

**555. R. Willstätter und Tokuhei Kametaka:  
Notiz über Cyclononanon.**

(Eingegangen am 8. August 1907.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift berichtet N. Zelinsky<sup>1)</sup> über die Bildung von Cyclononanon aus sebacinsäurem Calcium. Wir haben uns mit der nämlichen Reaktion beschäftigt, und unsere Resultate stimmen mit den Angaben von Zelinsky in der Hauptsache so vollständig überein, daß sich ihre Veröffentlichung erübrigt.

Nur auf eine wesentliche Lücke in unserer Kenntnis von dem Ringketon soll aufmerksam gemacht werden. Enthält es den Ring von neun Kohlenstoffatomen, so sollte es sich leicht zu Azelainsäure oxydieren lassen. Zelinsky erwähnt die Oxydation nicht; wir haben sie auszuführen versucht, aber das Resultat war nicht glatt. Das dafür angewandte Cyclononanon war analysenrein (Fraktion vom Sdp. 96° unter 18 mm Druck, mittels des Semicarbazons gereinigt: Gef. C 77.33, H 11.85, statt ber. C 77.08, H 11.50); bei der Oxydation, z. B. mit Salpetersäure, entstand nur sehr wenig von einer kristallisierenden Säure, deren Schmelzpunkt bei 99° lag und sich auch bei der Reinigung mittels des Magnesiumsalzes nicht änderte. Falls also das Keton den Ring von neun Kohlenstoffatomen enthält, so ist es noch unrein. In der Tat entstand bei der Destillation des Calciumsalzes aus Kahlbaumscher Sebacinsäure auch viel Azelaon.

Mit Rücksicht auf Zelinskys Untersuchung haben wir die begonnenen Versuche abgebrochen.

**556. W. Vieweg: Einwirkung kalter Natronlaugen auf Cellulose.**

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

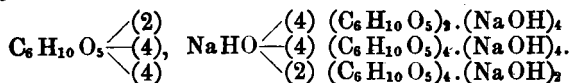
(Eingeg. am 15. August 1907; vorgetr. in der Sitz. am 22. Juli vom Verfasser.)

Obwohl die Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose in der Technik als »Mercerisation von Baumwolle« große Bedeutung erlangt hat, sind die Ansichten über das Wesen des Vorganges noch geteilt.

Abgesehen davon, daß es noch Anhänger der Auffassung gibt, dieser Vorgang sei ein rein physikalischer, stimmen auch diejenigen, die einen chemischen Prozeß darin erblicken, insofern nicht überein, als sie verschiedene Formeln für die entstandene Natron-Cellulose-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3277 [1907].

Verbindung aufstellen. Die Zahlen, welche das Verhältnis der beiden Stoffe angeben, wechseln also so, wie die folgenden Formeln zeigen:



Nachdem ich in Gemeinschaft mit H. Wichelhaus<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, daß die aus der Natronverbindung erhaltene »mercerisierte« Cellulose in chemischer Beziehung ein anderes Verhalten zeigt wie die natürliche, will ich weiter versuchen, darzutun, daß die Verschiedenheit der Verhältnisse in der Natron-Cellulose-Verbindung durch die wechselnde Stärke der Natronlauge bedingt wird.

Die Versuche, welche für diese Auffassung der Sache sprechen, wurden bei Zimmertemperatur so ausgeführt, daß Cellulose (in Form von Verbandwatte) in Natronlaugen von verschiedener Stärke eingetragen wurde. Die jedesmalige Abnahme des Natrongehaltes der Laugen wurden genau bestimmt und auf Cellulose berechnet.

Tabelle I.  
Aufnahme von Natron durch Cellulose aus Laugen  
verschiedener Konzentration.

Laugen-Konzentration. (100 ccm enthalten Gramme NaOH)	Gramme NaOH in 100 g Cellulose
0.4	0.4
2.0	0.9
4.0	2.7
8.0	4.4
12.0	8.4
16.0	12.6
20.0	13.0
24.0	13.0
28.0	15.4
33.0	20.4
35.0	22.6
40.0	22.5

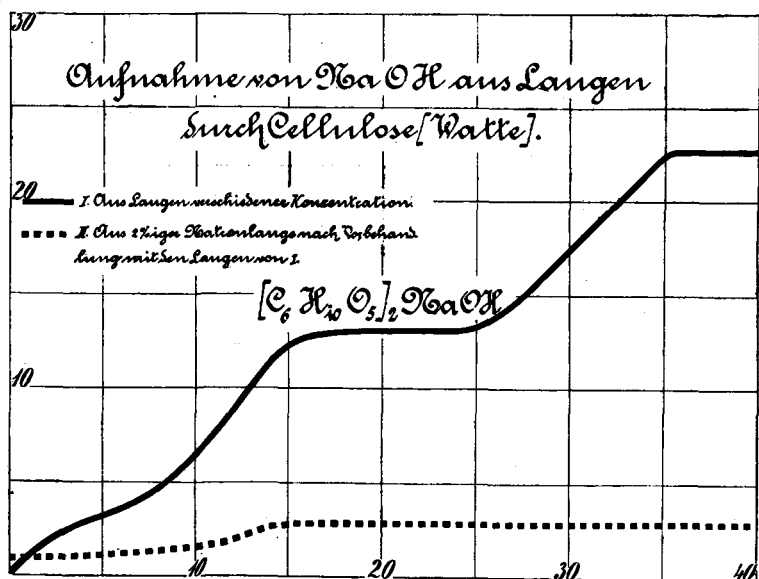
Die Werte wurden gefunden, indem man in ein Pulverglas von 500 ccm Fassungsraum je 200 ccm der betreffenden Lauge gab, eine Stunde lang mit der Maschine schütteln ließ, dann 50 ccm herauspipettierte und so titrierte, daß man zu den 50 ccm Lauge 50 ccm einer ca. äquimolekularen Schwefelsäure hinzufügte und mit  $\frac{1}{2}$ -n. Säure oder Lauge unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein neutralisierte.

Durch Einstellen der Lauge erst im Pulverglas und nicht etwa vorher im Aufbewahrungsgefäß vermied man die Fehler, die durch

<sup>1)</sup> Wichelhaus und Vieweg, diese Berichte **40**, 441 [1907].

Einwirkung von Lauge auf das Glas eintreten können. Zu den 150 ccm Lauge, die sich nun noch im Pulverglas befanden, brachte man 3.0 g bei 90° getrockneter Watte, schüttelte eine Stunde mit der Maschine, ließ zwei Stunden stehen, nahm dann, wie vorhin 50 ccm der über Watte stehenden Lauge heraus und titrierte. Bei den Laugenkonzentrationen von 16—24 % konnte man nur so arbeiten, daß über die Pipette eine einseitig geschlossene Röhre aus Kupferdrahtnetz geschoben wurde. Aus dem Titerunterschied der Laugen in Kubikzentimetern vor und nach dem Watzusatz ergibt sich durch Multiplikation mit 2 der Prozentgehalt der Cellulose an Natron.

Um ein übersichtlicheres Bild zu geben, in welcher Weise Natron von der Cellulose mit steigender Laugenkonzentration aufgenommen wird, habe ich die Resultate der Tabelle I graphisch durch eine Kurve wiedergegeben.



Die Abszissen geben die Konzentration der verschiedenen Laugen — es wurden Laugen von 1/2—40 % verwendet —, die Ordinaten die Menge an Natronlauge, welche von 100 g Cellulose aufgenommen wurde.

Der erste Knickpunkt der Kurve tritt bei 16-prozentiger Natronlauge ein. Hier hat die Cellulose etwa 13 % Natronlauge aufgenommen. Man kann die Laugenkonzentration bis zu 24 % steigern, ohne daß mehr Natron von der Watte aufgenommen wurde. 13 % Natron in der Cellulose aber entsprechen etwa der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ ,

und in der Tat hat Gladstone<sup>1)</sup> diese Verbindung dadurch isolieren können, daß er mercerisierte Baumwolle, die in Natronlauge getaucht war mit Alkohol auswusch.

Bei weiterer Steigerung der Konzentration der Natronlauge über 24 % wird wiederum mehr Natron aufgenommen, bis ein neuer Knick bei ca. 40-prozentiger Lauge eintritt; damit nähert sich die Natroncellulose der Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2(NaOH)_2$ .

Aus den beiden Podesten der Kurventreppe geht mit Sicherheit hervor, daß es sich hier um eine chemische Reaktion handelt; denn eine Adsorption oder eine Verteilung von Natronlauge zwischen Wasser und Cellulose würde nicht gerade bei molekularen Gewichtsverhältnissen ausruhen<sup>2)</sup>.

Durch Wasser werden die Natron-Cellulose-Verbindungen völlig zerlegt, indem Natronlauge regeneriert und ein Produkt gewonnen wird, welches sich von der ursprünglichen Cellulose dadurch unterscheidet, daß es ein größeres Aufnahmevermögen für Natron zeigt. Die der schwarzen Kurve entsprechenden Natronverbindungen wurden mit heißem Wasser, mit Essigsäure und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und getrocknet. Nun brachte man sie einzeln in ein Pulverglas zu 100 ccm 2-prozentiger Natronlauge, die man vorher genau eingestellt hatte. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln wurden 50 ccm herausgenommen und wie oben titriert. Der Titerrückgang gab den von der Cellulose aufgenommenen Anteil an Natron. Folgende Werte wurden gewonnen:

Tabelle II.

Natronaufnahme von mit Lauge vorbehandelten Watten  
aus 2-prozentiger Lauge.

Cellulose, nicht vorbehandelt . . . . .	1.0 % NaOH.
» vorbehandelt mit Lauge von 4 % nimmt aus 2-proz. Lauge	1.0 » »
» » » » » 8 » » » »	1.4 » »
» » » » » 12 » » » »	1.8 » »
» » » » » 16 » » » »	2.8 » »
» » » » » 20 » » » »	2.8 » »
» » » » » 24 » » » »	2.8 » »
» » » » » 28 » » » »	2.9 » »
» » » » » 32 » » » »	2.9 » »
» » » » » 50 » » » »	2.9 » »

Auch diese Werte wurden der Übersichtlichkeit halber graphisch dargestellt (vergl. Kurve 2 in Fig. 1). Die Ordinaten geben die von

<sup>1)</sup> Gladstone, Journ. Chem. Soc. 5, 17 ff. [1852].

<sup>2)</sup> Man muß annehmen, daß sich hier analog den Alkoholaten ein Cellulosat bildet der Formel  $(C_{12}H_{19}O_{10})Na$ .

der Cellulose aufgenommene Menge an Natronlauge; die Abszissen geben über die Konzentration der Lauge Auskunft, mit der die Watte vorbehandelt wurde. Unter »Vorbehandlung« verstehe ich die Behandlung der Watten mit verschiedenen konzentrierten Natronlauge und nachheriges Auswaschen und Trocknen — einen Vorgang, den die Technik mit »Mercerisation« bezeichnet.

Aus der Kurve geht hervor, daß die Fähigkeit der Cellulose, Natron aufzunehmen, um so größer wird, je stärker die Lauge mit der Cellulose vorbehandelt (mercerisiert) war. Vorbehandlungen mit einer Lauge aber, die stärker als 16-prozentig ist, kann dieses Vermögen der Cellulose nicht mehr steigern. Aus der Bestimmung dieses aufgenommenen Natrons kann man aber schließen, welche Vorbehandlung die Watte durchgemacht hatte. Z. B. muß eine Watte, die 1.8 % Natron aus 2-prozentiger Lauge aufnimmt, mit 12-prozentiger Lauge vorbehandelt gewesen sein (cf. Tabelle II).

Damit kann also festgestellt werden, bis zu welchem Grade die Cellulose ihr Natron-Aufnahmevermögen verändert, oder technisch ausgedrückt, bis zu welchem Grade die Mercerisation vorgeschritten ist. Ich schlage vor, diesen Grad »Mercerisationsgrad« zu nennen. Er schwankt bei Baumwolle zwischen 1—3 %. Es gibt aber auch Cellulosen mit noch höherem Mercerisationsgrad, und es lassen sich für alle Cellulosen die Mercerisationsgrade bestimmen.

Tabelle III.  
Mercerisationsgrad.

Reine Baumwolle . . . . .	1.0 %.
Sulfit-Zellstoff . . . . .	1.2 »
Baumwolle; Togo . . . . .	1.4 »
Nitrier-Baumwolle A . . . . .	1.4 »
» » B . . . . .	1.5 »
Egyptische Baumwolle . . . . .	1.6 »
Natron-Zellstoff . . . . .	1.6 »
Filtrierpapier . . . . .	1.6 »
Sulfat-Zellstoff . . . . .	1.7 »
Kupferoxydamoniak-Cellulose (Glanzst.) . . . . .	4.0 »
Xanthogenat-Zellstoff (Viscose) . . . . .	4.5 »

Dieser Mercerisationsgrad hat für die verschiedenen Cellulosearten einen ganz konstanten Wert, so daß er als analytisches Hilfsmittel dienen kann.

Noch schärfer als durch Titration läßt sich der Mercerisationsgrad mit Hilfe der Schotten-Baumannschen Reaktion bestimmen. Im Laboratorium der HHrn. Cross und Bevan in London benzoilylierte ich vor einigen Jahren Watte, indem bei gleichbleibenden Mengen von

Cellulose, Natronlauge und Benzoylchlorid die Konzentration der Natronlauge variierte. Mit steigendem Gehalt der Lauge wurden auch die Benzoessäurewerte größer. Vergleich ich nun diese Werte mit den Mengen der aus der entsprechenden Natronlauge aufgenommenen Menge Natron, so ergab es sich überraschender Weise, daß nicht etwa, wie erwartet, auf ein Molekül Natron 1 Molekül Benzoylchlorid entfiel, sondern zwei.

Tabelle IV.  
Benzoylierung der Cellulose.

	Aufnahme von NaOH (Mol.-Gew. 40)	von Benzoessäure (Mol.-Gew. 122)	Mol.-Gew.- Verhältnis 1 zu 3
in 4-proz. Lauge	2.7 %	16	1:6
» 8 » »	4.1 »	24	1:6
» 12 » »	8.4 »	50	1:6
» 16 » »	13.0 »	78	1:6

Die Vorstellung, daß die Reaktion der Benzoylierung wie folgt verläuft:



trifft nicht zu. Auch kann hier der Zusatz von Natron nicht nur den Sinn haben, die bei der Reaktion freiwerdende Säure zu neutralisieren. Natronlauge muß in den Chemismus der Reaktion wesentlich eingreifen.

Da nun die Cellulose drei Hydroxylgruppen enthält, liegt die Auffassung nahe, daß die eine derselben — nämlich die durch Natrium substituierte — der Benzoylierung entgeht, während die beiden andern ihr unterliegen.

Beim Rohrzucker können auch nur 6 OH-Gruppen benzoyliert werden statt der erwarteten 8<sup>1)</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß auch hier bei der Benzoylierung das Saccharat die gleiche Rolle spielt, wie das Cellulosat, freilich läßt sich das Saccharat wegen seiner Löslichkeit nicht isolieren, was die direkte Beweisführung unmöglich macht.

Zur Bestimmung der von Cellulose aufgenommenen Mengen Natron läßt sich das Benzoat insofern verwenden, als man aus seinem Benzoessäureanteil durch Division des Wertes mit 6 den Gehalt an Natron bei der betreffenden Natronverbindung berechnen kann (vergl. Tabelle IV). Diese indirekte Bestimmung des Natrons ist demnach sechsmal genauer, wenn auch umständlicher. Auch läßt eine Laugenkonzentration über 16 % quantitative Bestimmungen nicht

<sup>1)</sup> Skraup, Monatsh. für Chem. 4, 389 [1889].

mehr zu, weil die Zähigkeit der reagierenden Massen zu groß ist. Die Feststellung der Benzoesäurewerte geschieht entweder durch die Ausbeutebestimmung oder durch Verseifung mit alkoholischem Kali, wobei Werte erzielt werden, die vollständig miteinander übereinstimmen.

Da die Behandlung mit Natron den Mercerisationsgrad der Cellulose erhöht, wird man zu folgender Erklärung des ganzen Vorganges geführt: Man gibt der Cellulose die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , um zum Ausdruck zu bringen, daß sie eine Polyose ist. Da Skraup aus der Cellulose die Biose  $(C_{12}H_{20}O_{10})$  isolierte, und mit Rücksicht auf das schon von Gladstone gewonnene und hier näher studierte Natriumcellulosat  $(C_{12}H_{19}O_{10})Na$  scheint es den Tatsachen angemessen, von einer Polyose der Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$  zu sprechen.

Wegen der Natron-Aufnahme hat die Cellulose einen sauren Charakter. Sie wird der Polykieselsäure vergleichbar. Wie deren Natriumsalze weniger Natrium enthalten, als das normale  $Na_2SiO_3$ , ebenso muß auch die Aufnahmefähigkeit der Cellulosen für Natrium verschieden sein, je nachdem das Molekül größer oder kleiner ist. Nimmt man nun an, daß das Molekül Cellulose durch die Mercerisation verkleinert wird, so erklären sich daraus auch die Verschiedenheiten des Mercerisationsgrades: Der Mercerisationsgrad der normalen Watte ist 1,0, der der höchstmercerisierten 2,8; folglich verhalten sich die Molekulargrößen etwa wie 3:1. Die Moleküle von Baumwolle und Glanzstoff stehen im Verhältnis 4:1. Der Vergleich der Cellulose mit Polykieselsäure ist auch in anderer Beziehung zutreffend; denn diese geht durch Aufnahme von Wasser in einfache Kieselsäure über; ebenso enthält die mercerisierte Baumwolle mehr chemisch gebundenes Wasser als die ursprüngliche Watte. Man bezeichnet sie deshalb auch als Hydrat-cellulose.

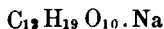
Das Cellulosemolekül wird also durch die sauren Hydroxylgruppen zusammengehalten, und diese werden durch Alkalien aufgespalten.

Die anderen Verschraubungen der Cellulose sind die Aldehydgruppen, die durch Säure gelöst werden, wobei ein Abbau bis zur Dextrose eintritt.

Die Folgerung, daß sich das Molekulargewicht der Cellulose beim Abbau durch Natronlauge verkleinern muß, läßt sich auch aus der Kurve I ableiten. Der erste Teil verläuft in gebogener Linie; handelte es sich um eine Verteilung von Natron zwischen Cellulose und Wasser, so müßte die Kurve in eine gerade Linie übergehen. Um Absorption bei der ebenfalls krummen Verlaufs-Kurve kann es sich auch nicht handeln, da die chemische Natur der Reaktion nachgewiesen wurde. Diese muß also in einer Veränderung der Molekulargröße der Cellulose bestehen.

Lauge, die stärker ist als 16-prozentig, hört auf, das Molekulargewicht der Cellulose abzubauen. Jetzt nehmen auch die Kurven den

Verlauf einer geraden Linie an, was beweist, daß es sich nun nicht mehr um eine chemische Verbindung, sondern nur noch um Verteilung von Natron zwischen Wasser und der Verbindung



handelt.

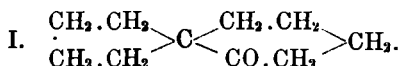
Im Endstadium der Kurve scheint wiederum eine chemische Wirkung einzutreten, aber ohne daß die Molekulargröße angetastet wird. Es tritt nur ein zweites Molekül NaOH an die Verbindung heran, und zwar unter Bildung des Körpers  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Na}\cdot\text{NaOH}$ .

Deshalb glaube ich aussprechen zu dürfen, daß die Bestimmung des Mercerisationsgrades nicht nur gestattet, die Herkunft und die Vorbehandlung der Cellulose zu erkennen, sondern daß sie auch zahlenmäßig angibt, in welchem Verhältnis das ursprüngliche große Molekül der Cellulose verkleinert wird.

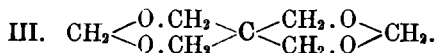
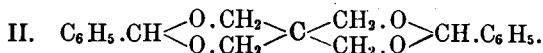
### 557. H. Fecht: Über Spirocyclane<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Bicyclische Verbindungen, deren beide Ringe nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben, sind kaum bekannt und gar nicht untersucht. In der Natur sind derartige Substanzen noch nicht aufgefunden worden, und von synthetischen Produkten wurde bis jetzt nur ein Körper als ein solches Spirocyclanderivat angesprochen<sup>2)</sup>: das aus dem Ketopentamethylen durch Reduktion und Umlagerung gewonnene 1.1-Tetramethylen-cyclohexanon (I.).



Der Körper ist zu schwer zugänglich, um sich zur weiteren Untersuchung zu eignen. Dazu kommt noch, abgesehen von einigen ganz unsicheren Formulierungen komplizierter Verbindungen, ein heterocyclischer Ring, das Dibenzal-<sup>3)</sup> (II.) und das Diformalderivat<sup>4)</sup> (III.) des Pentaerythrits. Beide Körper zeigen, vorausgesetzt, daß dem



<sup>1)</sup> Zur Nomenklatur vergl. v. Baeyer, diese Berichte **33**, 3771 [1900].

<sup>2)</sup> Meiser, diese Berichte **32**, 2054 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 21.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 28.