

erhalten. Gesamtausbeute 75%. — Das Tripeptid löst sich in Wasser ziemlich gut, schwerer in Alkohol und ist in Äther unlöslich. Zur Reinigung wurde es in Wasser gelöst, die Lösung stark eingeeengt und mit Alkohol und Äther gefällt. Das Produkt bräunte sich bei schnellem Erhitzen im Capillarröhrchen bei 215° (218.5° korr.), sinterte bei 222° (226° korr.) und zersetzte sich unter Schäumen bei 225—226° (229—230° korr.) Es zeigte deutliche Biuretreaktion.

Zur Analyse wurde es bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1615 g Subst.: 0.3298 g CO₂, 0.1327 g H₂O. — 0.1233 g Subst. verbrauchten 12.35 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (Kjeldahl).

C₁₄H₂₇N₃O₄. Ber. C 55.81, H 8.97, N 13.95.

Gef. » 55.69, » 9.19, » 14.02.

Zur optischen Bestimmung wurden 0.1482 g Substanz in Wasser zu 4.3013 g Gesamtgewicht gelöst; spez. Gew. 1.008; abgelesene Drehung im 1-dm-Rohr bei filtriertem Glühlicht: + 0.52°. Also

$$[\alpha]_D^{20} = + 14.97^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

142. Carl G. Schwalbe und W. Schulz: Der Abbau der Baumwoll-Cellulose.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 29. März 1910.)

Für eine vergleichende Charakteristik der wichtigsten Zellstoffarten, wie Baumwoll-Cellulose, Holz-Zellstoff, Leinen, Ramie usw., die wir begonnen haben, erwies es sich notwendig, auch die Abbaureaktion der Baumwoll-Cellulose mit starker Schwefelsäure erneut zu studieren. Die sehr mühsamen und umfangreichen, für diesen Zweck bei einem kolloiden Stoff, wie die Cellulose es ist, erforderlichen Experimentalarbeiten rechtfertigen wohl, daß wir die bisher gewonnenen Ergebnisse in einer vorläufigen Mitteilung zusammenfassen.

Von den Abbauprodukten der Baumwoll-Cellulose, soweit solche durch starke Schwefelsäure entstehen, sind verhältnismäßig eingehend studiert die Schwefelsäureester (Hönig und Schubert¹⁾, Stern²⁾, die Cellulose-Dextrine (Hönig und Schubert¹⁾ und die Bildung von Traubenzucker (Flehsig³⁾ u. a. m.); wenig bekannt sind

¹⁾ Hönig und Schubert, Monatshefte 6, 708 [1885]; 7, 455 [1886].

²⁾ Stern, Journ. Chem. Soc. 67, 75 [1895].

³⁾ Flehsig, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 524 [1882].

aber Pergament (Amyloid), Guignet¹⁾-Cellulose, Ekströms²⁾ Acid-cellulose. Wir haben versucht, diese Stoffe zu charakterisieren und einige zu Traubenzucker abzubauen.

Guignets lösliche Cellulose ist anscheinend nur durch ihren Entdecker studiert worden. Wir fanden Guignets Angaben über diese typisch kolloide Substanz³⁾ vollauf bestätigt. Sehr auffällig ist, daß dieser kolloide Stoff sich bei der Hydrolyse so außerordentlich resistent erweist. Er besitzt zwar ein verhältnismäßig starkes Reduktionsvermögen (Kupferzahl 10.7); kocht man ihn nun mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt nicht wie bei allen anderen, bisher untersuchten Cellulosen eine Zunahme des Reduktionsvermögens, sondern vielmehr eine Abnahme (Kupferzahl 7.2) auf. Offenbar neigt der Stoff sehr zu Reversionen, ein Punkt, auf den wir unten noch zurückkommen werden.

Guignets Cellulose ist bei 105° noch beständig, löst sich zu 70 % in 10prozentigem Alkali und färbt sich in völlig schwefelfreiem Zustande mit Jod-Jodkalium-Lösung nur bei Schwefelsäure-Zusatz an.

Guignet hat behauptet, daß seine kolloide Cellulose mit stärkerer Schwefelsäure in Pergament übergehe. Dies trifft nicht zu. Die aus »cellulose soluble« entstehende Substanz zeigt ein weit höheres Reduktionsvermögen als Pergament und ist im Gegensatz zu diesem wie Guignet-Cellulose äußerst schwer hydrolysierbar (die Kupferzahl steigt von 18.8 auf 20.5, beim Pergament dagegen von 7.11 auf 17.63). Wie das Pergament färbt es sich aber mit Jod-Jodkalium-Lösung schon ohne Schwefelsäure-Zusatz. Das eigentliche Pergament oder Amyloid sollte nach Flechsig die Blaufärbung mit Jod-Jodkalium-Lösung nur in Gegenwart von Schwefelsäure zeigen. Dies trifft, wie erwähnt, nicht zu. Im übrigen ist Pergament charakterisiert durch leichte Hydrolysierbarkeit (wie die schon gegebenen Zahlen erweisen) und relativ geringe Löslichkeit in 10-prozentiger Natronlauge (57.4 %).

Verschieden von echtem Pergament erwies sich Flechsigs Amyloid. Es gibt die Jod-Jodkalium-Reaktion nur bei Schwefelsäure-Zusatz; es hat eine etwas kleinere Hydrolysierfähigkeit als Pergament, ist aber im Gegensatz zu diesem fast völlig löslich in 10-prozentigem Alkali und zersetzt sich im Gegensatz zur Guignet-Cellulose und

¹⁾ Guignet, Compt. rend. 108, 1258 [1889].

²⁾ Ekström, D. R.-P. 193 112 Kl. 89i und D. R.-P. 207 354 Kl. 89i [1906].

³⁾ Guignets »Cellulose soluble« ist das einzige zurzeit bekannte wasserlösliche reversible Kolloid der Cellulose-Reihe. Wir beabsichtigen, seine Untersuchung unter kolloidchemischen Gesichtspunkten fortzusetzen.

Pergament bei 105°. Ekström hat unter dem Namen Acidcellulose ein hierher gehöriges Produkt in einer Patentschrift beschrieben. Wir konnten bei diesem Stoff eine sehr starke Hydrolysierfähigkeit (die Kupferzahl stieg von 11.2 auf 30.4) feststellen; er erwies sich nur bei 90° (wie Flechsigs Amyloid), nicht aber bei 105° beständig, nur in 10-prozentiger Natronlauge völlig löslich und färbte sich wie Pergament ohne Schwefelsäure-Zusatz mit Jod-Jodkalium-Lösung blau. Von Flechsigs Amyloid unterscheidet er sich also durch diese Reaktion wie durch die hohe Hydrolysierfähigkeit.

Wir haben nun sowohl Flechsigs Amyloid, wie Ekströms Acidcellulose andauernder Hydrolyse unter wechselnden Bedingungen unterworfen, um möglichst glatten Abbau zum Traubenzucker zu erreichen.

In der Literatur noch sehr verbreitet ist die Meinung, daß es schon Flechsig gelungen sei, Baumwoll-Cellulose quantitativ in Dextrose überzuführen. Aber Stern¹⁾ hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß Flechsig Traubenzucker als solchen anscheinend nur in sehr geringer Ausbeute (Stern meint 3 %) erhalten, im übrigen auf völlige Umwandlung der Cellulose in Zucker aus den hohen Reduktionswerten, die er feststellte, geschlossen hat²⁾.

Wir haben bei Nacharbeit der Flechsigschen Vorschrift sehr hohe Reduktionswerte nur dann erhalten, wenn wir Baumwoll-Cellulose mit Schwefelsäure von 69% längere Zeit (21 Stunden) stehen ließen. Aus Flechsigs Angaben ist leider nicht zu entnehmen, wieviel Zeit dieser Forscher brauchte, um die Baumwoll-Cellulose mit Schwefelsäure anzureiben, so daß genaue Einhaltung des sehr wesentlichen Zeitfaktors bei der Nacharbeit nicht möglich war. Unsere Arbeitsweise unterschied sich im übrigen von der Flechsigs lediglich durch die Bestimmungsmethode für das Reduktionsvermögen³⁾.

Wir neutralisierten nach beendeter Hydrolyse mit Natronlauge, fügten Fehling-Lösung hinzu und kochten $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluß. Flechsig neutralisierte mit Bariumcarbonat und bestimmte das Reduktionsvermögen des Filtrates nach Allihn, und, in der Annahme, daß dieses Reduktionsvermögen nur vom Traubenzucker herrühren könne, berechnete er die Kupferwerte als Traubenzucker.

¹⁾ Stern a. a. O.

²⁾ Hohe Reduktionswerte hat auch Stern erhalten, ohne den Zucker isolieren zu können.

³⁾ Diese von dem einen von uns (Schwalbe, diese Berichte 40, 1347 [1907]) ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens ist auch sehr geeignet zur Zuckerbestimmung. Wir erhielten bei Lösungen reinen Traubenzuckers sehr scharf stimmende Zahlen.

Da Alkalien zu Reversionen in der Zuckergruppe Anlaß geben, wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß durch Neutralisieren mit Alkali und Aufheizen der sehr schwach alkalischen Lösung Reversion eingetreten sein könnte. In der Tat haben wir bei Neutralisation mit Bariumcarbonat weit höhere Reduktionswerte erhalten. Über die Einzelheiten dieser Versuche wird später berichtet werden. Erwähnt sei nur noch, daß es uns bei längerem Stehenlassen der Schwefelsäure-Cellulose-Mischung, als es Flechsig vorschreibt, etwa 20% Zucker teilweise krystallisiert, teilweise als Osazon zu erhalten gelang.

Nach Ekström kann man mit seinem Verfahren 50—75% Traubenzucker aus Holz erlangen. Wir haben seine Angaben auf Baumwollcellulose übertragen und bei nachträglicher Erhitzung im Autoklaven tatsächlich einmal 44% Traubenzucker teils krystallisiert, teils als Osazon nachweisen können. Auffällig war bei diesen Versuchen nur, daß wir die höchste Zucker-Ausbeute in einem Experiment erhielten, dessen Reaktionsprodukt ein sehr kleines Reduktionsvermögen aufwies, während dieses bei dem tatsächlichen Zucker-Gehalt von 44% außerordentlich hoch hätte sein müssen. Auch hier zeigte sich wieder der Einfluß kleinster Alkalimengen. Wurde bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens Bariumcarbonat zur Neutralisation an Stelle von Alkali verwendet, so trat starke Steigerung des Reduktionswertes auf.

Immerhin schien es noch unerklärlich, warum bei dem hohen Zuckergehalt die Reduktionswerte hinter dem tatsächlichen Zuckergehalt zurückbleiben. In der Vermutung, daß Gegenwart anderer Abbauprodukte des Zuckers dies verhindern könne, haben wir Gemenge von Traubenzucker und Guignet-Cellulose hergestellt. Bei der Prüfung auf Reduktionsvermögen ergab sich eine geringere Zahl, weit geringer als der Summe der Reduktionsvermögen von Guignet-Cellulose und Traubenzucker und als dem Traubenzucker allein entsprach. Es reagiert also wohl die zu Reversion sehr neigende Guignet-Cellulose mit Traubenzucker.

Bei den Hydrolysen kommen demnach zwei Fälle in Betracht. Man erhält hohe Reduktionswerte; der Zucker ist aber nicht isolierbar, weil ihn Nebenbestandteile am Krystallisieren oder an der Osazonbildung hindern oder diese Nebenbestandteile (Dextrine) selbst Ursache des hohen Reduktionsvermögens sind, der Abbau also noch unvollständig ist. Dieser bleibt auch bei längerer Hydrolyse unvollständig, weil schon gebildeter Zucker durch die anhaltende Säurekochung wieder zerstört wird.

Im zweiten Falle findet man niedere Reduktionswerte, aber hohe Zuckerausbeute. Hier wird das Reduktionsvermögen des tatsächlich vorhandenen Zuckers durch Nebenbestandteile der Lösung, vielleicht von der Natur der Guignet-Cellulose oder dgl., gewissermaßen maskiert. Die lockeren Verbindungen, um die es sich hier handelt, werden anscheinend schon beim Neutralisieren und Eindampfen der Lösungen zerstört, da man ja beim Eindunsten den Zucker krystallisiert erhalten kann.

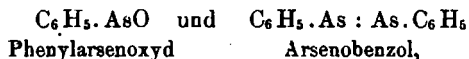
Mit Versuchen in den angedeuteten Richtungen, nicht nur bei Baumwoll-Cellulose, sondern auch bei anderen Zellstoffarten, bleiben wir beschäftigt.

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

143. P. Ehrlich und A. Berthelm:
Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate¹⁾
Erste Mitteilung: Über *p*-Aminophenyl-arsenoxyd.

(Eingegangen am 14. März 1910.)

Die am Arsen reduzierten Derivate der Arsanilsäure besitzen, wie der eine²⁾ von uns mehrfach ausführlich dargelegt hat, eine außerordentliche praktische und theoretische Bedeutung für die Biologie und die Chemotherapie insbesondere. Die Erkenntnis dieser Tatsache hat dazu geführt, eine große Anzahl derartiger Reduktionsprodukte darzustellen; diese entsprechen den von Michaelis erhaltenen Grundformen



als deren Substitutionsprodukte sie erscheinen. Durch den Eintritt der NH_2 - bzw. NR_1R_2 -Gruppe ins Molekül ist jedoch die Reaktionsfähigkeit und die Empfindlichkeit dieser Körper

¹⁾ Vgl. D. R.-P. 206057 der Farbwerke Höchst vom 9. April 1907.

²⁾ P. Ehrlich: Verhandlungen der Deutschen Dermatolog. Gesellschaft, X. Kongreß, S. 59 u. ff. — Diese Berichte 42, 11 u. ff. [1909]. — Münchener medizin. Wochenschrift 1909, Nr. 5. — Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene 1909, XIII, Beiheft 6, S. 94 u. ff. — Ferner W. Roehl: Berliner klin. Wochenschr. 1909, Nr. 11. — Ztschr. für Immunitätsforschung und experimentelle Therapie, Bd. 1, Heft 5, S. 633 [1909] und Bd. 2, Heft 4, S. 496 [1909].