

1847. Arnold, C. Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Hamburg und Leipzig 1906.
1848. The United Coke and Gas-Company. A short treatise on the destructive distillation of bituminous Coal. New York 1906.
1849. Margosches, B. M. Die Viscose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Leipzig 1906.
1850. Landesen, G. Untersuchungen über die Wärmeausdehnung wässriger Lösungen. (In russischer Sprache.) Dorpat 1904.
1851. Fischer, E. Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (1899—1906). Berlin 1906.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mittheilungen.

301. Adolph Ernest: Beitrag zur Kenntniss einiger Cellulosen.

[Vorgelegt der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften in Prag.]

(Eingegangen am 14. Mai 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Votoček habe ich einige Cellulosen untersucht, um die Art der Zuckerarten zu bestimmen, welche die Componenten der Cellulose sind und durch hydrolytische Spaltung derselben erhalten werden. Vorerst wurden die Cellulose der Zuckerrübe, deren Untersuchung schon E. Votoček eingeleitet hatte, sodann jene aus Ramie studirt.

Die Hydrolyse beider vorher gereinigten Cellulosen habe ich unter möglichst gleichen Verhältnissen ausgeführt, um zu erkennen, wie sich dieselben dabei verhalten würden.

Hr. E. Votoček hat bei seiner Untersuchung aus der Cellulose der Zuckerrübe ein Osazon isolirt, welches dem Galactosazon ähnlich war, doch reichte die Menge des gewonnenen Syrups nicht zur vollkommenen Identificirung der Zuckerart hin.

Die Ursache dafür, dass eine verhältnissmässig geringe Menge an Syrup gewonnen wurde, scheint darin zu liegen, dass bei einer Temperatur von 95—97°, welche bei unserem Versuche erzielt wurde, die Hydrolyse nur unvollständig verlief. Aus diesem Grunde wurde eine grössere Menge von Rübenschnitzeln auf Cellulose verarbeitet, nur mit

dem Unterschiede, dass statt Strontianhydrat, wie in dem Vorversuche, Barythydrat in Anwendung gebracht wurde.

Die quantitativen Verhältnisse wollen wir in diesem Falle weniger in Berücksichtigung ziehen, da es sich in dieser Arbeit hauptsächlich um eine qualitative Untersuchung handelte.

Gewinnung der Cellulose aus den Rübenschnitzeln.

Aus 6.8 kg getrockneten Schnitzeln wurden durch abwechselndes Auskochen mit concentrirter Barytlösung und 4-proc. Salzsäure 3.4 kg Cellulose gewonnen.

Hydrolyse.

1 kg der Cellulose wurde in dem Sulfonirungsgemische von Cross-Bevan (250 g concentrirte Schwefelsäure, 84 g Wasser auf je 100 g Cellulose) gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Hydrolyse in 4-proc. Schwefelsäure bei 95—97° ausgeführt.

Sodann wurde die Säure in der Hitze mit $\text{Sr}(\text{OH})_2$ abgestumpft und der geringe Ueberschuss des Letzteren durch Kohlendioxyd gefällt. Auf diese Weise wurde etwa 1 hl neutraler Zuckerlösung gewonnen. Diese wurde auf dem Wasserbade eingedampft, filtrirt und dann zur Syrupdicke im Vacuum eingeengt. Mittels Alkohol wurden dann die Dextrine abgeschieden und die alkoholische Zuckerlösung zum Syrup eingedampft. Dieser zeigte bei Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr und war dementsprechend frei von Dextrin. Auf diese Weise wurden ca. 41 g Syrup, dessen Volumen etwa 28 ccm betrug, gewonnen, wovon 9 g in einem Bechergläschen bei Seite gestellt wurden.

Bestimmung des Drehungsvermögens und der Trockensubstanz des Syrups.

Es wurden 5 g Syrup in Wasser gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und hierauf in einer 10 cm langen Polarisationsröhre das Drehungsvermögen bestimmt. Dasselbe war

$$\alpha + = + 4.0^\circ$$

Im Reste der Lösung wurde dann nach der Methode von Allihn-Soxhlet die reducirende Trockensubstanz bestimmt; es wurden gefunden 2.768 g in 5 g Syrup, woraus sich das specifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = 49.7^\circ$$

ergab.

Die Probe auf Galactose hatte ein negatives Resultat, ebenso gelang es nicht, Krystalle eines Methylphenylhydrazons zu erhalten. Die Prüfung auf Fructose wurde nach Tollens gleichfalls mit negativem Erfolge ausgeführt.

Das Osazon.

Aus 3.61 g Syrup (2 g Zucker) wurden 1.52 g feinkörnigen, rothgelben Osazons gewonnen. Durch Digeriren mit Aceton in der Kälte ging ein geringer Antheil in Lösung über.

Das trockne Osazon, das in Aceton unlöslich war, wog 1.25 g und war von lichtgelber Farbe. Aus der Acetonlösung, die im Vacuum abgedampft wurde, schied sich eine schmierige Masse ab. Das in Aceton unlösliche Osazon wies, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 207° auf, also denselben, wie Glucosazon.

Diphenylhydrazon.

1.68 g Syrup (1 g Zucker) wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Diphenylhydrazin gemischt. Nach Ablauf von 4 Stunden krystallisirte das Diphenylhydrazon in schönen, rothgelben Aggregaten aus.

Die Mutterlauge wurde sodann abgegossen und das Hydrazon auf einem porösen Teller abgesaugt. Es bildete schwach gelbe, seiden-glänzende Krystallnadeln und wies nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 159—160° auf. Der in Wasser scheinbar unlösliche Antheil war mit der hier angeführten Fraction identisch.

Sowohl das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 49.7^\circ$, als auch das Osazon und Diphenylhydrazon weisen auf Glucose hin, die anscheinend die einzige Componente der Rübenscellulose ist. Dem würde nur der geringe schmierige Rest an Osazon, der mit Aceton in Lösung gegangen war, widersprechen.

Beim Controllversuch, der mit 400 g trockner Rübenschnitzel ausgeführt wurde, erhielt ich 70 g trockner Cellulose und aus dieser 3.5 g Syrup.

Die Hydrolyse wurde bei 104—105° ausgeführt. Ferner wurde an rohem Osazon 1.53 g gewonnen, wovon durch Digestion mit Aceton 0.2 g in Lösung übergingen. Die eingedampfte Acetonlösung konnte auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Das Osazon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde, war lichtgelb und wies den Schmp. 206° auf.

Bestimmung des Drehungsvermögens des Zuckers.

Die beiseite gestellten 9 g Syrup krystallisirten im Laufe von 3 Monaten aus. Die Zuckerkrystalle wurden mit Alkohol gereinigt und wegen getrocknet 4 g. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 141°.

2 g des krystallisirten Zuckers wurden in Wasser gelöst, auf 10 ccm aufgefüllt und in einer 20 cm langen Röhre polarisirt; $\alpha = 6.2^\circ$. Das spec. Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = 53.3^\circ$, was sehr gut mit jenem von Glucose übereinstimmt.

Die Cellulose aus Ramie.

Die aus Ramie in ähnlicher Weise gewonnene Cellulose wurde der Hydrolyse unterworfen. Aus 100 g derselben resultirten 14 g Syrup.

Drehungsvermögen des Syrops.

4 g Syrup wurden auf 100 ccm verdünnt, die Lösung filtrirt und polarisirt. In einem 20 cm langen Röhrchen wurde der Drehungswinkel $\alpha = 6.9^\circ$ gefunden. 50 ccm der Lösung wurden sodann auf 250 ccm verdünnt und in 25 ccm die reducirende Trockensubstanz bestimmt.

Nach der Methode von Allihn-Soxhlet wurden 0.2778 g CuO oder 114.3 mg Glucose gefunden; es enthielten also 100 ccm der ursprünglichen Lösung 2.286 g reducirende Trockensubstanz, woraus sich $[\alpha]_D = 51.9^\circ$ ergibt.

Osazon.

Aus 3.5 g Syrup wurde ein rothgelbes Osazon, das in Aceton unlöslich war, erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die nunmehr lichtgelben Nadeln bei 206° . Die Acetonlösung enthielt kein Osazon.

Zucker.

Der im Kolben zurückgebliebene Syrup (etwa 9 g) krystallisirte schon den 4. Tag nach dem Eindampfen, und der erhaltene Zucker wurde sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden 2.5 g Krystalle gewonnen, wobei ein Schmelzpunkt von 141° zu constatiren war.

Das Drehungsvermögen des Zuckers wurde folgendermaassen bestimmt:

2.5 g wurden in 100 ccm gelöst und in einem 20 cm langen Röhrchen polarisirt. Der Drehungswinkel betrug $\alpha = 7.4^\circ$, woraus sich das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 50.9^\circ$ ergibt. Der Syrup enthält demgemäss nur Glucose.

Résumé.

Sowohl die Cellulose der Zuckerrübe als auch jene der Ramie gehören zu den sogenannten Dextrocellulosen.

Doch lässt sich bei der Hydrolyse ein sichtlicher Unterschied bemerken, der darin besteht, dass die Rübenscellulose bedeutend mehr humificirt wird, als die fast reine Cellulose aus Ramie. Aehnlich verhält es sich auch bei der Verarbeitung der beiden Rohstoffe (der Rübenschnitzel und der Ramie) auf Cellulose mit den Pektinstoffen.

Zum Gegenstande der neuen Untersuchung wählte ich die Cellulose aus der Kartoffel.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, dem Hrn. Prof. K. Preis, durch dessen Unterstützung mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, sowie dem Hrn. Prof. E. Votoček für zahlreiche diesbezügliche Rathschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.

302. A. Wohl: Ueber Herabsetzung der Reactionstemperatur bei der Umsetzung organischer Chlorverbindungen.

[Mittheil. aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 17. Mai 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Im allgemeinen sind organische Chloride bequemer und billiger zugänglich, als die entsprechenden Brom- bzw. Jod-Derivate, aber sie sind wegen der grösseren Haftintensität des Chlors sehr viel weniger geeignet zu doppelten Umsetzungen. Besonders störend macht sich das geltend, wenn nicht nur das Chlor schwer beweglich ist, sondern auch die Alkaliverbindung, mit der die Umsetzung erfolgen soll, träge reagirt und bei den so erfordernten Temperaturen das gewünschte Product oder einer der Componenten leicht zersetzlich ist. Das ist häufig der Fall bei Ueberführung von Chloriden in Cyanide, Malonesterderivate, Amine u. a. m. So habe ich vor kurzem für die Darstellung von γ -Cyanbutyracetal aus β -Chlorpropionacetal und Cyannatrium eine Vorschrift gegeben, nach der zweitägiges Erhitzen unter Druck im Schüttelapparate auf ca. 120° erfordert war und wegen der Zersetzlichkeit der Cyansalzlösungen bei dieser Temperatur das Cyannatrium fest verwendet wurde.

An diesem Beispiel hat sich ergeben, dass man bei wesentlich niedrigerer Reactionstemperatur bzw. kürzerer Reaktionsdauer arbeiten kann, wenn man der Reaktionsmasse ein Alkalijodid zugiebt. Diese Erfahrung dürfte sich wohl auch in einzelnen anderen Fällen nützlich erweisen, vorausgesetzt, dass die Umsetzung mit Alkalijodid dabei ebenfalls schneller erfolgt, als die Umsetzung mit dem Salz, dessen Anion an die Stelle des Chlors treten soll. In dem oben erwähnten Fall verläuft der Vorgang nach der Gleichung:

