

oder Tetrachlorkohlenstoff, mässig in heissem Ligroin, schwer bis unlöslich in Petroläther oder Wasser.

4,299 mg Subst. gaben 12,671 mg CO₂ und 2,839 mg H₂O

C₁₇H₁₈O₂ Ber. C 80,28 H 7,14%

Gef. „ 80,43 „ 7,39%

3-Benzyl-4-phenyl-pyridazon-(6) (XXII).

Die oben beschriebene mit Soda ausgeschüttelte Ätherlösung wird nochmals mit 10 cm³ konz. Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert, worauf das Pyridazon XXII schon während des Einengens auskrystallisiert; Menge 0,35 g. Leicht löslich in Chloroform oder Essigester, ziemlich leicht in Alkohol oder warmem Tetrachlorkohlenstoff, mässig in Äther und unlöslich in Petroläther oder Wasser. Nach zweimaligem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff bildet die Substanz farblose mikrokristalline Nadelchen vom Smp. 142°.

3,782; 4,690 mg Subst. gaben 10,712; 13,270 mg CO₂ und 1,870; 2,285 mg H₂O

3,234 mg Subst. gaben 0,312 cm³ N₂ (25°, 739 mm)

C₁₇H₁₄ON₂ Ber. C 77,84 H 5,38 N 10,68%

Gef. „ 77,29; 77,21 „ 5,53; 5,45 „ 10,75%

β,δ-Diphenyl-valeriansäure-methylester (XXI).

0,9 g β,δ-Diphenyl-valeriansäure (XX) werden in 2,5 cm³ absolutem Methanol durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierauf kocht man 1½ Stunden unter Rückfluss (Calciumchlorid-Rohr) auf dem Wasserbad, giesst nach Erkalten in Eiswasser und nimmt den abgeschiedenen Ester in Äther auf. Die Ätherlösung wird mit 10-proz. Sodalösung, dann mit wenig eiskalter 2-proz. Natronlauge und schliesslich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt 0,8 g dickflüssiges farbloses Öl, das zur Reinigung im Vakuum destilliert wird. Unter 13 mm destillieren 0,6 g reiner Ester XXI vom Sdp. 203—204°.

3,784 mg Subst. gaben 11,160 mg CO₂ und 2,442 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₂ Ber. C 80,56 H 7,51%

Gef. „ 80,48 „ 7,22%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

19. Über die funktionellen Gruppen der oxydierten Cellulose IV¹⁾

von Fritz Müller.

(18. XII. 45.)

Wenn Cellulose durch Oxydationsmittel verändert wird, so können durch Dehydrierung Aldehyd- und Ketogruppen, durch Oxydation der neugebildeten freien Aldehydgruppen und der Halbacetalformen Carboxylgruppen gebildet werden. *H. Staudinger* und *A. W. Sohn*²⁾ wiesen ferner nach, dass nach Spaltung der Ketten die Oxygruppen zweier benachbarter Pyranosekerne mit Kohlensäure verestert sein können, und was die übrigen Möglichkeiten, wie z. B.

¹⁾ III. Mitteilung *Helv.* **22**, 376 (1939).

²⁾ *H. Staudinger* und *A. W. Sohn*, *B.* **72**, 1709 (1939).

α -Diketone, betrifft, sei auf eine Arbeit der gleichen Autoren¹⁾ verwiesen. Ein Teil der Abbauprodukte ist sehr leicht alkalilöslich und dies beweist, dass der oxydative Angriff auch kleine Spaltstücke der Cellulose (oxydierte Oligosaccharide²⁾) erzeugt; die kleinsten Spaltstücke hingegen, Umwandlungsprodukte der Glucose und Cellobiose, wird man kaum in gut ausgewaschenen Fasern finden, sondern in den zur Oxydation resp. Dehydrierung angewandten Medien und dem Waschwasser.

In der vorliegenden Arbeit wird mit bewusster Beschränkung nur von den freien Carbonylgruppen die Rede sein. Wir brauchen die Existenz von Carboxylgruppen in oxydierter Cellulose nicht mehr nachzuweisen, da *H. Staudinger* und seine Schüler dies in interessanten Arbeiten eingehend getan haben. Trotz den früheren Zweifeln von *K. Hess* und *G. Katona*²⁾ lässt sich die Anwesenheit der Carboxylgruppe heute nicht mehr bestreiten.

Dass freie, d. h. nicht halbacetalisierte Carbonylgruppen im Reaktionskomplex vorhanden sind, wurde schon sehr lange aus verschiedenen Gründen vermutet und auch schon weitgehend experimentell gestützt. In meinen früheren Arbeiten habe ich die Anwesenheit dieser Dehydrierungsprodukte, fussend auf den Arbeiten älterer Forscher eindeutig nachgewiesen; bis heute war es allerdings noch nicht möglich, die Aldehyd- von den Ketogruppen zu unterscheiden.

Neben der Reduktion von Schwermetallsalzen, wie Silber-, Gold(III)-, Quecksilber(II)-Salze usw. und *Fehling'scher* Lösung, wurde die Rotfärbung oxydierter Cellulose durch fuchsinschweflige Säure immer wieder als Stütze für die Anwesenheit von Aldehydgruppen angesehen. Ich stellte mir zunächst die Aufgabe zu beweisen, dass auch in diesem Falle mit dem *Schiff'schen* Reagens Aldehydgruppen erkannt werden.

Dazu schienen hauptsächlich zwei Wege gangbar. Erstens die Ausschaltung der Aldehydgruppe durch Oxydation zur Carboxylgruppe, zweitens die Blockierung der Aldehydgruppe durch Umsatz mit Benzolsulfohydroxamsäure, dem spezifischen Aldehydreagens. In beiden Fällen sollte die Färbung mit dem *Schiff'schen* Reagens ausbleiben oder zum mindesten stark herabgemindert sein. Diese Annahme konnte ich auch bestätigen.

E. Husemann und *O. H. Weber*³⁾ fanden im *Staudinger'schen* Institut, dass eine 0,1-n. Jod- in n. Na₂CO₃-Lösung auf Cellulose so wirkt, dass nur gerade die ω -Cellulosealdehyde, nach vorgängiger Hydrolyse der Halbacetalform, zu Carboxylgruppen oxydiert werden.

¹⁾ *H. Staudinger* und *A. W. Sohn*, J. pr. [2] **155**, 177 (1940).

²⁾ *K. Hess* und *G. Katona*, A. **455**, 214 (1927).

³⁾ *E. Husemann* und *O. H. Weber*, J. pr. [2] **161**, 1 (1942).

Ein eigentlicher Abbau, also Kettenspaltung tritt dabei, wie die Autoren durch eingehende Viscositätsmessungen zeigten, nicht ein. Es war auch anzunehmen, dass der durch Dehydrierung der primären Alkoholgruppe entstehende 6-Aldehyd dieser Oxydation ebenfalls unterliegen würde. Ich habe nun fast ausschliesslich die mit 2,5- und 5-proz. KMnO_4 -Lösung erzeugte „Oxycellulose“ von Viscosekunstseide und Baumwollcellulose untersucht. Wenn man sie der Einwirkung des Reagens von *Husemann* und *Weber* unterwirft, so kommt man bei 25° C innerhalb 2—4 Stunden bei laufender Prüfung mit dem *Schiff'schen* Reagens zu immer schwächeren Färbungen, wobei andere Carbonylreaktionen wie z. B. die Einwirkung von Hydrazinonaphtolsulfosäuren und nachfolgende Kuppelung mit einer geeigneten Diazoniumverbindung noch keinen Angriff auf den unveränderten Teil der Faser zeigen. Nach 3—4 Stunden ist im allgemeinen bei Viscosekunstseide die Fuchsinreaktion noch gerade andeutungsweise wahrnehmbar. In diesem Zeitpunkt wurde die Nachoxydation durch Wässern unterbrochen und das behandelte Gewebe zusammen mit den Kontrollproben geprüft. Diese Prüfungen wurden mit den älteren Methoden ausgeführt, wobei noch zwei neu aufgefundene mitverwandt wurden.

Bei diesen handelt es sich um die Kondensation von Derivaten aromatischer Mono- und o-Diamine mit oxydierter Cellulose und den Nachweis dieser Kondensationsprodukte (*Schiff'sche* Basen? resp. Gemische von Benzimidazolen und Chinoxalinen) auf der Faser. Im ersten Falle beispielsweise wurde p-Nitranilin in verdünnter Essigsäure bei Siedetemperatur zur Einwirkung gebracht, die Nitrogruppe reduziert und die entstehende Aminogruppe diazotiert. Durch Einlegen des Gewebes in eine schwach alkalische Lösung von β -Naphтол, H-Säure oder „Naphтол AS“ wurden so am Ort des oxydativen Angriffs typische Azofarbstoffe gebildet. H-, γ -, S-, RR-Säure wurden als Natriumsalze gelöst in verdünnter Essigsäure kondensiert und durch Einwirkung von Diazoniumverbindungen die für die Komponenten charakteristischen Färbungen erhalten. Ausserdem wurde gefunden, dass Derivate aromatischer o-Diamine¹⁾ wie z. B. 1,2-Diamino-8-naphтол-3,6-disulfosäure, das aus der S-Säure erhältliche 1,2,8,4-Derivat, und auch o-Phenylendiamin in verdünnter Essigsäure sich mit oxydierter Cellulose kondensieren lassen, wobei man die Naphtholderivate durch Kuppelung mit Diazoniumverbindungen sehr leicht nachweisen kann. Das Kondensationsprodukt der 1,2-Diamino-8-naphтол-4-sulfosäure autoxydiert sich schon beim Wässern zu einem schmutzigen Blaugrau, während das Einwirkungsprodukt

¹⁾ Aus einer Besprechung mit Dr. *E. Geiger* ging hervor, dass wir gleichzeitig die Kondensation von aromatischen o-Diaminen in Erwägung zogen; *E. Geiger* wollte mit o-Phenylendiamin α -Diketone in Oxycellulose nachweisen.

von o-Phenylendiamin nach einem Vorschlag von *E. Geiger* mit sauren Wollfarbstoffen nachgewiesen wurde.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, wie die Aldehyd- und Ketogruppen der oxydierten Cellulose durch die typischen Carbonylreagenzien, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid und Cyanwasserstoff so blockiert werden können, dass die nachfolgend angewandten Nachweisreaktionen nicht oder nur unvollständig ansprechen. So liess sich durch Vorbehandlung mit Blausäure, d. h. Oxynitrilbildung, die Rotfärbung mit dem *Schiff*'schen Reagens völlig unterdrücken. Benzolsulfohydroxamsäure aber ist das spezifische Aldehydreagens und die Tatsache, dass durch dessen Einwirkung diese Rotfärbung sehr stark abgeschwächt werden konnte, beweist, dass das *Schiff*'sche Reagens auch bei oxydierter Cellulose die Anwesenheit von Aldehydgruppen anzeigt.

Die Versuche, die Carbonylgruppen der oxydierten Cellulose durch Reduktion mit Aluminium-alkylaten wieder zu den Alkoholgruppen zurückzuverwandeln, sind bis jetzt völlig fehlgeschlagen.

Schliesslich wurde noch versucht, oxydierte Cellulose mit verdünnten Alkalien solange zu extrahieren, bis die Reaktion mit der fuchsinschweifigen Säure auf das Mass des unveränderten Grundes gefallen war, um dann festzustellen, was für Gruppen noch nachweisbar sind. Bei Viscosekunstseide wurde dabei mit Hydrazinverbindungen stets noch eine geringe Gelbfärbung und bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen die für die angewandten Komponenten typische Färbung, wenn auch abgeschwächt erhalten. Im Hinblick auf die Gelbfärbung der primären Kondensationsprodukte, die auf Hydrazonbildung hindeutet, kann die Anwesenheit von Ketogruppen als erwiesen gelten, da Säurehydrazide farblos sind.

Auffallend war weiter, dass die Methylenblau- und die *Haller*-sche Goldpurpurreaktion am längsten bestehen blieben, und diese Parallelität kann als Beweis für die von *F. Lorenz*²⁾ geäusserte Ansicht gelten, dass die *Haller*'sche Reaktion dadurch zustande kommt, dass Zinn(II)-oxychlorid sich mit den Carboxylgruppen unter Salzbildung vereinigt und nachher mit dem Gold(III)-chlorid reagiert. Wenn alle Carbonylreaktionen nur noch andeutungsweise vorhanden sind, bestehen stets noch kräftige Carboxylreaktionen. Die Carbonylgruppen sind offenbar in relativ kleinen Bruchstücken der Celluloseketten enthalten, die Carboxylgruppen hingegen scheinen auch an grösseren, möglicherweise gar nicht abgebauten Ketten zu sitzen. Besonders eindrücklich zeigt sich dies, wenn man die oxydativen Veränderungsprodukte der nativen Cellulose der Behandlung von Alkalien unterwirft. In überraschender Weise reagierten diese Proben auch besonders stark mit gewissen Diazoniumverbindungen, wie z. B. „Echt-

¹⁾ Helv. **22**, 376 (1939).

²⁾ *Fritz Lorenz*, „Beiträge zur Kenntnis oxydierter Zellulose“, Diss. Basel (1932).

schwarzsatz B“ (*I. G. Farbenindustrie AG.*) bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Der Befund ist insofern wenig durchsichtig, als bis dahin die Farbreaktionen von oxydierter Cellulose mit Diazoniumverbindungen mit Carbonylderivaten, wie Ketocarboneestern, in Beziehung gebracht wurden.

Die folgenden Tabellen sollen die Resultate zusammenfassen; ausdrücklich sei betont, dass jede mehreren unter sich übereinstimmenden Versuchsreihen entspricht:

Oxycellulose auf Viscosekunstseide mit 5-proz. KMnO_4 erzeugt; Nachoxydation mit der Hypojoditlösung von *E. Husemann* und *O. W. Weber*.

Nachweisreaktion	Nachoxydiert	Kontrollprobe
1. Fuchsin-schweflige Säure	andeutungsweise	intensiv
2. Phenylhydrazin-p-sulfosäure 1%, 10 Sek. siedend, wässern, gekuppelt mit Variaminblausatz FG, verd. NaOH	sehr schwach	sehr intensiv violettrot
3. 0,3 g/l 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfo- säure, 2 Min. siedend, wässern, tetra- zotierte Benzidin-disulfosäure(4,4' - 2,2'), verd. Na_2CO_3	schwach rosa	intensiv rotbraun
4. 0,2 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 2 Min. siedend, wäs- sern, äusserst verd. Gold(III)-chlorid- lösung, 45 Min.	schwach	intensiv violettrot
5. 2 g/l 1,2-Diamino-8-naphtol-4-sulfo- säure in 1-proz. CH_3COOH , 20 Min. siedend, CO_2 -Strom, wässern, tetra- zotierte Benzidinsulfosäure, Na_2CO_3	negativ	intensiv rotbraun
6. 1% Brenzcatechin-kohlensäure-hydra- zid in Alkohol, 16 Std. Raumtempera- tur, wässern, Variaminblausatz B, NaOH dil.	blass gelblich-braun	braun
7. Methylenblau 3-prom., tiefgefärbt 80°; 3 Std. wässern	mittelstark	mittelstark
8. <i>Haller'sche</i> Goldpurpurmethode	schwach	deutlich stärker

Im Hinblick auf eine ältere Arbeit von *K. Hess* und *G. Katona*¹⁾, in der dem Oxycellulosebegriff die Existenzberechtigung abgesprochen wurde, ist folgender Versuch durchgeführt worden: Viscosekunstseide wurde mit 5-proz. KMnO_4 behandelt und nach Entfernung des MnO_2 4mal 8 Stunden mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert; zwischen jeder Extraktion wurde 4 Stunden gewässert. Nach der Oxydation mit 0,1-n. Hypojoditlösung in n. Na_2CO_3 , 2 ½ Stunden bei 25°, ergab sich:

¹⁾ *K. Hess* und *G. Katona*, A. 455, 214 (1927).

Nachweisreaktion	extrahiert und nachoxydiert	extrahierte Kontrolle
1. Fuchsin-schweflige Säure	negativ	ca. 20% der Intensität vor der Extraktion
2. <i>Fehling'sche</i> Lösung siedend 1 Min.	Andeutung	ca. 40% des Ausfalles vor der Extraktion
3. 1-prom. 1-Hydrazino-8-naphtol-3,6-disulfosäure, 10 Min. bei 80–90° C, wässern, „Echtblausalz B“, verd. NaOH	ca. 20% der Kontrolle	sehr intensiv blauschwarz keine Differenz mit der Probe vor der Extraktion
4. 1-prom. Phenylhydrazin-p-sulfosäure, 15 Min. 90–100°, wässern, „Echtblausalz B“	ca. 20% der Kontrolle	tiefbraun

Mit diesen Befunden erledigt sich auch die Beweiskraft der Methode von *Hess* und *Katona* (Drehwert in Cuoxamlösung) und zwar um so mehr, als die Autoren mit Oxycellulose aus Baumwollinters gearbeitet haben, die viel resistenter ist, als die auf umgeformter Cellulose erzeugte.

Extraktion der Oxycellulose mit n. Na_2CO_3 .

Behandlung während 14 Stunden, Luftabschluss, Schüttelmaschine.

Nachweisreaktion	Extrahiert	Kontrolle
1. Fuchsin-schweflige Säure	Andeutung	intensiv
2. 1,8-Hydrazinonaphtol-3,6-disulfosäure, „Echtblausalz B“, Na_2CO_3	ca. 50% der Kontrolle	intensiv blauschwarz
3. 1% Brenzcatechin-kohlensäure-hydrazid, „Variaminblausalz B“	Andeutung	hellbraun
4. 1% Dinatriumsalz der 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure H in 10-proz. CH_3COOH , 20 Min. 100° C, „Echtblausalz B“, verd. Na_2CO_3	20–30% schwächer als die Kontrolle	tiefblau
5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,2 g/l, 2 Min. 100° C, wässern, Gold(III)-chloridlösung äusserst verdünnt, 45 Min.	ca. $\frac{1}{3}$ Intensität der Kontrolle	intensiv violett
6. <i>Fehling'sche</i> Lösung, 1 Minute siedend	ident. mit der Kontrolle	sehr ausgeprägt

Oxycellulose (5-proz. KMnO_4) auf Baumwollcellulose, MnO_2 mit SO_2 -haltigem Wasser entfernt. In 2-n. NaOH 1 Stunde abgekocht, H_2 -Strom, 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im Liter.

Nachweisreaktion	abgekocht	Kontrolle
1. Fuchsin-schweflige Säure	Andeutung	sehr stark
2. Gold(III)-chlorid nach $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Vorbehandlung	ca. 20% der Kontrolle	sehr stark
3. Phenylhydrazin-p-sulfosäure 1-proz., 2 Min. siedend, wässern, „Variamin-blausalz FG“, verd. NaOH	ca. 10% der Kontrolle	sehr stark
4. 2-Hydrazino-8-naphtol-6-sulfosäure 4-prom., 2 Min. siedend, wässern, tetrazotierte Benzidindisulfosäure(4,4'-2,2'), Na_2CO_3	ca. 10% der Kontrolle	sehr stark
5. Ohne Vorbehandlung, mit ätzalkalischem „Echtschwarzsalz B“	starkbraun	mittelstark
6. Brenzcatechin-kohlensäure-hydrazid 1% in Alkohol, 12 Stunden 20° C, wässern, „Variamin-blausalz B“	ca. 30% der Kontrolle	stark braun
7. Fehling'sche Lösung	Andeutung	mittelstark
8. Methylenblau	stark	stark
9. Haller'sche Goldreaktion	stark	stark

Aus diesen Zusammenstellungen geht hervor, dass, wenn die typischen Aldehydreaktionen nur noch andeutungsweise vorhanden oder sogar verschwunden sind, noch recht deutliche bis kräftige Carbonylreaktionen bestehen bleiben, die nur Ketogruppen zugeschrieben werden können.

Mit der Intensität der Färbung mit fuchsin-schweflicher Säure gehen die Kondensationen mit aromatischen o-Diaminen, sowie die Reaktionen mit Brenzcatechin-kohlensäure-hydrazid¹⁾ weitgehend parallel; es handelt sich also um typische Aldehydreaktionen.

Sehr instruktiv war es, die Einwirkung der Husemann'schen Hypojoditlösung so zu leiten, dass der Grund gerade leicht angegriffen wurde; dabei gingen sämtliche Reaktionen: Arylhydrazon-Azofarbstoffbildung inkl. Brenzcatechin-kohlensäure-hydrazid-Kondensation, Goldreaktion nach Natriumdithionitbehandlung, Kondensation mit 1,2-Diamino-8-naphtol-4-sulfosäure (Nachweis durch Autoxydation, sowie durch Kupplung mit Diazoniumsalzen) mit der gerade noch sichtbaren Fuchsinreaktion in der Intensität parallel; auch die Ketonfraktion ist offenbar dieser Oxydation zum Opfer gefallen. Erhalten blieb einzig die Methylenblauanfärbung.

Experimenteller Teil.

Was die älteren, in dieser Arbeit benützten Nachweismethoden, z. B. Kondensation von Phenylhydrazin-p-sulfosäure, Hydrazino-naphtolsulfosäuren und nachfolgend Kup-

¹⁾ A. Einhorn und R. Escalas, A. 317, 196, 201 (1901).

pelung mit Diazoniumverbindungen, sowie die modifizierte Goldreaktion anbelangt, sei auf meine früheren Arbeiten verwiesen¹⁾; die Abänderungen hinsichtlich der Konzentration der Reagenzien bzw. der Einwirkungsdauer ergeben sich aus den Tabellen.

1. Kondensation aromatischer Monoamine mit „Oxycellulose“.

Eine Aminonaphtol-mono- oder disulfosäure wird mit Soda neutral gelöst. Die Lösung wird hierauf mit soviel Eisessig versetzt, dass sie in Bezug auf das Naphtalin-derivat 1-proz. und in Bezug auf die Essigsäure 5–10-proz. ist. Die Gewebeprobe wird in dieser Lösung 20–30 Minuten gekocht und hernach sehr gut gespült. Das Gewebe wird hierauf in verdünnte Sodalösung eingelegt und mit einer Diazoniumsalzlösung versetzt, wobei am Ort des oxydativen Angriffs eine intensive Färbung entsteht. Verwendet man z. B. die 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure H, so lassen sich sehr leicht violette bis blauschwarze Töne erzielen. Die Reaktion wurde weiterhin noch mit Aminonaphtolef und Aminophenolen durchgeführt. p-Nitranilin wurde in verdünnter Essigsäure kondensiert und das Gewebe nach dem Auswaschen mit Natriumdithionitlösung behandelt. Hierauf wurde es in eine schwach mineral-saure Lösung von Natriumnitrit eingelegt und die dadurch auf der Faser erzeugten Diazoniumverbindungen ergaben in alkalischen Lösungen von β -Naphtol oder „Naphtol AS“ typische Färbungen der oxydierten Stellen.

Bei den beschriebenen Nachoxydationen mit der Hypojoditlösung nach *Husemann* folgten die Intensitäten dieser Färbungen weitgehend den typischen Aldehydreaktionen, dabei aber sei ausdrücklich bemerkt, dass auch der unveränderte Grund schwach angefärbt wurde; es reagieren also unter den angewandten Bedingungen offenbar freie und halbacetalisierte Aldehydgruppen (aromatische N-Glucoside?). Verwendet man vergleichsweise Aminonaphtol-mono- oder disulfosäuren und die entsprechenden Hydrazinoderivate nebeneinander und unter sonst identischen Versuchsbedingungen, so werden nach dem Kuppeln mit Diazoniumverbindungen mit den Hydrazinoderivaten Färbungen erhalten, die mehrfach stärker sind als die mit den Aminoderivaten erzielten. Man gewinnt den Eindruck, dass die Hydrazinoderivate Aldehyd- und Ketogruppen erfassen, während die Aminoderivate, wie die Nachoxydationsversuche zeigten, offenbar nur mit Aldehyden in Reaktion treten. Ob diese Annahme zutrifft, bedarf allerdings noch einer genauen Nachprüfung. Die noch wenig zahlreichen Befunde, dass die Reaktion der aromatischen Aminoderivate mit freien Aldehydgruppen in Zusammenhang zu sein scheint, ist mit der Auffassung dieser Kondensationsprodukte als N-Glucoside nicht in Übereinstimmung (*Schiff'sche Basen*?).

2. Kondensation von aromatischen o-Diaminen mit Oxycellulose.

Die verwandten 1,2-Diaminonaphtol-mono- und disulfosäuren wurden erhalten, indem diazotierte Sulfanilsäure mineral-saurer mit Aminonaphtolsulfosäuren gekuppelt und die entstandenen Farbstoffe nach *Béchamp* reduziert wurden. Auf die Abscheidung der regenerierten Sulfanilsäure wurde verzichtet, so dass sie sich an den Kondensationsreaktionen mitbeteiligte. Zur Verhinderung der Autoxydation sodaalkalischer Lösungen wurde etwas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugesetzt. Im allgemeinen wurden die Reduktionsprodukte von 1–3 g Farbstoff pro Liter in 1–2-proz. Essigsäure zur Kondensation verwandt, die durch gelindes Sieden im Kohlendioxydstrom während 20–30 Minuten ausgeführt wurde. Das Kondensationsprodukt der 1,2-Diamino-8-naphtol-4-sulfosäure autoxydierte sich beim längern Wässern zu einem graublauen Farbstoff.

Kondensiert man o-Phenylendiamin in gleicher Weise mit oxydierter Cellulose, so lässt sich auch hier beim Wässern eine leichte Verfärbung konstatieren. Behandelt man diese Proben nach einem Vorschlag von *E. Geiger* mit sauren Wollfarbstoffen wie z. B. Erioechtcyanin FL oder Erioechtcyaningrün G, so binden die oxydierten Stellen den Farbstoff stark, währenddem unbehandelte oxydierte Cellulose ihn nicht annimmt. Die Färbungen sind aber nicht besonders waschecht und lassen sich durch längeres Wässern abziehen. Damit ist der schwach basische Charakter der Kondensationsprodukte, ver-

¹⁾ *Helv.* **22**, 208, 217, 377 (1939).

mutlich ein Gemisch von Benzimidazolen und Chinoxalinen, erwiesen. Entfernt man die freien Aldehyde nach *Husemann*, so bleibt nur noch jene leichte Anfärbung, die der unveränderte Grund des Gewebes zeigt.

3. Nachoxydation oxydierter Cellulose mit Natriumhypoiodit nach *Husemann* und *Weber*.

Wenn man die „Oxycellulose“ der Viscosekunstseide mit dem Reagens von *Husemann* und *Weber* behandelt, so wird bei 20–25° C in 2–4 Stunden eine beinahe vollständige Oxydation der freien Aldehyd- und der Halbacetal-Endgruppen erreicht.

In wesentlich kürzerer Zeit kommt man zum gleichen Ziel, wenn man die zur Oxydation benötigte Jodmenge in Kaliumjodidlösung löst, die Proben damit imprägniert („Oxycellulose“ nimmt Jod nicht an) und nach 10–15 Minuten die Lösung mit soviel Soda versetzt, dass sie in Bezug auf Na_2CO_3 normal ist. Auf diese Weise war es z. B. möglich, auch die auf Baumwollcellulose erzeugte „Oxycellulose“ so nachzuoxydieren, dass mit dem *Schiff*'schen Reagens nur noch eine sehr schwache Anfärbung zu beobachten war. In einem Falle war dann die Kondensation mit o-Diaminen nicht wie bei umgeformten Cellulosen verschwunden, sondern sehr deutlich nachweisbar. Da freie Aldehydgruppen nicht mehr vorhanden sein können, sind hier wahrscheinlich 1,2-Diketone oder α -Keto-carbonester gebildet worden.

4. Nachoxydation oxydierter Cellulose mit *Fehling*'scher Lösung.

Schon *E. Husemann* und *O. H. Weber*¹⁾ versuchten Cellulose-aldehyde mit der von *Braidy* zur Kupferzahlbestimmung vorgeschlagenen sodaalkalischen Kupfersulfatlösung zu oxydieren. Behandelt man oxydierte Cellulose mit siedender *Fehling*'scher Lösung (1:2) während 3 Minuten und entfernt das Kupfer(I)-oxyd durch kochende 20-proz. Essigsäure, so fällt die Reaktion mit dem *Schiff*'schen Reagens entweder negativ aus oder ist als minimalste Andeutung noch zu beobachten; die übrigen Reaktionen zeigen einen leichten oxydativen Angriff des unveränderten Grundes. Sämtliche Reaktionen mit aromatischen Hydrazinderivaten und Kuppelung mit Diazoniumverbindungen ergaben aber kräftige Färbungen, die Ketogruppen zugeschrieben werden müssen. Allein die Kondensation mit Brenzcatechin-kohlensäure-hydrazid bei Raumtemperatur fiel auch hier nur andeutungsweise aus. Die *Haller*'sche Goldreaktion und die Methylenblaufärbung ergaben bei der behandelten und bei der Kontrollprobe den gleichen Ausfall; die Goldreaktion nach $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Vorbehandlung fiel gegenüber der Kontrolle wesentlich schwächer aus.

5. Einwirkung von Benzolsulfohydroxamsäure auf oxydierte Cellulose.

Benzolsulfohydroxamsäure wurde zu 1- und 3-proz. in Phosphatpufferlösungen vom p_H 7,4; 7,8 und 8,3 während 3 bis 4 Tagen bei Raumtemperatur zur Einwirkung gebracht.

Die Prüfung geschah mit einer 1-prom. fuchsin-schweifigen Säure, die mit SO_2 bereitet und bei welcher der SO_2 -Überschuss durch einen Luftstrom fast völlig entfernt wurde. Die kalte Lösung war gelb und als Aldehydreagens sehr wirksam. Die Proben wurden bei 60° eingelegt, während 15 Minuten unter gelegentlichem Umrühren behandelt und hierauf 30 Minuten im fließenden Wasser gespült. Als Kontrollproben dienten eine unbehandelte oxydierte Cellulose und Proben, die mit den betreffenden Pufferlösungen behandelt waren. Die Einwirkung der Benzolsulfohydroxamsäure bewirkte in allen Fällen einen Rückgang der Rotfärbung unter 20% der Kontrollproben; die letzteren unterschieden sich kaum untereinander.

6. Testobjekte.

Viscosekunstseide in Form eines Satinbandes oder Baumwollstoff wird in leicht erkennbarer Weise mit 2,5- oder 5-proz. KMnO_4 -Lösung einerseits und 1-prom. H_2SO_4 andererseits bezeichnet. Das Band wird hierauf im Rundkolben evakuiert, hernach lässt

¹⁾ loc. cit., S. 12.

man Kohlendioxyd einströmen und wiederholt diese Operation mehrmals, um alle Luft durch CO_2 zu verdrängen. Unter leichtem Kohlendioxydüberdruck wurde das Gewebe ca. 3 Stunden auf $60\text{--}70^\circ$ erhitzt. Auf diese Weise lässt sich leicht eine „Hydrocellulose“ gewinnen, die keine Dehydrierungsprodukte enthält. Das Gewebe wurde hierauf mit SO_2 -haltigem Wasser behandelt, bis aller Braunstein herausgelöst war, und hernach gründlich gespült. Das so behandelte Gewebe enthält „Oxy- und Hydrocellulose“ neben unverändertem Material.

Herr Prof. Dr. L. Ruzicka hatte mich in lebenswürdiger Weise eingeladen, einen Teil dieser Versuche in seinem Privatlaboratorium auszuführen. Für die gewährte Gastfreundschaft möchte ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Ebenso danke ich Herrn Dr. E. Geiger, Emmenbrücke, für die Nachprüfung der Reaktionen mit aromatischen Mono- und o-Diaminen.

Basel, Rüttimeyerstrasse 43.

20. *l*-Idomethylose¹⁾.

Desoxyzucker. 8. Mitteilung²⁾

von A. S. Meyer und T. Reichstein.

(19. XII. 45.)

Von den 8 theoretisch möglichen Paaren optisch aktiver Aldomethylpentosen ist lediglich von den Idomethylosen noch kein Vertreter bekannt. Wir berichten im folgenden über die Bereitung der *l*-Idomethylose. Prinzipiell sollte es zwar möglich sein, aus dem bekannten *l*-Idomethylonsäure-lacton³⁾ oder aus dem schon früher beschriebenen *d*-Idomethylonsäure-lacton⁴⁾ durch Reduktion mit Na-Amalgam zur *l*- bzw. *d*-Idomethylose zu gelangen, doch ist die Herstellung der beiden Lactone äusserst mühsam. Wir zogen es deshalb vor, einen ergiebigeren Weg zu suchen, der in den folgenden Umsetzungen gefunden wurde.

1,2-Isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ (XIV)⁵⁻¹⁰⁾ wurde in die bekannte 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ (VIII)¹¹⁾¹²⁾ übergeführt. Von den zwei Möglichkeiten, erst Tosy-

¹⁾ Auszug aus der Diss. A. S. Meyer, die demnächst erscheint.

²⁾ 7. Mitteilung vgl. D. A. Prins, Helv. **29**, 1 (1946).

³⁾ H. Müller, T. Reichstein, Helv. **21**, 251 (1938).

⁴⁾ P. A. Levene, J. Compton, J. Biol. Chem. **111**, 335 (1935).

⁵⁾ E. Fischer, B. **28**, 2496 (1895).

⁶⁾ E. Fischer, Ch. Rund, B. **49**, 88 (1916).

⁷⁾ K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter, B. **61**, 1735 (1928).

⁸⁾ H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon, Am. Soc. **51**, 519 (1929).

⁹⁾ L. v. Vargha, B. **66**, 704 (1933).

¹⁰⁾ L. Zervas, P. Sessler, B. **66**, 1326 (1933).

¹¹⁾ P. A. Levene, A. L. Raymond, B. **66**, 384 (1933).

¹²⁾ D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson, Soc. **1937**, 252.