetzkalk und 50 ccm Wasser ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelb wurde, und darauf ein dunkelgelb gefärbtes Filtrat (a) und einen Rest (b) lieferte.

Das mit Kohlensäure gesättigte, dann mit Blutkohle gekochte Filtrat a lieferte einen allmählich krystallisirenden Syrup, der sich ebenso verhielt wie die beim Kochen von Baumwolle-Oxycellulose mit Kalk erhaltenen Syrupe, aus denen Isosaccharin isolirt worden ist (s. u.). Ueber den ungelöst gebliebenen Rest s. u.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 220, 352 ff.

## 2. Oxycellulose aus Baumwolle, Brom und kohlensaurem Calcium.

Nach einigen Vorversuchen mit geringen Mengen, kochten wir in einem Glasballon mit Rückflusskühler im Wasserbade 210 g der obigen Oxycellulose,  $1\frac{1}{2}$  L Wasser und 35 g frisch geglühn Kalk ca. 10 Stunden lang, wobei braune Färbung und Kleistergeruch auftraten.

Das abgesaugte Filtrat wurde auf ca. 500 ccm eingeeengt, mit Kohlensäure gesättigt, mit Blutkohle gekocht und das helle Filtrat weiter concentrirt. Beim Abkühlen wurde die Flüssigkeit durch ein sich ausscheidendes Salz, welches sich unter dem Mikroskop als kleine Nadelchen zeigte, milchig und nach einem Tage und häufigem Durchrühren war die Flüssigkeit in einen Brei von weissen, nicht in kaltem und sehr wenig in heissem Wasser löslichen Krystallen verwandelt.

Nach Zusatz von etwas Wasser wurde abgesogen. Die Krystalle wurden durch längeres Kochen mit viel Wasser in Lösung gebracht und schieden sich nach dem Eindampfen in feinen mikroskopischen Nadelchen wieder ab, welche nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether folgende Zahlen gaben:

$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ . Ber. C 36.18, H 5.53, O 48.24, Ca 10.05.

Gef. » 35.69, » 5.50, » 48.32, » 10.49.

Hiernach gehört das Calciumsalz einer einbasischen Säure,  $C_6H_{12}O_6$ , welche sich (s. u.) als Isosaccharinsäure erwiesen hat, an.

Aus den eingedunsteten Mutterlauge und Waschwässern dieses Salzes liessen sich keine Krystalle mehr gewinnen, der Syrup gab aber beim Zusatz von Alkohol ein klebriges, mit absolutem Alkohol und Aether zu Pulver werdendes Salz der folgenden Zusammensetzung:

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ . Ber. C 30.57, H 5.73, O 50.96, Ca 12.74,  $H_2O$  11.46.

Gef. » 30.71, » 5.79, » 50.49, » 13.01, » 11.31.

Das obige Salz gehört also einer einbasischen Säure,  $C_4H_8O_4$ , an (s. u.), welche wohl identisch ist mit der weiter unten beschriebenen Dioxycuttersäure.

## 3. Oxycellulose aus Baumwolle und Salpetersäure.

### a) Gewinnung von Isosaccharin.

Als 200 g durch  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen von Baumwolle mit Salpetersäure gewonnene Oxycellulose mit 35 g frisch gebranntem Kalk und  $2\frac{1}{2}$  L Wasser in einem geräumigen, mit Steigrohr versehenen Rundkolben 14 Stunden lang im Wasserbade gekocht wurden, zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie bei den früheren ähnlichen Operationen.



Wir gewannen aus dem Filtrate der Kochung mit Wasser ein schwer lösliches Calciumsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel Wasser, worin das Salz sich nur beim Kochen löste, eine rein weisse, mehligte Krystallmasse bildete, welche über Schwefelsäure getrocknet wurde und ca. 8 g oder 4 pCt. der angewandten Oxycellulose ausmachte.

(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ca.	Ber.	C 36.18,	H 5.53,	O 48.24,	Ca 10.05.
	Gef.	» 35.79,	» 5.66,	» — ,	» 10.56.
	»	» 35.73,	» 5.53,	» — ,	» 10.64.

Die nahe liegende Vermuthung, dass dies Salz isosaccharinsaures Calcium sei, suchten wir zuerst durch eine Löslichkeitsbestimmung zu prüfen. Wir fanden hierbei eine Löslichkeit von 1.19 Theilen in 100 Theilen Wasser, während Wehmer 0.88 pCt. und Cuisinier ca. 1 pCt. für die Löslichkeit des isosaccharinsauren Calciums angeben<sup>1)</sup>. 4.298 g (= 3.8876 g der Säure oder 3.4989 g des Saccharins) wurden mit Wasser und der für das Calcium berechneten Menge Oxalsäure zu 100 ccm aufgefüllt, in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden lang erwärmt, filtrirt und im 400 mm-Rohr des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeil-Halbschattenapparates polarisirt. Aus 20 Skalentheilen nach rechts folgt für die specifische Drehung der Saccharinsäure + 44.5° und diejenige des Saccharins + 49.4°.

Aus dem Calciumsalze erhielten wir durch quantitatives Ausfällen mit Oxalsäure unter Benutzung der Glasfaden-Tüpfelmethode die freie Säure. Das Filtrat wurde zum Syrup verdampft, und dieser verwandelte sich über Schwefelsäure in eine Krystallmasse. Aceton löste die Krystalle leicht unter Hinterlassung weniger Unreinigkeiten; die wieder erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sie schmolzen bei 92—94° und lieferten die Zahlen der folgenden Analyse a; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Blutkohle die Zahlen b.

C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> .	Ber.	C 44.44,	H 6.17,	O 49.38.
	Gef. » a)	44.69,	» 6.25,	» —
		b) 44.44,	» 6.16,	» —

Die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> ist diejenige eines Lactons der Saccharinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, und bei einer Titrirung der Substanz erwies sie sich in der That als Lacton, denn 0.2066 g verlangten in der Kälte nur 0.35 ccm einer 0.08-Normalkalilauge, in der Wärme dagegen 15.25 ccm zur Sättigung. Hieraus folgt bei Annahme einer einbasischen Säure das Molekulargewicht 163, während C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = 162 ist.

Alles stimmt somit auf die Daten eines Saccharins, und dies kann nicht gut etwas anderes als das Isosaccharin sein, denn

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 243, 323.

Metasaccharin und das eigentliche Saccharin schmelzen viel höher, geben löslichere Calciumsalze und drehen daher ganz anders, und Parasaccharin ist bis jetzt überhaupt nicht krystallinisch erhalten worden. Isosaccharin schmilzt dagegen bei  $92^{\circ}$  und giebt ein schwer lösliches Calciumsalz, aber es dreht etwas höher, als wir durch Polarisation der aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure frei gemachten Saccharinsäure gefolgert haben, denn für Isosaccharin sind  $62-63^{\circ}$  angegeben, während wir  $49.4^{\circ}$  fanden. Dies ist jedoch ohne Bedeutung, weil unsere Art des Operirens, d. h. Polarisation des Salzes unter Zusatz von Säure häufig andere Zahlen giebt, als die Polarisation des Lactons selbst<sup>1)</sup>.

Dafür, dass unsere Substanz nicht etwa gewöhnliches Saccharin ist, spricht weiter der Umstand, dass wir auf Zusatz von Jod und Natron zu der gelösten Substanz zwar etwas Jodoformgeruch, aber keine Jodoformkrystalle erhielten, denn Substanzen, welche die Methylgruppe enthalten (zu welchen das gewöhnliche Saccharin<sup>2)</sup>, aber nicht das Isosaccharin gehören). geben Abscheidung von Jodoformkrystallen.

b) Untersuchung der Mutterlauge des isosaccharinsäuren Calciums. Gewinnung von Salzen der Dioxybuttersäure.

Calciumsalz. Das Filtrat vom isosaccharinsäurem Calcium dampften wir bis zum dünnen Syrup ein. Als sich nach mehreren Tagen keine Spur von Krystallisation zeigte, wurde etwa die Hälfte des Syrups mit 96-procentigem Alkohol ausgefällt, wodurch wir nach dem Absaugen des Niederschlages und dem Reinigen desselben durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol ca. 5 g einer weissen amorphen Masse erhielten, welche an der Luft gummiartig wurde, über Schwefelsäure jedoch trocken blieb.

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ . Ber. C 30.57, H 5.73, O 50.96, Ca 12.74,  $H_2O$  11.46.  
Gef. » 30.80, » 5.74, » — » 13.11, » 11.00.

Hiernach scheint das Calciumsalz einer einbasischen Säure,  $C_4H_6O_4$ , d. h. einer Dioxybuttersäure,  $C_4H_6(OH)_2O_2$ , vorzuliegen.

Zinksalz. Von der anderen Hälfte des obigen Syrups wurde, nach dem Ausfällen des Calciums mit Oxalsäure, die eine Hälfte unter Aufkochen mit Zinkoxyd gesättigt. Das Filtrat wurde bis zum Syrup eingedampft, welcher aber auch nach mehreren Tagen keine Spur von Krystallen zeigte.

<sup>1)</sup> Für die spezifische Drehung des freien Isosaccharins aus mit chloressigsaurem Kalium und Salzsäure hergestellter Oxycellulose hat J. Sack vor Kurzem  $+59.8^{\circ}$  gefunden. T.

<sup>2)</sup> Hermann und Tollens, diese Berichte 18, 1333.

Es wurde deshalb das Zinksalz mit Alkohol ausgefällt, und nach dem Reinigen mit Alkohol auf die übliche Weise circa 3 g einer weissen, amorphen, hygroskopischen Masse, welche über Schwefelsäure bewahrt wurde, erhalten.

$(C_4H_7O_4)_2Zn$ . Ber. C 31.68, H 4.62, O 42.24, Zn 21.45.  
Gef. » 31.42, 31.36, » 4.90, 4.97, » — » 21.38, 21.31.

Diese Zahlen stimmen mit den von dem Zinksalz der Dioxymuttersäure geforderten überein.

Bleisalz. Es wurde auf analoge Weise mit Bleiweiss hergestellt und ist amorph.

$(C_4H_7O_4)_2Pb$ . Ber. C 21.60, H 3.15, O 28.80, Pb 46.46.  
Gef. » 21.68, » 3.27, » — » 46.18.

Das Cadmiumsalz erhielten wir auf analoge Weise mittels Cadmiumcarbonat, es hat ähnliche Eigenschaften.

$(C_4H_7O_4)_2Cd + 2H_2O$ .  
Ber. C 24.87, H 4.66, O 41.45, Cd 29.01,  $H_2O$  9.32.  
Gef. » 25.08, 24.90, » 4.63, 4.70, » — » 28.93, 29.09, » 9.28.

Folglich leiten sich alle Salze von einer Di-Hydroxy-Buttersäure,  $C_4H_8O_4$ , ab.

Beim abwechselnden Behandeln der Säure mit Jod-Jodkalium-Lösung und Natronlösung in der Wärme traten bald Jodoformgeruch und ein gelber Niederschlag auf, welcher sich unter dem Mikroskop als die charakteristischen Sechsecke des Jodoforms erwies. Hieraus kann man folgern, dass die Säure Methyl neben einer oxydirbaren Gruppe enthält und

$CH_3.CH(OH).CH(OH).COOH$  oder  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2(OH) \end{matrix} > C(OH).COOH$  ist.

Die Säure ist optisch-activ und zeigte, als auf die beim Isosaccharin beschriebene Weise das Calciumsalz mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt und polarisirt wurde, bald nach der Auflösung eine specifische Drehung =  $-2.6^\circ$ , nach 2 Tagen dagegen =  $+13.7^\circ$ .

## B. Untersuchung des nicht in Kalkwasser löslichen Productes.

### a) Oxycellulose aus Baumwolle und Salpetersäure.

Nach der Digestion mit verdünnter Salzsäure und dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether betrug der von 210 g Oxycellulose gebliebene Rückstand 170 g, und das weisse Pulver besass nahezu die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Cellulose.

$C_6H_{10}O_5$ .  
Ber. C 44.44, H 6.17, O 49.39, H:O 1:8.0.  
Gef. » 43.88, 43.92, » 6.16, 6.16, » 49.96, 49.92, » 1:8.1, 1:8.1  
(auf aschenfreie Substanz berechnet).

Das Product reducirte nicht mehr Fehling'sche Lösung, löste sich nicht mehr in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, gab beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge nicht mehr die charakteristische goldgelbe Flüssigkeit, lieferte beim Destilliren mit Salzsäure nur 0.7 pCt. Furfurol und gab mit Chlorzinkjodlösung die bekannte violettblaue Färbung der Cellulose.

b) Oxycellulose aus Holz und Salpetersäure.

Der Rückstand von der Kochung dieser Oxycellulose mit Kalk erwies sich nach dem Digeriren mit verdünnter Salzsäure und dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether etc. der Cellulose sehr nahestehend (s. u.). Von dieser »Cellulose« wurden bei 2½-stündigem Kochen der Oxycellulose mit Kalk und Wasser 3½ g, bei 8-stündigem Kochen 3 g erhalten.

Die Analyse gab Folgendes:

- A. 2½ Stdn. mit CaO erwärmt. Gef. C 43.03, H 5.71, O 51.26, H<sub>2</sub>O 1:9.  
 B. 8    »    »    »    »    »    » 43.87, » 5.99, » 50.14, » 1:8.4.  
 Ursprüngliche Oxycellulose besass    » 42.67, » 5.76, » 51.57, » 1:9.

Das Product A reduzirte nur noch in sehr geringem Maasse Fehling'sche Lösung und das Product B durchaus nicht mehr. Das Product B war unlöslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, und beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge gab es nicht mehr die charakteristische goldgelbe Flüssigkeit.

V. Schlussfolgerungen.

Die beim Oxydiren der Cellulose entstehenden Oxycellulosen enthalten neben Cellulose eine Substanz, welche 1 Atom Sauerstoff mehr, als die Cellulose selbst besitzt.

Dieser Substanz müsste eigentlich der Name Oxycellulose zukommen; da der letztere aber für die beschriebenen Oxydationsprodukte der Cellulose eingebürgert ist, muss statt seiner ein anderer Name gewählt werden, und als solchen schlagen wir den Ausdruck »Celloxin« vor.

Ob dem Celloxin die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> oder, wie es wahrscheinlicher ist, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (d. h. die Formel des Glucuronsäure-Lactons) zukommt, ist aus den Analysen der Oxycellulosen nicht mit Sicherheit zu entnehmen<sup>1)</sup>.

Je nach der Art und dem Grade der Oxydation der Cellulose ist in den Oxycellulosen auf je 1 bis 4 Cellulose-Gruppen, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,

<sup>1)</sup> Nastjukoff u. A. giebt die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (s. Gross und Bevan, an outline etc., S. 61), Vignon (Bull. Soc. chim. (3) 21, S. 599) dagegen C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>.

eine Celloxin-Gruppe vorhanden, und je nach der Art der Oxydation haben die Oxycellulosen etwas verschiedene Eigenschaften.

Alles spricht dafür, dass in den Oxycellulosen Cellulose und Celloxin in chemischer Verbindung vereinigt sind.

Das Celloxin selbst hat nicht isolirt werden können; beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser wird es gelöst unter Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure; Cellulose bleibt hierbei ungelöst.

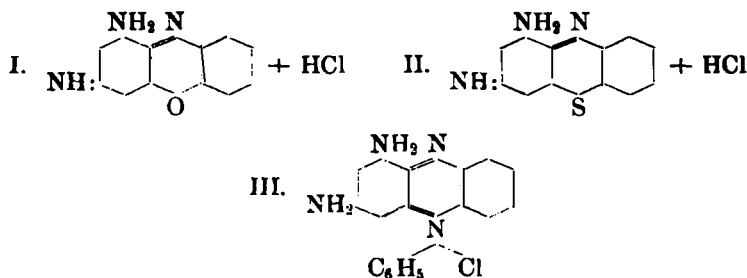
Als Nebenproducte der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure sind Zuckersäure und Säuren mit 5 oder 4 Atomen Sauerstoff isolirt worden.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

**408. F. Kehrman: Ueber die Constitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff.**

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei folgenden Farbstoffe,



(die Formeln entsprechen der bisherigen Auffassungsweise), welche ich gemeinsam mit den HHrn. Schild, Thomas und Kramer dargestellt habe, ergab eine derartig weitgehende Aehnlichkeit derselben unter einander, dass die Schlussfolgerung nicht abzuweisen ist, vorstehende Formelbilder seien zur Versinnlichung dieser Beziehungen durchaus ungeeignet. Denn danach wären das Oxazin- und Thiazin-Derivat (F. I und II) Parachinonimide, während No. III einen orthochinoiden Azoniumkörper vorstellt. Nun kann aber heute für die Azonium-Verbindung keine andere als Formel III ernstlich in Betracht kommen. Man steht also vor einem Dilemma, dessen Be-