

verd. Methylalkohol schieden sich glänzende Blättchen ab, die bei  $212^{\circ}$  schmolzen. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Öl war den Konstanten und dem Geruch nach Cuminaldehyd.

Die Oxydation des Pinocarveols mit Beckmannscher Mischung führte zu einem ähnlichen Ergebnis.

#### 467. B. Rassow und L. Wolf: Über die Zusammensetzung der Alkali-cellulose aus Baumwolle.

[Aus d. Technolog. Abteil. d. Chem. Universitäts-Laborat. Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1929.)

Die zahlreichen Untersuchungen über die Alkali-(Natron-)cellulose sind bisher hauptsächlich unter dem Gesichtspunkte des Verhaltens der Cellulose (Baumwolle) bei der Alkali-Aufnahme in wäßrigen resp. alkoholischen Natriumhydroxyd-Lösungen verschiedener Konzentrationen und zu dem Zwecke unternommen worden, festzustellen, ob bzw. welches molekulare Verhältnis der Komponenten (Mole NaOH auf je eine  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe) in der Natron-cellulose vorliegt. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, auf Grund der früher von B. Rassow und M. Wadewitz<sup>1)</sup> ausgebildeten, inzwischen, wie unten näher ausgeführt ist, weitgehend verbesserten „Auswasch-Methode“, die Natron-cellulose in möglichst analysenreiner Form zu isolieren, um durch organische Elementaranalyse über die Zusammensetzung dieser Verbindung Genaueres aussagen zu können; besonders, da bisher keine ausführlichen Analysen zur Charakterisierung der Natron-cellulose herangezogen worden sind. Voraussetzung hierfür ist, daß es gelingt, Natron-cellulose konstanter Zusammensetzung in sicher reproduzierbarer Weise herzustellen.

Die Annahme der Natron-cellulose als chemische Verbindung gilt im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten zahlreicher Forscher<sup>2)</sup>, wie auch auf Grund allgemein chemischer Schlüsse, vor allem der Analogie zu den Alkaliverbindungen der Poly-amylosen, heute als berechtigt. Man darf zumindest die Existenz einer Verbindung  $z(C_6H_{10}O_5)_x \cdot NaOH$  oder  $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ <sup>3)</sup> als gesichert annehmen, ohne damit über deren Konstitution Näheres aussagen zu können oder zu wollen.

In zahlreichen Untersuchungen ist die Frage erörtert worden, ob die Natron-cellulose als Additions-(Molekül)-Verbindung, wie oben formuliert,

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **106**, 266 [1923].

<sup>2)</sup> J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. London **5**, 17 [1852]; Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 247 [1852]; Jahresber. Chem. **5**, 823 [1852]; W. Vieweg, B. **40**, 3876 [1907], **41**, 3269 [1908], **57**, 1919 [1924]; O. Lindemann, Dissertat., Dresden, Techn. Hochschule 1909; P. Karrer, Cell. **2**, 125 [1921], P. Karrer u. K. Nishida, Cell. **5**, 69 [1924]; E. Heuser, Ztschr. angew. Chem. **37**, 1010 [1924]; Fr. Dehnert u. W. König, Cell. **5**, 109/111 [1924]; E. Heuser u. W. Niethammer, Cell. **6**, 13 [1925]; E. Heuser u. R. Bartunek, Cell. **6**, 19 [1925]; E. Knecht u. J. H. Platt, Journ. Soc. Dyers Colourists **41**, 53 [1925]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **38**, 230 [1925]; S. Liepatoff, Kolloid-Ztschr. **36**, 148 [1925]; A. Lottermoser u. H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1510 [1927]; F. Bogosjawsinski, C. **1929**, II 1096; loc. cit. 1).

<sup>3)</sup> Der Einfachheit wegen ist an Stelle der genaueren Formulierung ( $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ )<sub>x</sub> die obige Bezeichnung gesetzt worden.

resp. als Einlagerungs-Verbindung (komplexe Base) der Art  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2]\text{OH}$  oder als eine Substitutions-Verbindung von der allgemeinen Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Na}$  aufzufassen ist. Wiewohl man sich aus mancherlei, hier nicht näher zu erörternden Gründen heute fast allgemein entsprechend der Formulierung  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , NaOH resp.  $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2]\text{OH}$  entschieden hat, war eine direkte Entscheidung auf Grund der bisherigen Analysen nicht möglich. Das ist leicht verständlich, da man sich ausschließlich entweder auf die indirekte Bestimmung des Natriums aus den Differenzen zwischen Anfangs- und End-Titer der Mercerisierlaugen oder auf eine Natrium-Bestimmung der nicht unter dem Gesichtspunkte möglichst strenger Analysen-Reinheit isolierten Natron-cellulose beschränken mußte — übrigens Untersuchungen, in denen, wie eingangs erwähnt, das molare Verhältnis zwischen NaOH und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Gruppen bei der Bildung der Natron-cellulose im Vordergrunde stand. Für die erwähnten Methoden ist aber die Differenz des Natrium-Gehalts zwischen den Verbindungen  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , NaOH und  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Na}$  mit 0.33 % zu geringfügig, wie aus nachfolgender Tabelle über die prozentische Zusammensetzung beider Verbindungen hervorgeht.

Tabelle I.

%	I		Differenz (II—I) in %
	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , NaOH Mol.-Gew. 364.17	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Na}$ Mol.-Gew. 346.15	
C .....	39.54	41.60	+ 2.06
O .....	48.33	46.22	- 2.11
H .....	5.81	5.53	- 0.28
Na .....	6.32	6.65	+ 0.33

Erheblich ist aber die Differenz der Kohlenstoffwerte beider Verbindungen von 2.06 %. Falls man also möglichst analysen-reine Substanz zur Verfügung hat, wird zwischen I und II mittels Elementaranalyse klar zu entscheiden sein.

Die früher von Rassow und Wadewitz zur Darstellung der Natron-cellulose benutzte „Auswasch-Methode“ besteht bekanntlich darin, daß die nach dem Mercerisieren abgepreßte Baumwolle kontinuierlich im Daueraußewässer mit absol. Alkohol in der Kälte ausgewaschen wird, bis aliquote, in annähernd gleichen Zwischenräumen entnommene Portionen der Waschflüssigkeit keine Rotfärbung mit Phenol-phthalein mehr ergeben. Die Methode beruht auf der Erwägung, daß von absol. Alkohol in weitgehendem Maße zunächst das „überschüssige“, d. h. das gemäß den an Phasen-Grenzflächen wirksamen Adsorptions- und Verteilungs-Gesetzen gebundene Natriumhydroxyd ausgewaschen wird, während die Fortnahme des fester (chemisch) gebundenen Natriumhydroxyds in der Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , NaOH resp. die Aufspaltung der Substitutions-Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Na}$  unter Rückbildung von Natriumhydroxyd und Cellulose praktisch nicht Platz greifen, solange noch „überschüssiges“ Natriumhydroxyd vorhanden ist.

Genannte Autoren hatten aus den nach ihrer Methode ausgeführten Versuchen auf die Bildung einer Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , NaOH bzw.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$ , d. i. auf die Aufnahme von 1 Mol NaOH pro  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Gruppe geschlossen, was besonders im Gegensatz zu den von W. Vieweg<sup>4)</sup> mittels der indirekten

<sup>4)</sup> vergl. W. Vieweg, loc. cit. Anm. 2).

Methode erhaltenen Ergebnissen stand. Da im Anschlusse hieran auch prinzipielle Einwendungen<sup>5)</sup> gegen die Zulässigkeit der Auswasch-Methode erhoben worden sind, mögen hier folgende Bemerkungen eingeschaltet werden: Das wichtigste Erfordernis und zugleich die Hauptschwierigkeit dieser Methode besteht bekanntlich darin, den richtigen Zeitpunkt für die Unterbrechung der Auswaschungen zu finden, d. h. den Zeitpunkt, zu dem alles überschüssige, nicht chemisch gebundene Alkali fortgewaschen ist, und bei erneutem mehrmaligen Ersatz der Waschflüssigkeit nur noch sehr geringe, und zwar praktisch konstant bleibende, Mengen Natriumhydroxyd infolge nunmehr eintretender allmählicher Zerlegung der Natron-cellulose vom Alkohol aufgenommen werden. Mit anderen Worten: Im Verlaufe der Waschungen ist das Eintreten einer minimalen und nahezu konstant bleibenden Alkalinität des Waschalkohols festzustellen. Dies kann praktisch mit genügender Annäherung so gehandhabt werden, daß man bis zur Neutralität des abfließenden Alkohols einem bestimmten Indicator gegenüber auswächsbt oder soweit, bis die Alkalinität einen vorgegebenen, sehr geringen Schwellenwert unterschreitet; z. B. solange, bis die in aliquoten Teilen (etwa 25 ccm) entnommene Waschflüssigkeit auf Zusatz von 1 Tropfen  $n_{10}$ -HCl mittels des betreffenden Indicators saure Reaktion anzeigt. Nach Vorhergehendem ist die Lösung der Aufgabe wesentlich abhängig von der Wahl bzw. von der Auffindung eines für absolut-alkohol. Lösungen geeigneten Indicators.

Nach einer im Erscheinen begriffenen Dissertation<sup>6)</sup> hat nun Hr. K. Schwarze die Abhängigkeit des Unterbrechungspunktes für die Auswaschungen vom angewendeten Indicator systematisch untersucht und hierbei bei Anwendung von Phenol-phthalein die früheren Ergebnisse von Rassow und Wadewitz voll bestätigen können. Als bemerkenswerte Tatsache konnte nun Hr. Schwarze weiter bestätigen<sup>7)</sup>, daß bei Benutzung von Alizarin-gelb als Indicator über den mittels Phenol-phthaleins festgestellten Endpunkt hinaus noch weiterhin stetig abnehmende Mengen Alkali vom Alkohol aufgenommen werden, die mittels Phenol-phthaleins nicht mehr erfaßt werden können. Daraufhin wurde die mercerisierte Baumwolle im Dauerwäscher solange ausgewaschen, bis bei den Kontroll-Entnahmen 25 ccm Waschflüssigkeit nach Beigabe von 2 Tropfen Alizarin-gelb in 1-proz., absolut-alkohol. Lösung auf Zusatz eines Tropfen  $n_{10}$ -Salzsäure saure Reaktion (hellgelbe Farbe) ergeben. Nach den Analysen (Natrium-Bestimmungen) zahlreicher, in dieser Weise erhaltener Präparate von Natron-cellulose vollzieht sich die Alkali-Aufnahme von Cellulose eindeutig im Molverhältnis  $2C_6H_{10}O_5$ , 1 NaOH in Übereinstimmung mit den Ergebnissen vieler anderen Forscher<sup>8)</sup>. Die Ursache der früheren Resultate von Rassow und Wadewitz ist somit als ein durch die Verwendung von Phenol-phthalein verursachter spezifischer Indicator-Fehler erwiesen worden. Auch das angeblich von Gladstone zur Kontrolle der Auswaschungen benutzte Lackmus ist, wie ebenfalls Heuser und Niethammer<sup>9)</sup> betonen, in diesem Fall als Indicator gänzlich ungeeignet.

<sup>5)</sup> P. Karrer u. K. Nishida, Cell. 5, 69 [1924]; W. Vieweg, B. 57, 1919 [1924]; vergl. P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, S. 149; J. F. Briggs, Chem.-Ztg. 34, 455 [1910]; E. Heuser u. W. Niethammer, Cell. 6, 15/16 [1925].

<sup>6)</sup> K. Schwarze, Dissertat. Leipzig, 1929.

<sup>7)</sup> vergl. hierzu E. Heuser u. W. Niethammer, Cell. 6, 14 [1925].

<sup>8)</sup> siehe die in Anm. 2) cit. Arbeiten.

<sup>9)</sup> loc. cit., Anm. 7).

Das oben angegebene Verfahren schien uns geeignet, die Natron-cellulose in möglichst analysen-reiner Form gewinnen zu können. Um den Auswaschprozeß dabei regelmäßiger vornehmen, d. h. in gleichen Zeitintervallen und unter möglichst gleichen Kontrollbedingungen bis zum Unterbrechungspunkte genauer verfolgen zu können, haben wir unsere Versuche nicht im Dauerwäscher, sondern im zylindrischen, gut schließenden Scheidetrichter mit Filterplatte und Rührer, welcher auch zum Anpressen des Auswaschguts gegen die Filterplatte diente, auf folgende Weise ausgeführt: 2 bis 4 g Baumwolle, in der üblichen Weise gereinigt, wurden nach der Mercerisation schnellstens so scharf wie möglich abgepreßt, in das Auswaschgefäß gebracht und alle halben Stunden mit je 50 ccm absol. Alkohol übergossen, der aus dem Vorratsgefäß unter völligem Kohlensäure-Abschluß der Apparatur zufließen konnte. Alle 5 Min. wurde durch Heben und Senken des Rührers leicht umgerührt, so daß das Auswaschgut stets aufgelockert blieb und Konzentrations-Unterschiede in der Waschflüssigkeit tunlichst ausgeglichen wurden. Am Ende jeder halben Stunde wurden nach Umrühren 35 ccm der Waschflüssigkeit durch Abpressen entnommen, mit 3 Tropfen Indicator versetzt und gegen  $n_{10}$ -Salzsäure geprüft. Ergab die immer in gleichen Portionen von 35 ccm entnommene Waschflüssigkeit nach Zusatz eines Tropfens (= 0.05 ccm einer Mikro-bürette) von  $n_{10}$ -Salzsäure saure Reaktion, was nach etwa 15—18-maligem Ersatz des Waschalkohols eintritt, so wurde das Auswaschen unterbrochen, die Waschflüssigkeit abgepreßt, die Natron-cellulose über Ätzkali und  $P_2O_5$  im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der organischen Elementaranalyse (Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung) unterworfen. Außerdem wurden Natrium-Bestimmungen ausgeführt. Nimmt man über die, nach Vorhergehendem gegebene Indication zur Unterbrechung der Auswaschungen deren noch 1—2 weitere vor, so wird hiervon das Analysen-Resultat der erhaltenen Natron-cellulose nicht geändert, ein Hinweis dafür, daß die Zersetzung der Verbindung in absol. Alkohol nur sehr allmählich verläuft. Das ist für die Zulässigkeit des Auswasch-Verfahrens, wie schon oben berührt, von Ausschlag; zugleich werden dadurch etwaige Inhomogenitäten in der Konzentration der zur Kontrolle abgelassenen Flüssigkeits-Portionen paralytiert.

Anschließend geben wir einige Analysen der nach dem mitgeteilten Verfahren isolierten Präparate.

0.2426 g Sbst.: 0.3476 g  $CO_2$ , 0.1292 g  $H_2O$ . — 0.1953 g Sbst.: 0.2786 g  $CO_2$ , 0.1066 g  $H_2O$ . — 0.2210 g Sbst.: 0.3178 g  $CO_2$ , 0.1171 g  $H_2O$ .

Ber. C 39.54, H 5.81.

Gef. C 39.08, 38.91, 39.22, H 5.96, 6.11, 5.93, im Mittel C 39.07, H 6.00.

0.3704 g Sbst.: 0.0733 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2936 g Sbst.: 0.0584 g  $Na_2SO_4$ . — 0.3672 g Sbst.: 0.0727 g  $Na_2SO_4$ .

Ber. Na 6.32. Gef. Na 6.41, 6.44, 6.41, im Mittel 6.42.

Die berechneten Werte beziehen sich auf die Verbindung  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , NaOH.

Aus der folgenden Tabelle 2, in welcher die experimentell gefundenen Mittelwerte den für die Verbindungen I und II in Tabelle 1 berechneten gegenübergestellt sind, ist an Hand der gleichfalls aufgeführten Differenzen deutlich zu ersehen, daß auch nach dem analytischen Befunde der Natron-cellulose die allgemeine Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , NaOH zuzuschreiben ist, die An-

nahme einer Substitutions-Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{19}O_{10}Na$  somit ausgeschlossen werden muß.

Tabelle 2.

%	$C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$	exp. gef.	I	II	Differenz	Differenz
			Mittelwerte	$C_{12}H_{19}O_{10}Na$	(exp. gef. — I)	(exp. gef. — II)
C .....	39.54	39.07		41.60	-0.47	-2.53
O .....	48.33	—		46.22	—	—
H .....	5.81	6.00		5.53	+0.19	+0.47
Na ....	6.32	6.42		6.65	+0.10	-0.23

Durch dieses Ergebnis ist somit eine direkte analytische Bestätigung für die von der Mehrzahl der Forscher vertretene Auffassung der Natron-cellulose als additive Doppelverbindung oder als komplexe Base von der allgemeinen Zusammensetzung  $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$  geliefert worden. Das Auswasch-Verfahren mittels absoluten Alkohols und Alizarin-Gelbs als Indicator ist also zur Darstellung bemerkenswert reiner Natron-cellulose geeignet. Des weiteren sollen die nach diesem Verfahren gewonnenen Präparate zu Versuchen über die Viscose-Bildung benutzt werden, und ferner soll versucht werden, ob auch aus Holz-cellulose derartige Natron-cellulose herzustellen ist.

#### 468. Georg Hahn und Wilhelm Schuch: Über Yohimbehe-Alkaloide, V. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Acetylierung des Iso-yohimbins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1929.)

In der vierten Mitteilung über Yohimbehe-Alkaloide konnte die Gewinnungsmethodik der vier Alkaloide Yohimbin, Allo-yohimbin, Iso-yohimbin und Yohimbin durch die bis dahin allein noch ausstehende exakte Trennung von Yohimbin und Iso-yohimbin vervollständigt, und gleichzeitig gezeigt werden, daß der Unterschied der Isomeren — abgesehen vom Allo-yohimbin — lediglich auf, vielleicht rein sterisch, verschiedener Stellung der Carboxy-methylgruppen in einem sonst völlig gleichen Molekül beruht.

Diese Erkenntnis vereinfacht die weiteren Untersuchungen deshalb wesentlich, weil das Ausgangsmaterial nunmehr nach der Leichtigkeit seiner Beschaffung ausgewählt werden kann. Die Hauptmenge des uns zur Verfügung stehenden Roh-yohimbins, und daraus am bequemsten in einheitlicher Form darstellbar, ist das Iso-yohimbin, weshalb alle folgenden Untersuchungen hiermit ausgeführt worden sind.

Vor zwei Jahren<sup>2)</sup> konnte A. Schömer zeigen, daß Yohimbin beim mehrstündigen Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid zwei Acetylreste in das Molekül aufnimmt. Mit alkohol. Kalilauge konnte er beide Reste wieder abspalten und als Essigsäure nachweisen. Ob hierbei

<sup>1)</sup> I.—IV. Mitteil. B. 59, 2189 [1926], 60, 669, 707 [1927], 61, 278 [1928].

<sup>2)</sup> A. Schömer, Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 1927, 509.