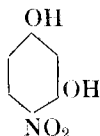


Benedikt's verdanken. kein Nitrosoderivat liefert. Da vorliegendes Nitroresorcin die Constitution:



hat, so sollte sowohl nach der Goldschmidt-Strauss'schen als nach der Kostanecki'schen Dinitrosoresorcinformel ein Nitrosonitroresorcin entstehen, welches mit dem oben beschriebenen isomer wäre. Vielleicht erhält man diese Nitrosoverbindung, wenn man unter anderen Bedingungen arbeitet; jedenfalls scheint uns der Unterschied, welchen die beiden Nitroresorcine dem Natriumnitrit gegenüber zeigen, erwähnenswerth.

Genf, den 4. April 1888.

#### 249. Th. Weyl: Zur Kenntniss der Seide. I.

(Eingegangen am 7. April.)

Mulder<sup>1)</sup> fand, dass Seide durch rauchende Salzsäure in der Kälte gelöst wird, und Müller<sup>2)</sup> empfahl diese Lösung, um mittelst derselben hindurchgezogener Baumwolle Seidenappret zu verleihen. Hr. Prof. Liebermann machte mich auf diese Beobachtung Mulder's aufmerksam und schlug mir vor zu untersuchen, ob in der salzsauren Lösung noch unveränderte Seide enthalten sei.

Die folgende Mittheilung wird zeigen, dass sich aus dieser salzsauren Lösung durch geeignete Behandlung ein Körper von constanter Zusammensetzung isoliren lässt, welcher den Charakter einer einheitlichen chemischen Verbindung besitzt, der Seide noch sehr nahe steht und wie diese zu den Albuminoiden (Proteïden) gehört.

Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Weisse, bereits technisch degommirte Seide wird zuerst nach dem Verfahren von Staedler<sup>3)</sup> durch Digestion mit kalter 5 pCt. Natronlauge, Auspressen, Waschen mit 5 pCt. Salzsäure und erneutes Waschen mit Wasser gereinigt.

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XVII, 381.

<sup>2)</sup> Deutsche Industriezeitung 1873, S. 9.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 12. Beim Degommiren nach Staedler verloren in einem Versuche 20 g Seide 5.4 g = 27 pCt.

Man trocknet zuerst auf dem Wasserbade, dann bei 100<sup>0</sup> und erhält eine weisse, etwas brüchige Fasermasse von schwachem Seidenglanz. Dieselbe übergiesst man mit soviel rauchender Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht, dass die Seide darin bei anhaltendem Rühren mit dem Glasstab binnen wenigen Minuten zerfliesst. Die fast farblose, schwach gelblichgraue Lösung filtrirt man durch Glaswolle und giesst das klare Filtrat nach kurzem Stehen von etwa mitgerissenen Glasflitterchen ab. Darauf wird das Filtrat unter gutem Umrühren und starker Kühlung in viel 90 pCt. Alkohol (für je 5 g angewandter Seide 400 ccm Alkohol) eingetragen. Die im ersten Momente unbedeutende weissliche Trübung verwandelt sich innerhalb weniger Minuten in einen starken, sehr voluminösen, flockigen Niederschlag. Bald gesteht das Ganze zu einer durchscheinenden Gallerte. Nach Verlauf von 24 Stunden lässt man auf dem Filter abtropfen, wäscht nochmals mit Alkohol nach und verdampft diesen dann allmählig durch Wasser. Die Masse wird chlorfrei gewaschen, vom Filter noch feucht heruntergenommen, in viel Alkohol vertheilt, zuletzt in absolutem Alkohol völlig entwässert, mit absolutem Aether behandelt und im Vacuum über Schwefelsäure in dünner Schicht getrocknet. Der Körper zerfällt alsdann zu einem weissen Pulver, das sich leicht weiter sehr fein zerreiben lässt. Für die Analyse wurde es bei 120<sup>0</sup> getrocknet. Präparate verschiedener Darstellung (als I, II und III bezeichnet) ergaben annähernd die gleichen Zahlenwerthe. Der Aschengehalt (0.25—0.59 pCt.) ist bei der Berechnung in Abzug gebracht.

	I.	II.	III.			
C	48.05	48.00	—	—	—	pCt.
H	6.61	6.72	—	—	—	»
N	16.20	—	16.50	16.12	16.53	»

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vorstehender Analysen stimmt fast ganz mit denjenigen Werthen überein, welche Mulder<sup>1)</sup> und Cramer bei der Verbrennung des Fibroïns gereinigter Seide erhielten. Dieselben fanden im Mittel:

C	48.4 pCt.
H	6.5 »

Dagegen ergaben die Analysen der gereinigten Seide von Mulder, Staedler und Cramer einen höheren Stickstoffgehalt: 17.3 pCt. (Mulder<sup>2)</sup>, 18.3 pCt. (Cramer<sup>3)</sup>, 18.9 pCt. (Mulder<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die technisch degommirte Seide löst sich in rauchender, kalter Salzsäure langsamer als die nach Staedler mit Natronlauge gereinigte. Letztere hinterlässt hierbei einen kaum bemerkbaren Rückstand.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 81.

<sup>3)</sup> a. a. O. 96, 86.

<sup>4)</sup> a. a. O. 96, 86.

Um nun zu ermitteln, ob die aus Seide durch Salzsäure und nachfolgende Alkoholfällung erhaltene Substanz von dem Fibroïn verschieden sei, von welchem sie abstammt, wurde die nach Staedler degommirte Seide (s. o.) der Analyse unterworfen.

Nach Abzug von 0.56<sup>p</sup>Ct Asche wurde gefunden:

C	48.24	—	pCt.
H	6.27	—	»
N	17.63	17.87	»

Die Analysen stimmen also mit den eben erwähnten Mittelwerthen Mulder's und Cramer's fast vollkommen überein. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass aus Seide durch rauchende Salzsäure ein neuer, dem sogenannten Fibroïn noch immer nahe stehender, aber von diesem zunächst durch einen um ein Procent niedrigeren Stickstoffgehalt verschiedener Körper entsteht. Derselbe mag Sericoïn heissen.

Ob diese Substanz aus dem Fibroïn dadurch entsteht, dass aus diesem durch Salzsäure Ammoniak abgespalten wird, musste sich durch Untersuchung der vom Sericoïn abfiltrirten salzsauren Lösung entscheiden lassen. Die salzsaure Lauge wurde deshalb bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade eingedampft und mit sehr verdünntem Spiritus aufgenommen. Die filtrirte alkoholische Lösung ergab nach dem Verdampfen einen Rückstand, in dessen wässriger Lösung Salmiak mit Sicherheit nachweisbar war.

Eine frisch bereitete, sehr concentrirte Lösung des Sericoïns in rauchender Salzsäure war im 1 Decimeterrohr optisch inactiv.

Pepsin und Salzsäure waren bei 40° auf Fibroïn und Sericoïn gleich unwirksam. Dagegen entsteht aus beiden Körpern beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) eine Substanz, welche die sogenannte Biuretprobe zeigt. Dieselbe Reaction erhält man mit Fibroïn und Sericoïn auf folgende Weise. Die genannten Körper werden einige Minuten mit verdünnter Kupfersulfatlösung erwärmt. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen und bringt die Substanzen in verdünnte Natronlauge. Nach kurzer Zeit färbt sich die Natronlauge roth, und zwar zunächst nur in der Umgebung des Fibroïns (resp. Sericoïns). Allmählich, namentlich beim Umschütteln nimmt die gesammte Flüssigkeit denjenigen Farbenton an, welcher für »Biuret« charakteristisch ist. Die Färbung hielt sich im verschlossenen Kolben mehrere Monate unverändert <sup>1)</sup>. Ein Ueberschuss von Kupfer bewirkt bei Gegenwart von Natronlauge Blaufärbung. Eine Reduction der alkalischen Kupferlösung tritt auch beim Kochen nicht ein.

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Reaction geben bereits Vogel und Reischauer für das Fibroïn an. Siehe Gmelin-Kraut, Handb. 7, 2308, (1870).

Die Lösung der Seide in rauchender Salzsäure färbt sich bei längerem Stehen erst violett, dann schmutzig braun.

Beim Kochen mit Millon's Reagens färben sich Fibroïn und Sericoïn roth.

In Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagens) löst sich Fibroïn etwas leichter als Sericoïn.

Sericoïn färbt sich mit Fuchsin und Pikrinsäure, wie mir Hrn. Prof. Liebermann mittheilte, schwach oder garnicht.

Vielleicht ist diese Verschiedenheit weniger durch chemische als durch physikalische Differenz bedingt. Der Farbstoff haftet offenbar leichter an den Fibroïnfäden als an den Sericoïnschollen. Es wäre auch denkbar, dass eine besondere »Cuticularsubstanz« die Aufspeicherung des Farbstoffs begünstigt. Eine derartige Schicht wäre dann selbstverständlich nur dem Fibroïn eigen.

Hierüber dürften mikroskopische Untersuchungen an den Querschnitten gefärbter Seidenfäden Aufschluss geben.

Das Fibroïn, wie es bisher dargestellt wurde, kann nur geringe Garantien chemischer Reinheit darbieten. Ist es doch nichts anderes als ein Rest, welcher nach Anwendung der zur Extraction der Seide benutzten Lösungsmittel (Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether) ungelöst zurückbleibt. Ob das aus Fibroïn durch rauchende Salzsäure in nahezu quantitativer Ausbeute entstehende Sericoïn — die amorphe Seide — ein im chemischen Sinne reinerer Körper ist als das Fibroïn, oder ob es nur als ein Zersetzungsproduct des Fibroïns angesehen werden darf, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Die nächste Mittheilung wird über die Zersetzungsproducte des Fibroïns und Sericoïns handeln.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Charlottenburg.

---