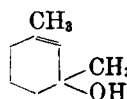


Beweis erbracht werden; es ist daher zu hoffen, daß dies auch bei den hier besprochenen Verbindungen gelingen wird.

Da Haworth bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs IV aus dem Keton das als Zwischenprodukt auftretende Carbinol

 vergeblich zu isolieren suchte, sei erwähnt, daß dieser

Körper ohne Schwierigkeit erhalten wird, wenn man das aus 1-Methylcyclohexen-1-on-3 (30 g), Jodmethyl (42 g) und Magnesium (7 g) in ätherischer Lösung dargestellte Reaktionsgemisch in eiskalte Salmiaklösung eingießt, die abgehobene ätherische Schicht über Natriumsulfat trocknet und dann den Äther in einem Strom von trockenem Wasserstoff bei gelinder Temperatur abdestilliert.

Das reine 1,3-Dimethylcyclohexen-1-ol-3, eine wasserklare Flüssigkeit, siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 75°.

0.1631 g Subst.: 0.4556 g CO₂, 0.1705 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.1, H 11.2.

Gef. » 76.2, » 11.7.

$d_4^{16.4} = 0.9336$; daraus $d_4^{17.5} = 0.9327$. — $n_D = 1.47417$, $n_D = 1.47711$, $n_B = 1.48458$, $n_Y = 1.49076$ bei 17.5°.

	M_α	M_D	$M_B - M_\alpha$	$M_Y - M_\alpha$
Ber. für C ₈ H ₁₄ O' [—] . . .	37.81	38.00	0.66	1.07
Gef.	38.01	38.21	0.71	1.13
EM	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.05	+ 0.06

Greifswald, Chemisches Institut.

391. H. Ost: Zur Verzuckerung der Cellulose.

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Willstätter und Zechmeister beschreiben B. 46, 2401 [1913] eine Hydrolyse der Cellulose mit Salzsäure; sie lösen 1 g Cellulose in 100 ccm 40—41-prozentiger Salzsäure bei Zimmertemperatur in wenigen Augenblicken auf und finden, daß Drehungs- und Reduktionsvermögen nach 28 Stunden eine ziemlich glatte Verzuckerung bis zu Dextrose anzeigen. Sie ziehen dann eine Parallele zu der Verzuckerung der Cellulose mit Schwefelsäure nach Ost und Wilkening¹⁾ und meinen, daß uns nur eine Verzuckerung von 56—83 % der berechneten gelungen sei. Diese Parallele bedarf der Berichtigung.

Ost und Wilkening lösen nach dem Vorgange Flechsigs 5 g Cellulose in 50 ccm Schwefelsäure von 72% Gehalt bei Zimmer-

¹⁾ Ch. Z. 84, 461 [1910].

temperatur, was rasch vonstatten geht, lassen 3 Stunden stehen, verdünnen die wasserklare Lösung mit Wasser auf 2—3% Säuregehalt und erhitzen 1—2 Stunden im Autoklaven auf 120°. Die von der Schwefelsäure befreite wäßrige Lösung enthält dann fast reine Dextrose, nur durch etwa 5% organische Säuren, meist Zersetzungsprodukte der Dextrose, verunreinigt. Bei den 7 besten Versuchen — andere orientierende sind ebenfalls mitgeteilt — zeigte das Reduktionsvermögen über 100 g Dextrose auf 100 g Cellulose an, im Mittel 105.9 g statt der berechneten 111.1 g, oder 95.3% der Theorie. Da wir den Reduktionswerten allein keine genügende Beweiskraft beileigten, wurde der Zucker von mehreren Versuchern mit Bierhefe vergoren und 80—83% des Reduktionswertes als Alkohol nachgewiesen, bei Zugrundelegung der glatten Gärungsformel $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Aus reiner Dextrose erhält man bei solchen Gärversuchen im kleinen, ohne Nährsalze, gegen 90%, und wenn die Dextrose vorher einer gleichen Behandlung mit H_2SO_4 unterworfen war wie die Cellulose, nur 80—85%.

Wir haben ferner die Dextrose aus Cellulose in Substanz isoliert und festgestellt, daß die schwefelsäure- und barytfreie, wäßrige Lösung nach dem Eindampfen leicht und hart krystallisiert, was stärker verunreinigte Dextrose nicht tut, und haben daraus durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ein chemisch reines Präparat vom richtigen Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 52.43^\circ$ isoliert. Die rohe Dextroselösung, deren Gehalt an fester Substanz pyknometrisch ermittelt wurde, gab auf 1 g Substanz 1.1—1.15 g krystallisiertes Glucosazon, d. h. reichlich so viel, wie man aus reiner Dextrose erhält; und vier solcher Lösungen polarisierten $[\alpha]_D + 29.4^\circ$, 40.2° , 43.6° und 44.8° . Willstätter und Zechmeister berechnen aus diesen Drehungen, entsprechend dem Verhältnis von 29.4 und 44.8 zu 52.5, unsere Ausbeuten zu 56—85% der Theorie. Diese Berechnung ist unzulässig, nicht bloß deshalb, weil dabei alle unseren übrigen Ergebnisse übersehen sind, sondern auch weil das Drehungsvermögen der Dextrose durch geringe Beimengungen stark verändert werden kann, und überhaupt für quantitative Bestimmungen, so lange die Dextrose nicht ganz rein ist, wenig zuverlässig ist, jedenfalls weniger als das Reduktionsvermögen. Wir sind der Ansicht, daß wir eine Verzuckerung der Cellulose zu Dextrose von 90—95% der Theorie erreicht und außerdem nachgewiesen haben, daß die Cellulose nur aus Dextrose-Resten aufgebaut ist, was bis dahin trotz Flechsigs von vielen Cellulose-Forschern bezweifelt worden war¹⁾.

¹⁾ Weitere Belege zur Schwefelsäure-Zerzuckerung bringt die Dissertation Mühlmeister, Hannover, April 1913: »Beiträge zur Hydrolyse und Sulfo-lyse der Cellulose«.

Willstätter und Zechmeister bestimmen ihre Ausbeuten an Dextrose, welche sie beim Lösen von 1 g Cellulose in 100 ccm rauchender Salzsäure von 1.204 spez. Gew. = 40 Gew.-Proz. nach 28-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erhalten, nur durch Drehung und Reduktion; sie legen dabei die Drehung zugrunde, welche Dextrose in der gleichen Salzsäure besitzt, die fast doppelt so groß ist als in wäßriger Lösung und mit der Stärke der Säure stark schwankt. Sie finden als spez. Drehung der Dextrose in Salzsäure von 1.192 spez. Gew. (37.6%) 82.5°; in Salzsäure von 1.204 spez. Gew. (39.9%) und 1.212 spez. Gew. (41.4%): $[\alpha]_D + 97.5^\circ$ und 106° , so daß bei den abgelesenen Winkeln von etwa 2° die Ergebnisse der Polarisation recht unsicher werden. Weitere Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten entstehen dadurch, daß sich 1 g Cellulose in 100 ccm Salzsäure nicht absolut klar löst, und die Lösung zum Polarisieren durch Asbest filtriert werden muß, wobei ein wenig Salzsäuregas abdunstet und die Drehung sinkt. Es ist möglich, daß Willstätter und Zechmeister nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Drehung und Reduktion eine ziemlich glatte Verzuckerung einprozentiger Celluloselösungen erreicht haben; aber für einen bündigen Beweis werden sie ihre Versuche noch durch Vergärung und Isolierung der Dextrose in Substanz ergänzen müssen; insonderheit ist zu beweisen, daß der Dextrose keine unvergärbaren Reversionsprodukte beigemengt sind.

Viel unvollkommener verläuft aber die Salzsäure-Verzuckerung in cellulose-reicheren Lösungen. Läßt man 2.5 g oder 3 g reinste Cellulose in 100 ccm Salzsäure von 1.204 spez. Gew. bei Zimmertemperatur stehen, so dauert die Verzuckerung länger, nach 24 Stunden aber ist die Lösung schon braun und trübe, und nach 48 Stunden sieht sie fast wie Tinte aus; und das Gleiche ist der Fall bei Lösungen reiner Dextrose von $2\frac{1}{2}$ –3%, ebenso bei einprozentigen Lösungen nach 3–4 Tagen. Dextrose verträgt eben die Behandlung mit den kräftigen Agenzien nicht, welche der erste Abbau der Cellulose zu Dextrinen, im Gegensatz zur Stärke, verlangt; und es wird mit Salzsäure ebenso wie mit Schwefelsäure nötig sein, die Hydrolyse der Cellulose in zwei Abschnitte zu zerlegen, die Cellulose mit starken Säuren zu Dextrinen zu lösen und diese dann mit verdünnten zu verzuckern, und Willstätter und Zechmeister haben auch bereits die Verzuckerung ihrer $2\frac{1}{2}$ -prozentigen Celluloselösung in zwei Abschnitte zu zerlegen versucht. Nach Willstätter und Zechmeister soll in einprozentiger Dextroslösung nach 28 Stunden keine Isomaltose entstehen; bei 3- und mehrprozentigen Lösungen wird es aber ohne eine solche teilweise Reversion zu unvergärbbarer Isomaltose

und zu Glucosinen nicht abgehen, wie ich früher beim Lösen von Stärke in Salzsäure von 1.17 spez. Gew. festgestellt habe¹⁾, und ein weiterer Anteil Dextrose wird in Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminsubstanzen zerfallen²⁾.

Wer die Versuche von Willstätter und Zechmeister und von Ost und Wilkening nachprüft, wird schwerlich dem Satze der erstgenannten beipflichten: »Die Aufgabe der quantitativen Verzuckerung der Cellulose (und von Holz) ist dadurch gelöst« (nämlich durch Salzsäure von 40%), »nachdem man sie seit 100 Jahren durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure in der Hitze zu lösen versucht hat«.

Mit der technischen Seite der Holzverzuckerung durch Salzsäure hat sich bereits das D. R.-P. 11836 vom Jahre 1880 beschäftigt.

392. A. Koenig und E. Elöd: Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 31. Juli 1913.)

Die HHrn. Franz Fischer und E. Hene³⁾ glauben die Kritik des einen von uns⁴⁾ an ihrer Mitteilung »Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen«⁵⁾ dadurch zu entkräften, daß sie eine ausführlichere Schilderung der Versuche bringen, welche ihre Hypothese von der alleinigen Aktivierung des Sauerstoffs stützen sollen. Auch verweisen sie auf die Dissertation von E. Hene⁶⁾, in welcher alle Einzelheiten zu lesen sind. Diese Versuche können jedoch bei näherer Betrachtung auch vom Standpunkte der in Frage stehenden Hypothese zu einer andren Deutung, bzw. zu Widersprüchen führen. Denn einerseits ergeben ihre Funken- und Lichtbogen-Versuche mit Luft um so mehr Stickoxyd, je sauerstoffreicher das Zumischungsgas, andererseits ihre Funkenversuche mit Sauerstoff um so mehr Stickoxyd, je stickstoffreicher das Zumischungsgas ist. Also könnte man im ersten Fall auf eine Aktivierung des Stickstoffs, im letzteren des Sauerstoffs schließen.

Die Ergebnisse der Funkenversuche⁷⁾ lassen sich aber, wie der eine von uns schon geltend gemacht hat, durch eine partielle Durchmischung der Gase in den Quarzcapillaren ungezwungen erklären.

¹⁾ Ch. Z. 19, 1507 [1895].

²⁾ Ch. Z. 35, 1125 [1911].

³⁾ B. 46, 603–617 [1913].

⁴⁾ Koenig, B. 46, 132–134 [1913].

⁵⁾ B. 45, 3652–3658 [1912].

⁶⁾ Dissert. Berlin-Charlottenburg 1912.

⁷⁾ Vergl. Hene, Dissertation, S. 18–19.