

Aus dem in geringer Menge nach der Extraction mit Aether zurückgebliebenen Harz konnte durch Zink und Salzsäure  $\beta$ -Dimethylnaphtylamin nicht regenerirt werden.

Organisches Labor. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

### 370. R. Wolfenstein und G. Bumcke: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Im Heft 8 dieser Berichte, S. 1434 beschäftigt sich Tollens mit der Hydrocellulose, Oxycellulose und Hydracellulose, welche Letztere wir vor einiger Zeit <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose gewonnen hatten. Diese Hydracellulose sehen wir als ein Hydrationsproduct der Cellulose, als eine »Hydrocellulose« an, während sie Tollens als ein Oxydationsproduct, als sogenannte »Oxy-cellulose« betrachtet haben will.

Die Hydrocellulosen sind nun, wie allgemein angenommen wird, und wie Tollens auch zugiebt <sup>2)</sup>, »die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose«, während die Oxycellulosen aus der Cellulose durch Einwirkung von Schwefelsäure mit Braunstein, von Salzsäure mit Kaliumchlorat u. s. w. entstehen.

Es ist nun von vornherein nicht einzusehen, warum die Säuren für sich allein auf die Cellulose hydrolysirend wirken, in Gegenwart von Oxydationsmitteln, aber ihre hydrolysirende Kraft vollständig verlieren und nun bloß oxydirend wirken sollten.

Den Bildungsvorgang der Oxycellulose sucht Tollens in seiner letzten Publication so zu erklären, dass die Oxycellulose, die bisher hergestellt worden ist, noch Cellulose enthält, »diese Cellulose steht »wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. »in durch Sauerstoff vermittelnder Verkettung mit den eigentlichen »Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.«

Nach dieser Anschauung muss also bei der Bildung der Oxy-cellulose ein Condensationsvorgang stattfinden, und die entstandene Oxycellulose müsste mindestens das doppelte Molekulargewicht der Ausgangscellulose haben.

Es wäre demnach zu erwarten, dass die im Molekül grösseren »Oxycellulosen« gegen hydrolysirende Mittel, wie z. B. Säuren mindestens so widerstandsfähig sei sollten, als die ursprüngliche Cellulose; aber in Wirklichkeit lassen sich die »Oxycellulosen« viel leichter hydrolysiren als die Cellulose. So erhielt erst vor einigen Wochen Nastu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2493 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1436 [1901].

koff<sup>1)</sup> eine »Oxycellulose«, die durch Einwirkung von ganz verdünnter (5-procentig) Schwefelsäure zu einer sogar schon in Wasser löslichen »Oxycellulose« abgebaut wird.

Im auffallenden Gegensatze zu seiner ersten obigen Erklärung über die Bildungsweise der Oxycellulose führt Tollens am Schlusse derselben Abhandlung im gesperrten Druck an »ob bei der Bildung der Oxycellulose neben der Oxydation auch Hydrolyse eintritt, ist eine weitere Frage«.

Man sieht ohne Weiteres den Widerspruch gegenüber der ersten Definition von Tollens über die Bildung der Oxycellulosen mit dem letzteren Salze; nach der ersten Erklärung soll hierbei ein Condensationsvorgang stattfinden, nach der zweiten hingegen wird eine Hydrolyse in Betracht gezogen. Mit dieser letzteren Erklärung tritt aber Tollens gerade den Anschauungen bei, die wir über die Oxycellulose seiner Zeit entwickelt haben, und es ist dann nicht recht ersichtlich, in welchen Punkten er eigentlich unserer Anschauung widerspricht.

Wir nehmen an, dass durch Oxydationsmittel eine blosse Sauerstoffanlagerung an das Cellulosemolekül *ohne* vorhergehende Aufspaltung des ätherartigen Sauerstoffatoms der Cellulose nicht stattfinden kann. Das Cellulosemolekül ist nämlich dagegen recht widerstandsfähig; und um eine Einwirkung auf dasselbe zu erzielen, bedarf es so starker Reaktionsmittel, dass dadurch zugleich an der Bindungsstelle der obigen Sauerstoffatome eine Aufspaltung eintritt. Ausführlich haben wir unsere diesbezüglichen Anschauungen in der früheren Arbeit erwähnt.

Der Name »Oxycellulose« aber, welcher der Anschauung Rechnung trägt, dass Sauerstoff einfach an die Cellulose herantritt, wäre daher aufzugeben, und es erscheint uns folgende Eintheilung für die Cellulose natürlicher und erschöpfender zu sein als diejenige, die Tollens in seiner Arbeit, S. 1436, aufstellt:

A. Cellulosen.

B. Hydratisirte Cellulosen (Hydrocellulosen).

a) reducirend (Hydralcellulose),

b) reducirend und mit Carboxylgruppen,

c) mit Carboxylgruppen (Acidcellulose) und nicht reducirend.

d) nicht reducirend und Carboxylgruppen (Lactonbildung).

In diese Eintheilung wird man alle Cellulose-Derivate einreihen können, und auch die Hydralcellulose, von der wir zweifellos nachgewiesen haben, dass sie reducirende Gruppen besitzt, ohne gleichzeitig eine Carboxylgruppe zu haben, findet hier ihren naturgemässen Platz, während nach der Tollens'schen Eintheilung (siehe dort) Cellu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 719, [1901].

losen mit reducirenden Gruppen ohne gleichzeitige Gegenwart von Carboxylgruppen ausgeschlossen sind. Bei unserer Hydralcellulose, die aus der Cellulose durch Einwirkung eines so schwachen Reagens, wie es ein z. B. 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd ist, entsteht, findet eben nur eine Hydrolyse ohne gleichzeitige Oxydation statt.

Schliesslich giebt Tollens eine Reihe von Analysenresultaten aus unserer ersten Mittheilung an, auf Grund derer wir entschieden haben sollten, dass die Hydralcellulose durch Wasserzutritt und nicht durch Sauerstoffanlagerung entstanden sein könnte; kurz er behauptet, dass wir zwischen den Formeln  $C_{36}H_{62}O_{31}$  und  $C_{36}H_{60}O_{31}$ , den Entscheid durch die Analyse hätten erbringen wollen. Das ist aber eine irrthümliche Auffassung der Thatsachen, wie uns scheinen will. Wir haben in unserer Arbeit<sup>1)</sup> wiederholt und besonders hervorgehoben, dass »die Analysen nicht die massgebende Entscheidung bringen«, wir haben ferner besonders auf die unter sich nahe stimmenden Zahlen unserer Hydralcellulose mit der Tollens'schen Oxycellulose hingewiesen<sup>2)</sup>.

Der von Tollens hervorgehobene Punkt betreffs der analytischen Daten ist von uns also weder übersehen noch falsch gedeutet worden. Die Gründe vielmehr, die uns seinerzeit veranlassten, die Bildung der Hydralcellulose als einen hydrolytischen Vorgang anzunehmen, sind in unserer ersten Mittheilung ausführlich angegeben; und wir wollen hier nur noch hinzufügen, dass jetzt auch Vignon bei der Nitrirung der Cellulose eine vorgängige Hydrolyse dabei nach unserer Anschauung annimmt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule. Berlin.

### 371. R. Wolffenstein und F. Groll: Ueber jodwasserstoffsäures Hydroxylamin.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Gelegentlich der Untersuchung alkylirter Hydroxylamine interessirte und die Darstellung des normalen jodwasserstoffsäuren Hydroxylamins.

Ein basisch jodwasserstoffsäures Hydroxylaminsalz  $(NH_3O)_3HJ$  wird in der Literatur von Piloty und Ruff<sup>3)</sup> und von Dunstan und Goulding<sup>4)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2497 [1899] 6. Zeile von oben.

<sup>2)</sup> Bumcke, Inaug.-Dissert.: »Ueber Cellulose« [1901], 38, dritte Zeile v. o.

<sup>3)</sup> Piloty und Ruff, diese Berichte 30, 1656 [1897].

<sup>4)</sup> Dunstan und Goulding, Journ. of the Chem. Soc., 1896, 839.