

Gef. H ₂ O (120°) 13.44. Ca 12.66. C 33.87, 33.97, 34.49. H 18.5, 7.27, 7.61.	
(C ₄ H ₇ O ₄) ₂ Ca.	Ber. C 34.51, H 5.08, Ca 14.38.
(C ₆ H ₁₁ O ₈) ₂ Ca.	» » 36.18, » 5.53, » 10.05.
(C ₄ H ₇ O ₄) ₂ Ca + 2H ₂ O.	» » 30.56, » 5.79, » 12.73, H ₂ O 11.47.

Die Hydrocellulose liefert also beim Zersetzen mit Kalk und Wasser sehr ähnliche Producte wie die Oxycellulosen. Ob diese Producte genau dieselben sind, muss weitere Untersuchung lehren.

216. B. Tollens: Ueber Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pectinkörper, sowie Traganth.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

I. Allgemeines über die Oxycellulosen.

Aus den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Resultaten folgt, dass Oxycellulose und Hydrocellulose einander nahestehende Substanzen sind.

Dies stimmt zu den früher bekannten Thatsachen und zu den neuerdings mehrfach geäusserten Ansichten über ihre Constitution.

Da nun aber vor kurzem eine Abhandlung von Bumcke und Wolffenstein¹⁾ über ein Product, welches sie aus Cellulose, nicht wie die früheren Autoren durch Einwirkung von Salpetersäure, Brom, Chlor, Chlorkalk, chlorsaurem Kalium und Salzsäure, Mangansuperoxyd, übermangansaurem Kalium, sondern mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten haben, erschien ist, und man die von diesen Autoren über diese Substanz geäusserten Ansichten auf andere Oxycellulosen übertragen könnte, was Verwirrung erregen muss, möchte ich im Folgenden meine Ansichten über die hierher gehörenden Substanzen niederlegen.

Festhalten muss man zuerst, dass sowohl die Hydrocellulose als auch die reinen Oxycellulosen, wie sie bisher hergestellt wurden, noch Cellulose enthalten²⁾.

Diese Cellulose steht wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. in durch Sauerstoff vermittelter Verkettung mit den eigentlichen Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2493 [1899].

²⁾ Es gilt dies sowohl für die mit Chlorkalk und andern Oxydationsmitteln, ausser Salpetersäure, hergestellten, α -Oxycellulose genannten Stoffe als auch für die mit Salpetersäure bereiteten sog. β -Oxycellulosen.

Ich habe dieser Ansicht in der Abhandlung von v. Faber und Tollens¹⁾ Ausdruck gegeben und das eigentliche Oxydationsproduct, oder die wirkliche Oxy cellulose, von der Formel $C_6H_8O_6$ ²⁾ (oder weniger wahrscheinlich $C_6H_{10}O_6$) mit dem Namen »Celloxin« belegt.

Nimmt man dies an, so erklärt sich mit grosser Leichtigkeit die Zerlegung der verschiedenen Oxy cellulosen mit Alkalien, wobei Cellulose entsteht, und so ist leicht erklärlich, dass mit Kalk sich die Verbindung von Cellulose und Celloxin zersetzt und einerseits Cellulose und andererseits aus dem Celloxin Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure entstehen.

Ueber die nähere Constitution des Celloxins gibt die Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure keinen Aufschluss, denn diese Producte entstehen aus verschiedenen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Kalk oder Alkali.

Man kann aber aus der Gesamtheit der Eigenschaften von Oxy cellulosen und Hydro cellulosen, wie sie von früheren Untersuchern und neuerdings besonders von Cross u. Bevan, Vignon, Nastjukoff, sowie von v. Faber, Murumow, Sack und mir, angegeben sind, folgende Schlüsse ziehen:

Die Eigenschaft der Oxy cellulosen (d. h. sowohl der Oxy cellulosen, wie sie früher hergestellt worden sind und welche, wie oben angegeben, noch Cellulose enthalten, als auch der von Nastjukoff und auch von Vignon durch Extraction mit Natronlauge und Wiederfällen der Lösung mit Säure erhaltenen Producte), sich theilweise resp. ganz in verdünnten Alkalien zu lösen, zeigt saure³⁾ Natur derselben an, und das einfachste ist, die Gegenwart von Carboxyl-Gruppen in denselben anzunehmen, denn die Gruppe COOH ist bekanntlich das Charakteristicum aller wirklichen Säuren.

In der That nehmen sowohl Vignon⁴⁾ als auch Nastjukoff⁵⁾ die Gegenwart von sauren Gruppen in den Oxy cellulosen an.

Die reducirenden Eigenschaften der Oxy cellulosen (nicht der Hydro cellulosen s. u.) gegen Fehling'sche Lösung, sowie die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Osazone zu liefern, zeigt ferner die Gegenwart von Aldehyd- oder Keton-Gruppen, .COH oder .CO., in denselben an⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2589 [1899]. ²⁾ s. u. S. 1437, Vignon.

³⁾ Die Annahme einer phenolartigen Gruppe in der Oxy cellulose möchte ausgeschlossen sein.

⁴⁾ Vignon, Bull. soc. chim. [3] 21, 598.

⁵⁾ Nastjukoff, diese Berichte 34, 719 [1901].

⁶⁾ Vignon, Bull. soc. chim. [3] 25, 138.

Die Hydrocellulosen sind die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose, und ähnliche Stoffe finden sich in der Natur als sogenannte Hemicellulosen.

Es ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass man die Existenz von 4 hierher gehörenden Substanzen (oder Gruppen von Substanzen) annehmen muss.

A. Cellulosen.

B. Hydratisirte Cellulosen, d. h. Hydrocellulosen und Hemicellulosen. Sie sind nicht reducirend; in den weiteren Producten der Säureeinwirkung treten reducirende Stoffe auf.

C. Cellulosen mit sauren, d. h. Carboxyl-Gruppen, hierzu gehören die Pectinsäuren, s. u.

D. Cellulosen mit sauren Carboxyl-Gruppen und reducirenden, d. h. Aldehyd- oder Keton-Gruppen.

Dies sind die Oxycellulosen und besonders die in den gewöhnlichen Oxycellulosen (neben Cellulose) vorhandene, mit der Cellulose verbundene und mehr Sauerstoff enthaltende Substanz oder das Celloxin.

Die Gegenwart der Carboxyl-Gruppe in den Oxycellulosen bedingt nun in ihrer Zusammensetzung gegenüber derjenigen der Cellulosen einen Ueberschuss an Sauerstoff (oder Mindergehalt an Wasserstoff), und das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff ist folglich in den Oxycellulosen nicht wie 2H:O oder $1:8^1)$, sondern ein weiteres, d. h. wie $1:8-9$.

Als Unterschied zwischen den Substanzen der Gruppen C und D, welche die Carboxylgruppe enthalten, und denen der Gruppen A und B, in welchen kein Carboxyl sich findet, ist also dies Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff hervorzuheben, welches in der Cellulose, sowie der Hydrocellulose 2H:O ist, bei den Carboxyl haltenden Stoffen dagegen einen Ueberschuss an Sauerstoff bietet, und dies ist in der That, wie alle älteren Untersuchungen, sowie die Zahlen von Lindsey, Flint und Tollens, von Cross und Bevan von Nastjukoff²⁾, von Vignon beweisen, der Fall.

Solche Substanzen mit Carboxylgruppen können ausser durch Oxydation, wie bei der Bildung der Oxycellulosen, aber auch (wie es noch besonders Bumcke und Wolffenstein betonen) bei der Einwirkung von Alkalien sich bilden, indem die allgemein bekannte Umwandlung vieler Aldehyde (z. B. Furfurol und Benzaldehyd) in die betreffenden Alkohole und Säuren eintreten soll.

¹⁾ Bei Annahme von $\text{H} = 1.01$ wäre dies = $1:7.92$.

²⁾ Nastjukoff, diese Berichte 33, 2237 [1900].

Hiernach kann man in der That glauben, dass in den durch Behandlung der Cellulose und auch der Oxycellulose mit Natronlauge oder auch Kupferoxydammoniak (vielleicht neben hydrogenisirter Cellulose) auch Substanzen mit Carboxylgruppen vorhanden sind, und die Angaben von Cross und Bevan, nach welchen man beim Kochen von Pflanzenstoffen mit schwachen Alkalien und Säuren Oxycellulose erhält, wären auf diese Weise zu erklären.

Diese Stoffe von säureartigen Eigenschaften nennen Bumcke und Wolffenstein Acid-Cellulose.

Die Gruppe D, welche zugleich Carboxyl- und reducirende Gruppen enthält, umfasst die Oxycellulosen, welche Sauerstoffüberschuss zeigen, Fehling'sche Lösung reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone liefern und sich mit Natron gelb färben.

Dies wird allgemein anerkannt. So schreibt Nastjukoff (s. Bumcke und Wolffenstein l. c. p. 2493 Anm. 3) ihr aldehydische Eigenschaften zu, ferner sagt Flint in seiner Dissertation (Göttingen 1892, S. 52), dass die nach Sack bereitete Oxycellulose aldehydische Eigenschaften besitzt, ferner Vignon¹⁾, dass die Oxycellulose »possède donc des fonctions aldéhydiques«, und²⁾ »les oxycelluloses seraient des alcools triatomiques de moindre concentration, ayant en outre des fonctions aldéhydiques et acides«, und er giebt (p. 599) für die eigentliche, mit Cellulosegruppen vereinigte Oxycellulose, d. h. wohl das von v. Faber und Tollens angenommene Celloxin, eine Formel, welche an einer Seite die Gruppe COH und an der anderen Seite eine Lactongruppe besitzt, von welcher bei der Hydrolyse die Carboxylgruppe COOH geliefert wird.

Bumcke und Wolffenstein haben nun, wie oben angegeben ist, mit Wasserstoffsuperoxyd aus Cellulose ein Product erhalten, welches sie Hydral-Cellulose nennen, welches nach ihren Analysen die Formel $6 C_6 H_{10} O_5 + H_2 O$ oder $C_{36} H_{62} O_{31}$ besitzt, und in welchem folglich zwischen Wasserstoff und Sauerstoff das Verhältniss des Wassers sich findet.

Die Hydralcellulose wäre also, obgleich sie mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt ist, nicht den Oxycellulosen, sondern den Hydrocellulosen (s. o. Gruppe B) zuzuzählen.

Aus der Hydralcellulose und auch aus der ursprünglichen Cellulose haben Bumcke und Wölffenstein durch Extraction mit Natronlauge und Fällen des Extractes mit Schwefelsäure ein Product $C_{36} H_{60} O_{31}$ erhalten, welches säureartige Eigenschaften besitzt, und welches Bumcke und Wolffenstein Acidcellulose nennen, und auch die aus einer Lösung von Cellulose in Schweizer's Reagens

¹⁾ Vignon, Bull. soc. chim. [3] 19, 793.

²⁾ Vignon, Bull. soc. chim. [3] 21, 598.

wiedergefällte Substanz sprechen sie als Acidcellulose mit wenig Hydralcellulose an.

Die Formel der Acid-Cellulose, $C_{36}H_{60}O_{31}$, besitzt 2 Atome Wasserstoff weniger als diejenige der Hydral-Cellulose; sie nähert sich somit sehr denen der Oxycellulose, wie es auch sein muss, wenn man Carboxyl- oder Lacton-Gruppen darin annimmt.

Betrachtet man nun aber näher die von Bumcke und Wolffenstein angegebenen analytischen Zahlen, so findet man Folgendes:

	a S. 2496	b S. 2501	c S. 2502	d S. 2500
Hydral- Cellulose	Acid-Cellulose			
Angenommene Formeln	$C_{36}H_{62}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$
Gefundene mittlere Procente	C 43.77 H 6.22	43.76 6.23	43.90 6.40	43.35 6.50
Dazu gehören- der Sauerstoff	O 50.01	50.01	49.70	50.15

Folglich ist aus den Zahlen 43.77 pCt. C und 6.22 pCt. H auf die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, und aus den so gut wie absolut gleichen Zahlen 43.76 pCt. C und 6.23 pCt. H auf die Formel $C_{32}H_{60}O_{31}$ geschlossen worden, und man sieht den Grund hierfür nicht ein.

Mir scheint, dass, wenn Bumcke und Wolffenstein aus den unter b angegebenen Zahlen die Formel $C_{32}H_{60}O_{31}$ berechnen, sie dies ebenfalls aus den Zahlen a thun und auch für ihre Hydralcellulose eine Formel mit Sauerstoffüberschuss annehmen müssen; geschieht dies, so tritt die Hydralcellulose in die Reihe der Oxycellulosen, denen sie in ihren von Bumcke und Wolffenstein beschriebenen Eigenschaften völlig ähnlich ist.

Wunderbar ist auch, dass Bumcke und Wolffenstein aus den obigen, auf S. 2500—2502 angegebenen, unter einander etwas differierenden Analysen dieselbe Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ berechnen.

Ferner muss man bedenken, dass man bei den Elementar-Analysen gar leicht 0.2—0.3 pCt. Wasserstoff zu viel findet, und dass dies bei hygroskopischen Substanzen besonders leicht eintreitt¹⁾.

Rechnet man von Bumcke und Wolffenstein's Zahlen für Hydralcellulose 0.22 pCt. H ab, so erhält man C 43.77, H 6.00,

¹⁾ Bumcke und Wolffenstein fanden bei ihren Analysen der Cellulose (l. c. S. 2495) statt 6.17 pCt. H im Mittel 6.39 pCt., also 0.22 pCt. H zu viel.

O 50.23 mit dem Verhältniss H:O = 1:8.3, und diese Zahlen stimmen nach bisherigem Urtheil völlig genügend zu der Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$, denn:

$C_{36}H_{60}O_{31}$. Ber. C 43.72, H 6.07, O 50.21, H:O = 1:8.27.
Gef. » 43.77, » 6.00, » 50.23.

und somit kann man die Hydralcellulose zu den Oxycellulosen rechnen.

Man mag übrigens über die Hydral-Cellulose und die Analysenresultate von B. und W. denken, wie man will, so folgt doch jedenfalls aus dem Obigen, dass die Formel der Hydral-Cellulose noch nicht so sicher steht, dass irgend welche Schlüsse auf andere Oxycellulosen daraus abgeleitet werden können, und ich ziehe deshalb vor, die Oxycellulosen wie bisher als wirkliche Oxydationsproducte der Cellulose zu betrachten.

Ob neben der Oxydation auch Hydrolyse und Aufnahme von Wasser eintritt, ist eine weitere Frage.

II. Ueber den Zusammenhang der Oxycellulosen mit anderen Stoffen und besonders mit den Pectinstoffen.

Die sauren Celluloseproducte besitzen meistens gallertartige Eigenschaften und nähern sich den Pectinkörpern so sehr, dass in der That Sack s. Z. für die von ihm aus Holz mit Salpetersäure hergestellte gemengte Oxycellulose den Namen »künstliche Pectinsäure« gewählt hat.

In den Pectinkörpern ist nach fast allen Untersuchern derselben wie in den »Oxycellulosen« gegenüber dem Verhältniss 2H:O oder 1:8 ein Ueberschuss an Sauerstoff (oder Mindergehalt an Wasserstoff) vorhanden, und ich habe deshalb vor mehreren Jahren¹⁾ schon die Pectinsäuren für Substanzen mit Carboxyl erklärt, also ihnen dieselbe Constitution wie den oben als Gruppe C bezeichneten Stoffen zugeschrieben.

Hier nach sind Pectinsäuren als Cellulosesäuren (Acid-Cellulosen nach Bumcke und Wolffenstein) aufzufassen, und ihre Bildung in den Pflanzen durch Oxydation ist sehr erklärlich.

Wenn die Pectinstoffe der Früchte, Rüben u. s. w. somit in dieser Hinsicht wie die Oxycellulosen constituit sind, so unterscheiden sie sich von diesen doch, ausser durch das Fehlen der reducirenden Gruppen, besonders dadurch, dass sie neben den eigentlichen Cellulosegruppen mit Vielfachen von C_6 noch Pentosengruppen enthalten, weil sie bei der Hydrolyse Arabinose oder Xylose liefern und auch mit Phloroglucin und Salzsäure die bekannte violet-rothe Reaction geben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 292.

III. Ueber die aus Traganth zu erhaltenden Stoffe.

Von Hilger und Dreyfuss¹⁾ ist vor einiger Zeit eine Abhandlung über den Traganth erschienen, auf welche ich bei dieser Gelegenheit kurz eingehen möchte, weil der Traganth in seinen Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit den Pectinkörpern bietet, und weil mir auch im Traganth — ähnlich wie nach O'Sullivan im Gummi arabicum — die Gegenwart von Carboxylgruppen wahrscheinlich ist.

Die oben genannten Autoren haben aus dem Traganth das von ihnen Oxybassorin genannte Product erhalten, welches sich nach den Versuchen der Verfasser ganz wie eine Säure verhält und eine grosse Reihe von Salzen liefert.

Als Zusammensetzung wurde C 40.86 pCt., H 6.37 pCt., also H 6.37:O 52.77 oder = 1:8.38, und somit ein Ueberschuss an Sauerstoff gefunden, und die Verfasser berechnen hieraus die Formel $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$, welche nach den Verfassern H:O = 1:8.4 enthält²⁾.

Der Ueberschuss von 1 Atom Sauerstoff in dem Complex $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ oder $C_{22}H_{40}O_{21}$ ist für die Gegenwart einer Carboxylgruppe genügend, aber nicht für 2 Carboxyle.

Da nun die Verfasser in den Salzen des Oxybassorins zwei Affinitäten durch Metall ersetzt gefunden haben (K₂, Cu, Ag₂ etc.), so glauben sie, dass in dem Oxybassorin, trotz seines ausgesprochen sauren Charakters, keine Carboxylgruppen vorhanden seien.

Ich dagegen halte im Gegentheil durch die Arbeit von Dreyfuss und Hilger die Gegenwart der Carboxylgruppe im Oxybassorin, und somit im Traganth, für bewiesen, und dies umso mehr, da die Elementaranalyse, welche sehr leicht einen etwas zu hohen Wasserstoffgehalt liefert, in dieser Hinsicht kaum genügenden Aufschluss gewährt.

Ferner möchte ich gegenüber der Angabe von H. und D. auf S. 1182, dass die Verfasser aus dem Traganth (Fadentraganth) durch directe Krystallisation aus den Producten der Hydrolyse keine anderen Zucker als Arabinose erhalten haben, erwähnen, dass auch Widtsoe und ich³⁾ durch directe Krystallisation aus hydrolysirtem Traganth nur Arabinose oder (aus anderen Traganthen) Xylose erhalten haben. Die von uns aus allen Traganthen dargestellte Fucose haben wir (wie auch aus dem Fucus) nur durch vorherige Fällung als Hydrazon und Zersetzung des letzteren

¹⁾ Diese Berichte 33, 1178 [1900]. ²⁾ Mit H = 1.01 würde es 1:8.32 sein.

³⁾ Diese Berichte 33, 143 [1900].

mit Benzaldehyd erhalten, also durch eine Operation, welche H. und D. nicht ausgeführt haben.

Zur Controlle der früheren Arbeiten von W. und T. und zugleich zur Vorbereitung auf solche feineren Darstellungen von selteneren Zuckerarten, habe ich Herrn K. Oshima ersucht, die Fucose-Darstellung aus Tragant nach unseren Vorschriften zu wiederholen, und er hat hierbei völligen Erfolg gehabt, indem er Fucose-Hydrazon und Fucose mit allen ihren Eigenschaften und so auch der richtigen Drehung erhalten hat.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

217. Roland Scholl und Ernst Bertsch:
Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Eine Synthese
von Phenolaldoximen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Umlängst hat R. Scholl²⁾ eine Methode zur Synthese aromatischer Aldoxime mitgetheilt, die darauf beruht, dass bei der Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe sich die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff des Benzolkerns einschiebt.



Wir haben daraufhin Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob auch Phenole dieser Reaction zugänglich seien. Da die Benutzung von Aluminiumchlorid als Condensationsmittel bei Phenolen nur unter Bedingungen zum Ziele führt³⁾, die für uns nicht verwendbar waren, die Einwirkung von Knallquecksilber allein auf Phenole zu Urethanen führt⁴⁾:



indem sich die Knallsäure bei der hohen Reactionstemperatur zunächst in Isocyansäure umlagert, und da Lösungen von Alkalifulminaten auf Phenole selbst beim Erhitzen nicht zu reagiren scheinen, haben wir zur Verwirklichung der genannten Synthese folgenden Weg einge-

¹⁾ Das Verfahren wurde von J. H. Ziegler übernommen. D.-R.-P. 114195.

²⁾ Diese Berichte 32, 3492 [1899].

³⁾ Gattermann und Berchelmann, diese Berichte 31, 1765 [1898].

⁴⁾ R. Scholl und F. Kacer, diese Berichte 33, 51 [1900].