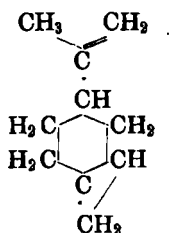


Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass die doppelte Bindung der Pseudo-Form sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addirt als die der Ortho-Form; deshalb bildet sich auch das Dipentenchlorhydrat schwerer aus dem Terpinen als aus dem Limonen, ebenso das Dibromhydrat schwerer aus dem Carvestren als aus dem Sylvestren, wie wir oben sahen.

Ganz analoge Verhältnisse wie bei der Abspaltung von Ammoniak aus den Aminen statthaben, müssen nun auch bei der Bildung der Terpene nach der Xanthogensäure-Methode von Tschugaeff¹⁾ statthaben. Auch hier kommt es wesentlich darauf an, ob benachbart resp. in der *cis*-Stellung ein Wasserstoffatom steht oder nicht. Es ist aber gut möglich, dass man nach dieser Methode die Terpene u. s. w. mit primär gebildetem Dreiring fassen kann; so z. B. erhielt Tschugaeff²⁾ aus Dihydrocarveol ein Gemenge von Terpenen, in welchem sich Limonen befand; daneben war aber auch ein niedriger siedendes Terpen vorhanden, dem dann folgende Constitution zukäme:



Dieses Terpen müsste alsdann durch Säuren glatt in Terpinen übergehen.

111. A. Nastukoff: Untersuchungen über die Oxycellulosen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

Als Ausgangsmaterial habe ich, ebenso wie in meinen früheren Versuchen (Bull. Soc. Ind. Mulh. 62; diese Berichte 33, [1900]), das schwedische Filtrirpapier von Schleicher & Schüll benutzt. Die Oxydation mit Chlorkalk geschah wie früher (diese Berichte 33, 2237 [1900], ohne Einleiten von Kohlensäure; die Concentration der Chlorkalklösung war 12 — 14° Baumé. Die Oxycellulose wurde in der 30-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge aufgelöst, vom Rückstande abfiltrirt, mit Salzsäure ausgefällt u. s. w., wie früher. Die

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899]; 33, 3118 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 735 [1900].

Oxydation mit Permanganat geschah etwas anders, als früher, indem ich auf 320 g Papier 3 L Wasser und 300 g Permanganat anwandte; die Masse wurde bei gewöhnlicher Temperatur, während ca. 36 Stunden von Zeit zu Zeit durchgemischt, dann mit gasförmiger schwefliger Säure in der Kälte und zum Schluss mit lauwärmer schwacher Schwefelsäure entfärbt, ausgewaschen, in der Natronlauge aufgelöst u. s. w., wie früher. Wie wir bald sehen werden, unterscheiden sich nach den Analysenzahlen diese Oxycellulosen gar nicht von den entsprechenden Oxycellulosen, die ich früher beschrieben habe (l. c.).

Mit diesen Oxycellulosen habe ich folgende Versuche angestellt. Sie wurden auf dem Wasserbade mit der 10-fachen Menge 5-procentiger Schwefelsäure und dann, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit der 10-fachen Menge 10-proc. Sodalösung erhitzt. Nachdem ich sie wiederum mit einer kleinen Menge Wasser, sowie mit verdünntem Alkohol und Aether ausgewaschen und hierdurch die Soda vollständig entfernt hatte, blieben 60 — 80 pCt. der obigen Oxycellulosen an einer Oxycellulose zurück, die sich als in Wasser, besonders leicht und schnell in kochendem, löslich erwiesen hat. Die durch Lösen erhaltenen opalescirenden Flüssigkeiten waren im durchfallenden Lichte gelb; concentrirtere Lösungen sahen wie Milch aus; beim Stehenlassen setzte sich gar nichts ab; die Lösung war ganz gut filtrirbar und veränderte sich nicht beim Kochen. Schon die 5 — 10-procentigen Lösungen sind dick, wie Glycerin, und dementsprechend ähnlich der Viacose von Cross und Bevan. Beim Eintrocknen der wässrigen Lösungen im Exsiccator, oder einfacher beim Verdampfen in Krystallisirschalen auf dem Wasserbade, hinterlassen die Lösungen seidenglänzende, sehr schöne und durchsichtige Häutchen; falls concentrirtere Lösungen angewendet wurden, sehen diese Häutchen oder Blättchen glasartig aus.

Um die ursprünglichen Oxycellulosen, die nach ihren Eigenschaften zu den sogenannten α -Oxycellulosen von Witz gehören und unlöslich in Ammoniak und schwachen Alkalilauge sind, wasserlöslich zu machen, genügt das Erhitzen mit Soda allein nicht; es war das vorherige Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure nothwendig, und es blieb sogar 1-procentige Schwefelsäure ohne Wirkung. Wie es sich aus den zahlreichen Versuchen ergab, genügt für die Permanganatoxycellulose schon eine Stunde, als Erhitzungsdauer mit Schwefelsäure; die Chlorkalkoxycellulose verlangt aber 3-stündiges Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure. Wenn man das Erhitzen rechtzeitig einstellt, so findet man in der überstehenden sauren Lösung nur ganz unbedeutende Quantitäten von Zucker; beim längeren Erhitzen wächst die Zuckermenge beträchtlich; dieser entstandene Zucker bildet mit Phenylhydrazin in der Kälte bald ein Hydrazon

(vielleicht Mannosehydrazon), welches näher untersucht werden soll. Die nothwendige Dauer des Erhitzens mit Soda liegt zwischen 10 und 30 Minuten und die Temperatur zwischen 70 und 100°. In der Kälte bleibt die Sodalösung ohne jede Wirkung.

Die wässrigen Lösungen dieser Oxycellulosen lassen sich mit einer grossen Anzahl von Salzen (z. B. Chlornatrium, Natriumcarbonat, Chlorbaryum u. s. w.), Säuren, Alkohol u. s. w. ausfällen; sie sind deunentsprechend sehr ähnlich der colloidalen Cellulose von Guignet¹⁾; aber meine Oxycellulosen reduciren, trocken oder aufgelöst, beim Kochen die Fehling'sche Lösung und bilden beim Erhitzen mit alkoholischer Lösung von Phenylhydrazin gelbe Hydrazone, was bei der colloidalen Cellulose von Guignet nicht der Fall ist.

Beim Verbrennen der gut ausgewaschenen Oxycellulosen in einem Tiegel lassen sie eine geringe Menge wasserlöslicher, alkalisch reagirender Asche zurück. Wenn man diese Oxycellulosen aus ihren Lösungen mit einer Säure ausfällt, so bekommt man einen Niederschlag, der im feuchten Zustande noch wasserlöslich bleibt, aber beim Trocknen, schon an der Luft, seine Löslichkeit nach und nach verliert. Dieser unlöslich gewordene Niederschlag geht wiederum in den löslichen Zustand über, wenn man ihn mit 10-procentiger Sodalösung noch einmal erhitzt; solche Uebergänge von einem löslichen zum unlöslichen Zustande und umgekehrt kann man nach Belieben wiederholen. Die lösliche Oxycellulose büsst an ihrer Löslichkeit sogar beim Trocknen bei 110° nichts ein. Um eine lösliche Oxycellulose unlöslich zu machen, genügt ebenfalls ein Auswaschen derselben in feuchtem Zustande mit irgend welcher schwachen Säure.

Ein Hydrazon, das man aus einer unlöslich gewordenen Oxycellulose darstellt, ist ebenfalls unlöslich; aber ein solches Hydrazon wird, ohne irgendwelche sonstige Veränderung, wasserlöslich, wenn man es mit 10-procentiger Sodalösung erhitzt. Das Hydrazon der löslichen, nicht mit Säure in Berührung gekommenen Oxycellulose ist direct wasserlöslich. Die Lösungen der Hydrazone sind opalescend, gelb mit grünem Stich, und lassen beim Verdampfen in einer Krystallisirschale sehr schöne, seidenartige, glänzende, durchsichtige Häutchen von goldgelber Farbe zurück.

Alle soeben beschriebenen Eigenschaften sprechen mit viel Wahrscheinlichkeit dafür, dass die löslichen Oxycellulosen nichts anderes, als die Natriumsalze einer an sich wasserlöslichen Säure, die beim Trocknen in ein unlösliches Anhydrid oder Lacton übergeht, sind. Da nun dies auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in

¹⁾ Guignet, Compt. rend. 1889, 1258.

den Oxycellulosen deutet, da weiter die Wirkungen auf Phenylhydrazin und Fehling'sche Lösung nichts mit der Carboxylgruppe zu thun haben, vielmehr die Gegenwart einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe anzeigen, so möchte die Vermuthung, dass die Oxycellulosen zu den Aldehyd- oder Keton-Säuren gehören, einige Wahrscheinlichkeit gewinnen¹⁾.

Mit Eisen-, Kupfer- und ähnlichen Salzen bilden die Lösungen meiner Oxycellulosen wasserunlösliche gefärbte Niederschläge, aller Wahrscheinlichkeit nach Salze der betreffenden Metalle mit den Oxycellulosesäuren.

Die Analysen der beschriebenen neuen Oxycellulosen (getrocknet bei 105–110°) gaben mir folgende Zahlen: a) Chlorkalkoxycellulose (wasserlöslich gewesen, mit Essigsäure gefällt): C 43.34, 43.45, H 6.26, 6.26. b) Permanganatoxycellulose (wasserlöslich gewesen, mit Essigsäure gefällt): C 42.83, 43.04, H 6.28, 6.24. c) Ursprüngliche Permanganatoxycellulose, die noch nicht mit Schwefelsäure und Soda behandelt war: C 42.87, H 6.10. d) die Hydrazone der neuen Chlorkalkoxycellulose gaben an Stickstoff: N 0.93, 1.19. Die Analyse eines ähnlichen Hydrazons, welche von mir früher (diese Berichte 33, 2240) veröffentlicht wurde, hatte dieselbe Zahl, nämlich N 0.93, gegeben.

Wir sehen also, dass nach der empirischen Zusammensetzung die neuen löslichen Oxycellulosen sich gar nicht von den ursprünglichen α -Oxycellulosen unterscheiden.

Die Polarisation giebt, der Opalescenz wegen, keine genauen Resultate und ist schwer auszuführen; es scheint schwache Linksdrehung vorhanden zu sein.

Mit Jod färben sich diese Oxycellulosen nicht; mit Phloroglucin und Salzsäure geben sie keine Pentosenreaction.

Ich untersuchte weiter die Frage, ob die β -Oxycellulosen (durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten, s. Cross und Bevan, Journ. Chem. Soc. 1883, 22), welche, wie bekannt, in Ammoniak löslich sind, auch die obigen wasserlöslichen Natriumsalze bilden können. — Bull²⁾ hat die Meinung ausgesprochen, dass diese Lösungen wahrscheinlich Ammoniumsalze der Oxycellulose sind; doch wurde der Gegenstand bisher nicht näher untersucht. — Sacc³⁾ hat angedeutet, dass die β -Oxycellulosen (obgleich damals unter anderem Namen bekannt), nachdem sie bei 100° getrocknet sind, nicht mehr in Ammoniak sich auflösen können. Es lag also auf der Hand, dass die β -Oxycellulosen vielleicht mit den hier beschriebenen, neuen

¹⁾ Vergl. Vignon, Compt. rend. 1898, 872.

²⁾ Bull, Journ. Chem. Soc. 1897, 1090.

³⁾ Sacc, Journ. für prakt. Chem. 1849, 430.

Oxycellulosen identisch sind. Eine β -Oxycellulose, die ich aus Papier hergestellt habe (die Ausbeute betrug nicht weniger als 80 pCt.), wurde getrocknet, dann mit 10-procentiger Sodalösung erhitzt, ausgewaschen und wiederum getrocknet. Sie war dabei schon wasserlöslich geworden, besonders in siedendem Wasser; noch besser ging dagegen die Auflösung vor sich, wenn die Substanz vor der Sodawirkung noch mit 5-procentiger Schwefelsäure erhitzt worden war. Die Lösungen waren äusserlich vollständig identisch mit den oben beschriebenen, sie bildeten die Niederschläge mit den Salzen u. s. w.; dagegen unterschieden einige physikalische Eigenschaften sie sowie ihre Natriumsalze ziemlich scharf von den von mir oben beschriebenen: sie sind in trockenem Zustande zwar hart, aber nicht glasartig und spröde, wie die Letzteren, und sie lassen beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösungen keine glänzenden, vom Glase leicht abtrennbaren Blättchen zurück; statt dessen bilden sie eine harte, stark anhaftende Schicht, die beim Abkratzen und Zerreiben ein gewöhnliches mattes Pulver darstellt. Infolgedessen kann ich vorläufig nicht die mit Salpetersäure bereiteten β -Oxycellulosen mit den hier beschriebenen, neuen, löslichen Oxycellulosen für identisch halten und schlage vor, meine neuen Producte als γ -Oxycellulosen zu bezeichnen¹⁾.

Ich hoffe, bald weitere Einzelheiten, besonders über die gegenseitigen Beziehungen zwischen β - und γ -Oxycellulosen und die Möglichkeit ihrer technischen Verwendung, mittheilen zu können.

Agricultur-chemisches Laboratorium. Universität Göttingen.

112. A. Michaelis und E. Gunkel: Ueber die Einwirkung von Anilin und von Ammoniak auf das Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. März 1901.)

Durch Erhitzen von Antipyrin und salzsaurem Anilin mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentoxyd erhielt E. Silberstein²⁾ ein Derivat des Antipyrins in welchem das Sauerstoffatom desselben durch den Rest $\text{N.C}_6\text{H}_5$ ersetzt ist. Da nach den Untersuchungen des Einen von uns durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin des Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols (Antipyrinchlorid)

¹⁾ Ueber die löslichen Cellulosen vgl. Guignet, loc. cit.; Salkowski, diese Berichte 27, 3325 [1894]; auch Bull, loc. cit.

²⁾ D. R.-P. Nr. 113384.