

lösung alkalisch gemacht. Es fällt sofort ein roth gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus verdünntem Alkohol krystallisirt wird. Man erhält so prächtige glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 100° ihren Glanz, nicht aber an Gewicht verlieren. Sie lösen sich in neutralen organischen Solventien leicht mit braunrother Farbe auf, bei Anwesenheit von Säuren wird die Farbe gelb unter Bildung der entsprechenden Salze. Schmp. 213°.

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. C 78.16, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 78.28, » 5.69, » 16.32.

Das Chlorhydrat wird leicht erhalten, indem man die ätherische Lösung der Base mit Chlorwasserstoff behandelt oder die Base in einer kleinen Menge concentrirter warmer Salzsäure auflöst und erkalten lässt. Aehnlich kann auch das salpetersaure Salz erhalten werden. Sämmtliche Salze sind gelb gefärbt; durch Wasser werden sie, der Farbe der Lösungen nach zu urtheilen, nicht hydrolysirt; beim Erhitzen verlieren sie jedoch nach und nach die Säure, wobei die freie Base gleichzeitig weg sublimirt.

Analyse des Chlorhydrates:

$C_{17}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 14.11. Gef. N 14.30.

Krakau, im März 1901.

173. Zd. H. Skraup und J. König: Ueber Cellose, eine Biose aus Cellulose.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

In Heft 5 der Berichte erwähnt A. Nastukoff¹⁾ kurz einen Zucker, der bei Hydrolyse von Oxycellulose entsteht und ein dem Mannosehydrazon ähnliches Hydrazon liefert.

Dieser Beschreibung nach könnte dieser Zucker identisch sein mit einer Verbindung, mit der wir uns beschäftigen, und die wir in Kürze charakterisiren wollen. Die ausführliche Mittheilung wird in den »Monatsheften« erfolgen.

Die »Cellose«, wie wir diesen Zucker nennen, entsteht als Acetat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose. Dieses ist identisch mit dem krystallisirten Acetate, das Franchimont²⁾ schon vor längerer Zeit aus schwedischem Filtrirpapier in derselben Weise erhalten und damals als elffach acetylrte Triglycose aufgefasst hat.

¹⁾ Diese Berichte 34, 720 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 12, 1941 [1879].

Wir haben das Acetat aus gewöhnlichem und Schleicher-Schüll'schem Filtrirpapier, aus reiner Baumwolle (Ganzzeug der Gratweiner Papierfabrik) und reiner Leinenfaser (ebenfalls Ganzzeug) erhalten, also auch aus morphologisch verschiedenen Cellulosearten.

Das Acetat ist im hiesigen Institute schon von H. Hamburger¹⁾ untersucht worden, der es auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen als Derivat einer Monose betrachtet hat. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhielt Hamburger einen in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslichen Zucker, der mit Phenylhydrazin eine Verbindung lieferte, die dem Mannosehydrazon sehr ähnlich war.

A. Franchimont²⁾, der, nebenbei bemerkt, die Identität seines bei 212° schmelzenden Acetates mit dem von Hamburger dargestellten, das bei 228° schmilzt, noch für ungewiss ansieht, hat später mitgetheilt, das sein Acetat mit Schwefelsäure verseift, Glucose und nicht Mannose liefert und die Möglichkeit betont, dass das Acetat Hamburger's ein Glucoseacetat sei, welches mit Kalilauge verseift, durch Umlagerung Mannose liefert, da ja nach Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein Glucose schon beim Lösen in Kalilauge theilweise in Mannose übergeht.

Wir haben bei Fortsetzung der Versuche von Hamburger seine Angaben in fast allen Stücken, nur in einem freilich sehr wesentlichen nicht, bestätigt gefunden, d. i. was die Molekulargrösse betrifft.

Sowohl kryoskopisch als ebullioskopisch fanden wir es viel höher.

Kryoskopisch: mit Phenol im Mittel 546.

» » Eisessig im Mittel 572.

Ebullioskopisch: mit Benzol im Mittel 663.

» » Chloroform im Mittel 640.

» » Essigester im Mittel 666.

Diese Zahlen weichen von dem Molekulargewicht, welches für das Acetat einer Monose sich berechnet, d. i. 390, weit ab, stimmen aber recht gut für eine Octacetylbiose, $M = 678$.

Die von Hamburger ausgeführten Elementaranalysen passen für die eine Formel ebenso gut wie für die andere. Seine Analysen des vermeintlichen Hydrazons stimmen aber viel besser für die Zusammensetzung des Osazons einer Biose, und dasselbe gilt von den Analysen, die wir ausgeführt haben.

Die dem Acetat zu Grunde liegende Biose lässt sich ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten. Das Acetat wird feingepulvert mit etwas überschüssiger concentrirter Lösung von Aetzkali in starkem Alkohol übergossen, wobei es rasch in ein schweres Pulver übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2413 [1899].

²⁾ Recueil des trav. chim. 18, 472 [1899].

Dieses, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Essigsäure neutral gemacht und durch Filtration von kleinen Resten unveränderten Acetats befreit, wird nach dem Eindampfen mit Alkohol bis zur Trübung und sodann mit Aether vermischt. Nach einigen Stunden ist der Bodensatz in ein krystallinisches Pulver übergegangen, das durch Wiederauflösen in Wasser und Zufügen von Alkohol umkrystallisirt wird. Einimpfen befördert wie in anderen Fällen auch hier die Krystallisation.

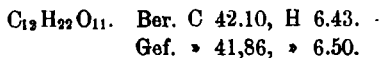
Die mehrfach umkrystallisirte Cellose bildet ein schneeweisses, feines Pulver, das in absolutem Alkohol fast nicht, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ungefähr im Verhältniss 1 : 8 löslich ist. Unter dem Mikroskop erscheint sie deutlich krystallisirt und zwar in Form unregelmässiger Prismen oder Tafeln.

Ihr Geschmack ist nicht charakteristisch, höchstens der Nachgeschmack kann süsslich genannt werden. In wässriger Lösung reducirt sie Fehling'sche Flüssigkeit sehr energisch und ist sie rechtsdrehend. Sie zeigt deutlich Birotation; die Drehung ist verhältnissmässig gering. Bei 20° und $p = 9.4766$ war $[\alpha]_D$, zehn Minuten vom Beginn der Lösung an gerechnet, gleich $+ 26.1^{\circ}$. Die Drehungszunahme war schon nach weiteren zehn Minuten deutlich wahrnehmbar, nach 15 Stunden aber beendet und dann $[\alpha]_D = + 33.7^{\circ}$.

Mit Hefe vergäht sie nicht oder höchstens sehr langsam; diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Vacuumtrocken enthält sie noch $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser, welches erst bei 100° unter geringer Gelbfärbung entweicht.

Bei 100° getrocknete Substanz:



Wird das Acetat nicht mit Kalilauge, sondern mit Schwefelsäure verseift, sodann mit Baryt die Schwefelsäure genau ausgefällt und im Vacuum concentrirt, so fällt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure nicht mehr das Osazon der Biose, sondern ausschliesslich das Phenylglucosazon aus, wie nach den Angaben von Franchimont zu erwarten war. Ob die Cellose bei der Inversion nur Glucose oder neben dieser noch einen anderen Zucker liefert, muss noch untersucht werden.

Bei Controllversuchen mit den bei 130° , beziehentlich 111° schmelzenden α - und β -Acetaten der Glucose hat sich gezeigt, dass sie mit alkoholischer Kalilauge verseift, merkliche Mengen von Mannose nicht liefern, sondern nur Glucose und sich auch im Wesentlichen ganz gleich verhalten.

Man kann deshalb allgemein erwarten, dass beim Verseifen von Estern der Zucker mit alkoholischer Kalilauge Umlagerungen vermieden werden können.

Die Cellose ist das einfachste Polysaccharid aus Cellulose, wie die Maltose das einfachste Polysaccharid aus Stärke ist. Es geht daraus die chemisch, aber auch pflanzenphysiologisch wichtige Tatsache hervor, dass Cellulose und Stärke grundverschiedene Substanzen sind und die Cellulose nicht etwa als höher polymerisirte Stärke aufgefasst werden kann.

174. M. Otto: Notiz über die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Wage.

(Eingegangen am 9. April 1901.)

In Heft 1 der Berichte dieses Jahrganges (Bd. 84, S. 631) finde ich eine Arbeit von Hrn. A. Ladenburg über »eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons«.

Hr. A. Ladenburg bemerkt in dieser Notiz, dass er sich seit längerer Zeit damit beschäftigt habe, eine richtige Methode für die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons auszuarbeiten. Nachdem er alles in dieser Frage bis jetzt Bekannte geprüft habe, sei er zu der Ueberzeugung gekommen, dass nur die Wage allein für diese Bestimmung genügende Garantie geben könne. In der That hat er mit einer Sicherheit und Geschicklichkeit, welcher ich gern meine Anerkennung zolle, eine Reihe von Bestimmungen von höchstem Interesse ausgeführt.

Ich bedauere nur, dass Hr. Ladenburg, bevor er diese Arbeit angefangen, die Bibliographie des Ozons nicht genügend studirt hat.

Er hätte sich dann überzeugen können, dass ich schon im Jahre 1897 diese Methode, die er jetzt zu entdecken glaubte, angewendet habe.

Die Resultate, die ich erhalten habe, wurden der »Academie des Sciences de Paris« durch meinen unvergesslichen Lehrer, Prof. Friedel, mitgetheilt, und in den »Comptes Rendus« Bd. 125, 78 [1897], sowie in anderen Fachzeitingen publicirt.

In meiner Dissertation (1897) »Untersuchungen über Ozon« (S. 40) schreibe ich wörtlich Folgendes:

»Si l'on parvenait à mesurer par une méthode convenable, d'une part, l'augmentation de poids que subit un volume déterminé d'oxygène quand on y remplace un certain nombre de molécules de ce gaz par le même nombre de molécules d'ozone; d'autre part, le volume exact occupé par l'ozone, on pourrait déterminer directement la densité de ce dernier, et par suite établir sa formule, sans faire à priori aucune hypothèse sur sa constitution«.