

72. W. Will: Ueber Oxybrenztraubensäure, ein neues Product des Abbaues der Cellulose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen über diesen Gegenstand ist man über die chemische Natur der Cellulose noch sehr im Unklaren. Einige Beobachtungen über die Zersetzung von Cellulosederivaten, welche gelegentlich anderweitiger Arbeiten gemacht worden sind, sollen hier als Beitrag zur Lösung dieser Frage mitgetheilt werden.

Die durch concentrirte Salpetersäure aus Cellulose entstehenden Verbindungen sind zu Versuchen über den Abbau des Cellulosemoleküls besonders geeignet. Sie stehen noch in sehr naher Verwandtschaft mit der Muttersubstanz, insofern sie als Salpetersäureäther der Cellulose aufzufassen sind, aus welchen sehr leicht die Cellulose durch Wegnahme des Salpetersäurerestes, z. B. durch Erhitzen mit Eisenchlorür und nachträgliches Behandeln mit verdünnter Salzsäure, wieder zurückgewonnen werden kann ¹⁾. Sie sind ferner sehr reactionsfähig und es lässt sich die Zersetzung leicht so leiten, dass der Verlauf ein allmählicher ist, so dass die einzelnen Stadien näher untersucht werden können.

Der Verlauf der allmählichen Zersetzung dieser Aether ist schon mehrfach beschrieben worden ²⁾. Was darüber bekannt ist, lässt sich im Allgemeinen in Folgendem zusammenfassen. Zunächst wird die zuvor neutral reagirende Verbindung sauer, es treten nitrose Dämpfe auf, die Probe verliert ihre Structur und geht allmählich in eine gummiartige Masse über, welche im weiteren Verlauf der Reaction in Wasser löslich wird.

Eine solche Lösung reagirt dann stark sauer und enthält ausser Kohlensäure und den Säuren des Stickstoffs Ameisensäure, Oxalsäure und noch einige nicht näher gekannte Verbindungen, unter welchen sich nach den bis jetzt vorliegenden Angaben Glucose, Zuckersäure und anderes finden soll.

¹⁾ Béchamp, Compt. rend. **37**, 134.

²⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 283.

Maurey, Compt. rend. **28**, 343 ff.

Kuhlmann, Compt. rend. **42**, 676.

Pelouze und Maurey, Compt. rend. **59**, 363 ff.

De Luca, Compt. rend. **53**, 298 ff.; **59**, 487 ff.

Divers, Chem. Soc. Journ. [2], t. I, 91.

Einen ähnlichen Verlauf der Zersetzung erleidet nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen ¹⁾ die nitrirte Cellulose unter dem Einfluss von Alkalilösungen. Auch bei diesem Process findet zunächst Abspaltung von Säuren des Stickstoffs statt, Bildung von Kohlensäure und Umwandlung der Probe in eine structurlose, gummiartige Masse, die bei längerer Einwirkung in wasserlösliche Producte übergeht, unter welchen sich dann Ameisensäure, Oxalsäure, Zucker und eine noch nicht näher untersuchte, der Zuckersäure ähnliche Säure finden soll. Auch hier sind indess die Angaben vielfach schwankend und unsicher und daher vielleicht einige bestimmtere Angaben nützlich.

Als Ausgangspunkt wurde für die folgende Untersuchung reinste Collodiumwolle von 11.20 pCt. Stickstoffgehalt, welche eine ziemlich constante Zusammensetzung hat, gewählt und die Umsetzung zunächst nach einem von Eder ²⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Lässt man auf eine Lösung von solcher Collodiumwolle, welche aus sorgfältig gereinigter Baumwolle bereitet wurde, in einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge von Aetheralkohol eine 10procentige Natronlauge in der Kälte und unter häufigem Umschütteln einwirken, so verflüssigt sich das anfangs dickflüssige Collodium unter Wärmerentwicklung allmählich, indem die gesammte Nitrocellulose von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird, so dass in der aufschwimmenden ätherischen Schicht nichts von fester Substanz gelöst bleibt. Uebersättigt man nach etwa 2 Stunden die alkalische Lösung nach Abheben des Aethers mit Essigsäure oder Schwefelsäure, so fällt unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs ein schleimiger Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine zerreibliche, gummiartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalien dagegen leicht lösliche, noch stickstoffhaltige Masse darstellt. Die Substanz ist das von Eder ³⁾ als Dintrat der Cellulose bezeichnete Product, ein Name, der meines Erachtens nicht glücklich gewählt ist, denn die Substanz enthält kein Cellulosenitrat mehr, wie die Reduction mit Eisenchlorür beweist, wobei keine Spur von Cellulose zurückgebildet wird. Das Verhalten der Verbindung, z. B. der Umstand, dass sie schon durch Kochen mit Wasser leicht weiter zersetzt wird unter Abspaltung von Blausäure, und anderes scheint auf ein Oxim eines Ketons hinzudeuten. Näheres muss weitere Untersuchung lehren.

¹⁾ Hadow, Chem. Soc. Journ. 1855, vol. XII, 210 — 212.

Béchamp, Compt. rend. 41, 817.

van Kerckhoff, Journ. für prakt. Chem. 40, 284.

Vohl, Dingl. Journ. 112, 236.

²⁾ Diese Berichte XIII, 185 a.

³⁾ Diese Berichte XIII, 184.

Lässt man die alkalische Lösung der Collodiumwolle längere Zeit (24—30 Stunden), bei etwa 20° stehen, so tritt ein Punkt ein, von dem ab durch Säuren keine Fällung mehr bewirkt wird. Die alkalische Lösung enthält nun Natriumnitrat, -nitrit, -carbonat und lösliche, organische Säuren. Die Lösung reducirt alkalische Kupferlösung, sie giebt mit einer ammoniakalischen Lösung leicht schöne Silberspiegel und liefert nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bleiacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen, voluminösen, weissen Niederschlag. Oxalsäure lässt sich in der in genannter Weise bereiteten Lösung nicht nachweisen.

Es sind offenbar die angeführten Reactionen gegen Kupfer- und Silbersalze, welche frühere Autoren¹⁾ zu dem Glauben an einen Zuckergehalt der Lösung geführt haben. Diese Ansicht hat sich aber bei näherer Prüfung als eine irrige erwiesen.

Uebersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und befreit durch gelindes Erwärmen von den niederen Oxyden des Stickstoffs, versetzt mit Natriumacetat und essigsauerm Phenylhydrazin und erwärmt auf 80°, so tritt nach einiger Zeit Abspaltung von Anilin und Benzol und Krystallisation eines gelben Körpers ein, der zwar in seinem Aussehen sehr den bekannten Osazonen der Zuckerarten ähnlich ist, sich jedoch von diesen wesentlich dadurch unterscheidet, dass er in verdünnten Alkalien leicht und vollständig löslich ist. Die Osazone der Zucker sind aber in kaltem, wässrigem Alkali unlöslich und es geht aus diesem Verhalten hervor, dass die Annahme, die Lösung enthalte Zucker, nicht richtig ist. Das beschriebene Verhalten deutet vielmehr auf die Gegenwart einer die reducirenden Eigenschaften der Zucker besitzenden Säure hin. Dieselbe hat sich bei näherer Prüfung als Oxybrenztraubensäure erwiesen.

Osazon der Oxybrenztraubensäure.

Die Phenylhydrazinverbindung wird zweckmässig durch Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser gereinigt und schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, hellgelben, prismatischen Krystallen, welche bei raschem Erhitzen gegen 205° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Analysen liefern auf die Formel $C_{15}H_{14}N_4O_2$ stimmende Zahlen:

		Gefunden								
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C_{15}	180	63.61	64.37	—	—	—	—	—	—	pCt.
H_{14}	14	5.10	5.40	—	—	—	—	—	—	«
N_4	56	—	—	19.70	20.00	19.76	20.15	20.28	19.96	«
O_2	32	—	—	—	—	—	—	—	—	«
		282								

¹⁾ Béchamp, Compt. rend. 41, 818.

	Mittel	Berechnet
C ₁₅	63.99	63.83 pCt.
H ₁₄	5.25	4.99 «
N ₄	19.97	19.85 «
O ₂	—	11.33 «
		<hr/> 100.00 pCt.

Der Körper ist, wie bereits erwähnt, eine wohl charakterisirte Säure, welche mit Basen schöne krystallisirte Salze liefert.

Die Analysen zeigen, dass eine einbasische Säure vorliegt.

Das Natriumsalz, C₁₄H₁₃N₄COONa, krystallisirt aus der Lösung der Säure in heisser Natriumcarbonatlösung beim Erkalten in glänzenden, hellgelben Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 231° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse:

0.3036 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.0510 g Na₂CO₃.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ NaN ₄ O ₂	Gefunden
Na	7.56	7.26 pCt.

Das Kaliumsalz entsteht auf analoge Weise und gleicht in seinem Aussehen der Natriumverbindung. Es schmilzt bei 233° unter Zersetzung.

Das Ammoniaksalz scheidet sich aus der heissen Lösung der Säure in Ammoniak in sehr feinen, hellgelben Nadeln aus, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen.

Das Kalksalz, C₁₅H₁₃CaN₄O₂, lässt sich in hellgelben Nadeln erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Calciumchlorid-Lösung. Es ist in Wasser schwer löslich und beginnt beim Erwärmen schon unter 100° sich unter Entwicklung von Isonitrilgeruch zu zersetzen. Bei 220° ist die Zersetzung vollständig.

Analyse:

0.2764 g gaben 0.0239 g CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6.64	6.18 pCt.

Mit Bleisalzen entstehen weisse, mit Kupfersalzen braune Fällungen und mit Silbersalzen ebenfalls braune, sich unter Reduction rasch schwärzende Niederschläge.

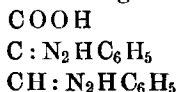
Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure wird leicht der Aethyläther erhalten, welcher in feinen, langen, braun-gelben Nadeln, krystallisirt, bei 149° schmilzt, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und in der Wärme auch von Alkalien aufgenommen wird.

Die Salze des Osazons sind schön gelbe, allerdings nicht sehr beständige Farbstoffe.

Die durch nachstehende Formel wiedergegebene Zusammensetzung der Säure weist auf die Möglichkeit der Bildung von Structurisomeren

hin. In dieser Beziehung soll erwähnt werden, dass durch Umkrystallisiren der gelben, matten Krystalle aus Alkohol, namentlich unter dem Einfluss des Lichts, zuweilen braunroth gefärbte, stark lichtbrechende, dem Anschein nach auch in der Krystallform von den oben geschilderten verschiedene Krystalle, welche auch einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, auftreten. Ob hier eine solche Structurisomerie vorliegt, muss näher untersucht werden.

Die Entstehung der Säure und das im Vorstehenden geschilderte Verhalten derselben zeigen, dass man es hier mit einem Osazon zu thun hat, dem die Zusammensetzung



zukommt, welches sich also, wenn man bei der Bildung desselben einen analogen Vorgang annimmt, wie bei der Bildung der Osazone aus den Zuckerarten, ableiten lässt von einer Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$.

Die Moleculargewichtsbestimmung, welche, da die Säure in der Kälte in Eisessig und Benzol ziemlich schwer löslich ist, unter Anwendung von Alkohol nach der vortrefflichen Siedepunktmethode von Beckmann ausgeführt wurde, zeigte, dass das Molekül in der That durch die obige Formel wiedergegeben wird, nicht etwa durch ein Multiplum derselben. Man erhielt:

No.	g-Lösungs- mittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Gefund. Molecular- Erhöhung	Gefund. Molecular- Gewicht	Abweich. vom norm. Mol.-Gew. in Procenten
1	52.64	0.2989	0.025	0.5678	12.4	261.16	— 7.3
2	55.78	0.6390	0.055	1.146	10.9	239.66	— 15.0

Bei höheren Concentrationen wurden anormale Werthe erhalten.

Es wurde nun zunächst versucht, ob sich das Osazon ähnlich wie die Osazone der Zucker mit starker Salzsäure spalten lasse. Diese Versuche lieferten indess kein Resultat. Das Osazon bildet mit Salzsäure ein dunkelrothes Chlorhydrat, welches auch bei langem Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure beständig ist. Es verhält sich also die Verbindung in dieser Beziehung analog den entsprechenden Derivaten des Glyoxals und namentlich der Ketonsäuren (Tartrazin), deren Verhalten gegen Salzsäure von E. Fischer¹⁾ untersucht worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 87.

Es wurde daher zur Darstellung der Muttersubstanz des Osazons die Isolirung derselben aus der alkalischen Lösung der Collodiumwolle direct versucht.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, letztere durch Baryumnitrat und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat mit Bleiessig gefällt.

Der ausgewaschene Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die schwach gelb gefärbte vom Bleisulfidniederschlag abfiltrirte Lösung erwies sich noch als stickstoffhaltig und zersetzte sich beim weiteren Eindampfen unter starker Kohlensäureentwicklung. Wurden die Dämpfe destillirt, so liessen sich im Destillat neben salpetriger Säure reichliche Mengen von Ameisensäure und Blausäure nachweisen, während im Rückstand neben der das oben beschriebene Osazon liefernden Säure nun auch Oxalsäure vorhanden war. Der Rückstand wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis im Rückstand kein Stickstoff mehr nachweisbar war. Darauf wurde der Rückstand in Wasser gelöst, zur Entfernung der Oxalsäure mit gefällttem, kohlensaurem Kalk unter Zusatz von Thierkohle gekocht, schliesslich mit etwas Kalkwasser völlig neutralisirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der möglichst gut ausgewaschene Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt ein beim Erkalten spröde werdender Syrup von stark saurem, etwas adstringirendem Geschmack. Derselbe ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether in amorphen Flocken ausfällen. Krystallisirt konnte derselbe nicht erhalten werden. Die Lösungen geben mit Phenylhydrazin beim Erwärmen nach einiger Zeit reichliche Mengen des oben beschriebenen Osazons. Fehling'sche Lösung wie ammoniakalische Silberlösung werden leicht reducirt, letztere unter Spiegelbildung. Durch Erhitzen mit Bromwasser wird die Säure nicht verändert. Mit den meisten Basen, so mit Kalk, Baryt, Strontian, Kali, Natron, Kupferoxyd, bildet die Säure in Wasser leicht lösliche Salze. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, aber in überreichlicher essigsaurer Bleilösung leicht auflöslich.

Die wässrigen Lösungen der Salze trocknen beim Eindunsten firnissartig ein. Die Lösung der Säure sowohl, wie ihrer Salze ist schwach linksdrehend.

Die Analysen der Salze lassen selbst über die Zusammensetzung keinen Zweifel¹⁾.

¹⁾ Es soll hervorgehoben werden, dass schon Hadow (Journ. chem. Soc. 1855, Vol. VII, 210—212) bei Behandlung der Schiesswolle mit Natronlauge

Das Kalksalz $C_3H_3CaO_4 \cdot 4 aq.$ wurde rein erhalten durch Fällen der concentrirten Lösung mit Alkohol.

Man erhält es so als körnigen Niederschlag, welcher noch bei 110^0 2 Moleküle Wasser zurückhält. Das Wasser entweicht erst bei einer Temperatur von 180^0 , indem gleichzeitig eine tiefgehende Zersetzung des Salzes statt hat. Analog verhalten sich die Kalksalze ähnlich constituirter Säuren.

Analyse des bei 110^0 getrockneten Productes:

0.2340 g gaben 0.0420 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_3H_3CaO_4, 2 aq.$	Gefunden
12.51	12.73 pCt.

Das Strontiansalz $C_3H_3SrO_4 + 2 aq.$ wurde in ähnlicher Weise erhalten.

Die Analyse der bei 100^0 getrockneten Substanz ergab:

0.7430 g gaben 0.3005 g Strontiumcarbonat.

Ber. für $C_3H_3SrO_4 + 2 aq.$	Gefunden
Sr 23.90	24.22 pCt.

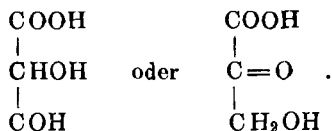
Das Cadmiumsalz, welches als weisse, im Wasser lösliche Verbindung beim Erwärmen der Säure mit kohlenurem Cadmium und Eindunsten des Filtrates erhalten wurde, ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_3H_3O_4Cd + 2 H_2O$	Gefunden
Cd 28.78	28.63 pCt.

Die vorstehenden Analysen zeigen also, dass der Säure, wie dies aus der Zusammensetzung der Phenylhydrazinverbindung geschlossen worden war, thatsächlich die Zusammensetzung $C_3H_4O_4$ zukommt.

Für die Constitution dieser Säure bleiben aber nun, wenn man die Resultate der im Vorstehenden besprochenen Versuche zusammenfasst, noch die zwei Möglichkeiten:

Die Säure könnte, entsprechend den nachfolgenden beiden Formeln, entweder eine Keton- oder eine Aldehydsäure sein, nämlich:



zu einer Säure gekommen ist, welche er Pyroxyllinsäure nennt. Die Angaben, welche er von den Eigenschaften dieser Säure giebt, stimmen in vielen Beziehungen mit dem, was die vorbeschriebene Säure zeigt. Ob die von ihm untersuchte Substanz mit der von mir vorstehend beschriebenen identisch war, ist zweifelhaft, da nach ihm die Salze der Pyroxyllinsäure mit den alkalischen Erden in Wasser schwer löslich sind. Angaben über die Zusammensetzung der Pyroxyllinsäure finden sich in seiner Abhandlung nicht.

Beide Säuren müssen wie Lävulose und Dextrose dasselbe Osazon liefern. Die Beständigkeit der Säure gegenüber Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, sowie gegen Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser, spricht aber dafür, dass eine Ketonsäure, nicht eine Aldehydsäure vorliegt und dass der fragliche Körper die Oxybrenztraubensäure ist. Vielleicht spricht auch die Eigenschaft der Säure, die Ebene des polarisirten Lichts nach links zu drehen, wie es auch der Fruchtzucker thut, dafür, dass in beiden die gleiche Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ enthalten ist.

Im Uebrigen zeigt die Säure neben den Reactionen eines Ketons auch die eines Alkohols. So lässt sich das Wasserstoffatom und die Alkoholgruppe leicht durch einen Benzoylrest ersetzen u. s. f. Ueber das weitere Studium derselben, besonders auch inwiefern sie weiter die Reactionen der Brenztraubensäure zeigt, wird später berichtet werden.

Hrn. Dr. Schlör spreche ich an dieser Stelle für die eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank aus.

73. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber die Oxydation des Hygrins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

In einer früheren Abhandlung hat der Eine von uns¹⁾ mitgetheilt, dass das Hygrin aus Coca- (Truxillo-) Blättern keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch einer grösseren Anzahl flüssiger Basen ist, welche sich nur äusserst schwer von einander trennen lassen, und von denen vorläufig nur die niedrigst und eine hochsiedende Base in reinem Zustande untersucht werden konnten. Für die als »niedrig siedendes Hygrin« bezeichnete erstere Base war die Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, für die als »hochsiedendes Hygrin« bezeichnete letztere die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ gefunden worden.

Seitdem wurde, wieder durch das freundliche Entgegenkommen der Braunschweiger Chininfabrik und ihres chemischen Leiters Hrn. Dr. F. Giesel, dem Einen von uns eine beträchtliche Menge Rohhygrin zur Verfügung gestellt, welches als Nebenproduct, diesmal nicht aus Truxillo-, sondern aus peruanischen Cuskoblättern gewon-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 675.