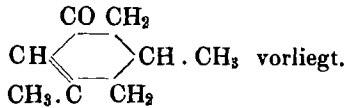


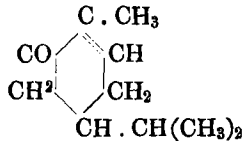
darzustellen. Indessen hat er Versuche zur Aufklärung seiner Constitution nicht angestellt.

Da die von mir angeführte Bildungsweise den oben erwähnten genau untersuchten Fällen ganz analog verläuft, so hege ich keinen Zweifel, dass in ihm das 3,5-Dimethyl- Δ_2 -keto-R-hexen:



Die Einwirkung des Formaldehyds auf Acetessigester wurde von mir ebenfalls bereits studirt, wobei ich im Wesentlichen dieselben Resultate erhielt, zu denen Hagemann bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Acetessigester gelangte.

Ich habe auch Versuche in Angriff genommen, um auf analogem Wege zu einem Campher der Parareihe von der Formel:



zu gelangen, der vielleicht mit dem gewöhnlichen Laurineencampher identisch ist, obwohl bei diesem jetzt meist eine Parabindung angenommen wird. Es steht ja keineswegs fest, dass sich bei dieser Synthese der Derivate des Δ_2 -Keto-R-hexens unbedingt eine Doppelbindung herstellt; man könnte, wengleich umständlicher, auch die Entstehung einer Parabindung herleiten. Auch hier muss, wie beim Campher ein eingehendes experimentelles Studium diese Frage entscheiden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

217. C. F. Cross, E. T. Bevan und C. Beadle: Thiokohlensäureester der Cellulose.

(Eingegangen am 24. April.)

Obleich die Chemie der Cellulose oder vielmehr der Cellulosen während des letzten Jahrzehnts beträchtliche Fortschritte gemacht hat — und zwar durch die Untersuchungen von Hönig und Schubert, Schulze, Tollens, W. Will und anderen — so kann man doch nicht sagen, dass irgend welche Aufklärung bezüglich der molecularen Constitution dieser Gruppe von colloidalen Kohlehydraten erzielt worden sei.

Ein Vergleich der typischen Cellulose mit der Stärke, von welcher man annimmt, dass sie mit ihr nahe verwandt sei, zeigt sogleich einen Hauptunterschied in der Molecularstruktur beider Körper, welcher auch den verhältnissmässig langsamen Fortschritt in unserer Kenntniss der ersteren Gruppe hinlänglich erklärt, dass nämlich bis jetzt keine einfache Hydrolyse des Cellulosemoleküls bekannt geworden ist, während die Stärke durch den einfachsten aller hydrolytischen Vorgänge glatt gespalten wird und die Producte in aufeinanderfolgenden Stufen eingehend studirt worden sind.

Es ist allerdings wahr, dass die Aufspaltung der Cellulose unter der Einwirkung von Schwefelsäure — welche von Schlossberger¹⁾ und später erschöpfender von Hömig und Schubert²⁾ studirt worden ist — uns eine Reihe von Producten geliefert hat, welche den bei der hydrolytischen Spaltung der Stärke entstehenden analog sind, und es ist hieraus von Franchimont³⁾ speciell der Schluss gezogen worden, die Cellulose bestände ähnlich der Stärke aus einem Aggregat einfacher Kohlehydrate, wie das auch durch die vervielfältigte Formel zum Ausdruck gebracht wird.

Es muss jedoch zugegeben werden, dass diese Ansicht mit der Thatsache der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen Hydrolyse nicht im Einklang steht, und eine Durchsicht des Beweismaterials, welches wir besitzen, führt unzweifelhaft zu den folgenden Schlussfolgerungen: 1. Wenn Cellulose in irgend welchem Sinne ein Aggregat einfacherer Moleküle darstellt, so muss die Art der Bindung zwischen diesen gänzlich verschieden sein von derjenigen, welche in der Stärke vorhanden ist; und 2. wenn Cellulose als aus solchen Gruppen zusammengesetzt betrachtet werden muss, so haben wir kein Kriterium irgend welcher Art betreffs der Natur des vereinigten Moleküls und in Folge dessen auch keinen Beweis für die endgültige Lösung des Constitutionsproblems.

Wie die Cellulose ausserordentlich widerstandsfähig gegen Hydrolyse ist, so ist sie auch der Oxydation keineswegs leicht zugänglich. Es scheint in der That äusserst schwer zu sein, irgend eine Oxydation der Cellulose derart zu leiten, dass man Producte von niedrigerem Moleculargewicht erhält, welche in einer definirbaren Beziehung zu dem Muttermolekül stehen. Die neuerlichen Untersuchungen von W. Will scheinen den ersten erfolgreichen Versuch nach dieser Richtung hin darzustellen. Er erhielt als Hauptproduct bei der alkalischen Hydrolyse der Cellulosenitrate⁴⁾ Oxybrenztraubensäure, hat jedoch weiter keine Vermuthungen betreffs der Beziehungen dieses Products zum Muttermolekül ausgesprochen.

1) Ann. d. Chem. 41, 193.

2) Monatsh. f. Chem. 6, 7.

3) Rec. trav. chim. 2, 241.

4) Diese Berichte 24, 400.

Wir selbst haben vor Kurzem die Zersetzung der Cellulose durch Alkalihydrate in der »Schmelze« bei 200—300° studirt und dabei beträchtliche Mengen (25—35 pCt.) Essigsäure erhalten. Ausser der Annahme, welche diese Thatsache nahelegt, dass nämlich ein Rest $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ in der Molecularstructure der Cellulose eine wichtige Rolle spielt, können wir natürlich keine Schlüsse aus dieser Beobachtung ziehen¹⁾.

Es muss zugegeben werden, dass thatsächlich bis jetzt keine einfachen Zersetzungen der Cellulose entdeckt worden sind, und bis eine solche gefunden wird, ist ein systematisches Studium ihrer Constitution ausgeschlossen.

Es scheint also, dass wir uns fürs Erste noch dem Studium der Verbindungen der Cellulose zum Zweck der Entwicklung des Constitutionsproblems widmen müssen, und von diesem Gesichtspunkt aus ist es uns gelungen, in einer gänzlich neuen Richtung Beweismaterial zu sammeln.

Wir finden, dass Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff reagirt unter Bildung einer wohldefinirten Reihe von Thiocarbonaten, deren Natronsalze lösliche Körper sind; ihre Lösungen besitzen charakteristische und bemerkenswerthe Eigenschaften, welche die Verschiedenheiten zwischen Cellulose und anderen colloidalen Kohlehydraten wie Stärke noch näher illustriren.

Der Beschreibung dieser Verbindungen sei noch eine kurze Bemerkung über die Bedingungen vorausgeschickt, unter denen sich diejenigen Körper bilden, welche man allgemein mit dem Namen Alkalicellulose bezeichnen kann.

Die Reaction zwischen der Cellulose und den Alkalihydraten in concentrirter Lösung (12 pCt. Na_2O) wurde von Mercer im Jahre 1859 und später von Crum²⁾ sorgfältig studirt.

Nach diesen Forschern findet eine Vereinigung statt in dem Molecularverhältniss $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 2\text{NaOH}$, welches Verhältniss beim erschöpfenden Auswaschen der Substanz mit Alkohol sich reducirt auf $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$.

Wir haben kürzlich eine Reihe dieser Alkalicellulosen untersucht, welche dargestellt waren a) aus Fasercellulosen, wie Baumwolle, Leinen u. s. w. und b) aus denjenigen Cellulosen, welche als gelatinöse Hydrate aus der Lösung in Schweizer's Reagens ($\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) oder in dem kürzlich beschriebenen Reagens $\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ gefällt werden.

Beim Behandeln dieser Alkalicellulosen mit Benzoylchlorid nach der Vorschrift von Baumann³⁾ erhält man Cellulosebenzoate, und

¹⁾ T. Soc. Chem. Ind. 11, 966.

²⁾ Chem. Soc. Trans. 16, 406.

³⁾ Diese Berichte 19, 3218.

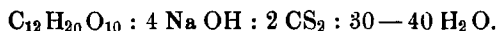
das Verhältniss der aufgenommenen Benzoylgruppen kann als ein Kriterium für die Anzahl von Hydroxylgruppen der Cellulose betrachtet werden, welche endgültig mit dem Alkalihydrat in Reaction getreten sind.

Die Cellulosen der Form b. lösen sich vollständig in Alkali auf und liefern Benzoate von definirter und constanter Zusammensetzung. Die Analyse derselben und die Bestimmung der Ausbeuten giebt Zahlen, welche mit der Formel eines Tetrabenzoats übereinstimmen, wenn man die Cellulose durch die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ ausdrückt. ¹⁾

Die nach Mercer behandelte und darauf mit Benzoylchlorid zur Reaction gebrachte Fasercellulose liefert Producte, welche Gemenge verschiedener Benzoate zu sein scheinen, da die analytischen Daten zwischen den auf die Di-, Tri- und Tetrabenzoyle Verbindung stimmenden Zahlen schwanken.

Es ist nicht unsere Absicht, an dieser Stelle auf eine specielle Beschreibung dieser Gruppe von Cellulosederivaten einzugehen. Wir führen dieselben nur an als einen Beweis für die Art und Weise, in welcher Cellulose und Alkali sich in der Alkalicellulose mit einander vereinigen, welche wir zur Darstellung der Thiocarbonate verwenden. Diese Reaction wollen wir nun in Kürze beschreiben.

Die Alkalicellulose wird dargestellt durch Behandeln von gebleichter Baumwolle oder anderer Cellulose in Form von Fäden oder Ganzzeug mit einer 15procentigen Lösung von Natronhydrat. Man lässt zur Vollendung der Mercer'schen Reaction einige Zeit stehen und befreit darauf die Alkalicellulose durch Abpressen von der überschüssigen alkalischen Lösung, von welcher sie das 3- bis 4fache ihres Gewichtes zurückhält. Man bringt dann das Product in einer zugestöpselten Flasche mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff zusammen. Die Reagentien werden in folgenden Verhältnissen angewandt:



Es findet sehr rasch eine Reaction statt, und nach 3—5stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Product, welches bei der Behandlung mit Wasser ausserordentlich anschwillt und schliesslich vollständig in Lösung geht. Aus dieser Lösung erhält man das reine Product, d. h. das Natriumsalz einer Celluloseethiosulfocarbonsäure nach verschiedenen Fällungsmethoden, von denen die folgenden die einfachsten sind: a) Behandlung mit Alkohol, b) mit Kochsalzlösung. Die Verbindung wird durch Alkohol in Massen von lederartiger Consistenz, durch gewöhnliches Salz in einem flockigen und aufgeschwemmten Zustande ausgefällt.

¹⁾ Chem. News. 67, 39.

Beim Wiederauflösen des Niederschlages in Wasser erhält man eine Lösung von ausserordentlicher Zähigkeit, welche die folgenden Eigenschaften besitzt.

a) *Freiwillige Coagulation.* Nachdem die Lösung während eines Zeitraumes, welcher von der angewandten Darstellungs- und Reinigungsmethode abhängig ist, gestanden hat, gesteht sie zu einer festen Coagulationsmasse, welche aus einer Cellulose (wasserhaltig) besteht und dasselbe Volum einnimmt, wie die ursprüngliche Lösung; diese coagulirte Masse schrumpft dann allmählich zusammen und umgibt sich mit einer gelben alkalischen Lösung (Trithiocarbonat). Bei diesem Zusammenschrumpfen behält die Cellulose vollkommen die Gestalt des sie enthaltenden Gefässes.

b) *Durch Hitze bewirkte Coagulation.* Die Lösung kann in dünnen Schichten bei Temperaturen, welche 50° C. nicht übersteigen, ohne merkliche Zersetzung eingedampft werden; die trockene Substanz ist alsdann noch vollkommen löslich.

Bei $70-80^{\circ}$ verdickt sich die Lösung jedoch rasch und bei $80-90^{\circ}$ ist die Coagulation eine fast momentane.

Diese Erscheinungen bringen die Thatsache zum Ausdruck, dass die Verbindung ein Product der Association von Cellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff darstellt, und die oben beschriebene Coagulation besteht in der Dissociation der Verbindung in ihre Bestandtheile.

c) *Durch Reagentien hervorgerufene Coagulation.* Aus dem Vorhergehenden wird es ersichtlich sein, dass die Regenerirung der Cellulose durch Reagentien bewirkt werden muss, welche entweder mit dem Alkali oder mit der schwefelhaltigen Gruppe reagiren; daher erhöhen Säuren und Säuresalze, Sulfite und Metalloxyde sämmtlich die Geschwindigkeit der Zersetzung.

d) *Eigenschaften der regenerirten Cellulose.*

Wir haben angenommen, die Cellulose werde unverändert aus den Lösungen wie oben beschrieben, regenerirt und das ist auch im Allgemeinen richtig.

Das Product gleicht sehr der normalen Cellulose in Beziehung auf ihre wesentlich negativen Eigenschaften wie die Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse und Oxydation, und aus dem Gesagten geht hervor, dass sie sich auch in Bezug auf Hydratation und im Allgemeinen auch in ihren physikalischen Eigenschaften ähnlich verhält.

Die Producte differiren jedoch etwas unter einander und auch von der normalen Cellulose in ihrer endgültigen Zusammensetzung, wie die unten folgenden Analysen zeigen:

a) Ist ein Product, welches durch freiwillige Coagulation hergestellt war und nach der gewöhnlichen Methode analysirt wurde.

b) Durch Coagulation bei 90°—100° hergestelltes Product, analysirt nach der Verbrennungsmethode mit Chromsäure.

Analyse: Ber. für $2 C_{12} H_{20} O_{10} + H_2 O$.

Procente: C 43.2, H 6.3.

a) Gef. » » 43.80, » 6.46.

b) » » » 42.9, 42.9.

Nach Obigem scheint es, dass der Kohlenstoffgehalt sich etwas verringert hat, und es muss auch bemerkt werden, dass die Anziehungsfähigkeit dieser Cellulose für Feuchtigkeit gestiegen ist, denn der normale Procentgehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit ist 10 gegen 7 in der ursprünglichen Fasercellulose. Die letztere scheint daher im Verlaufe der Behandlung einer Hydratation zu unterliegen und in die Verbindung $2 C_{12} H_{20} O_{10} + H_2 O$ überzugehen, und wir haben gefunden, dass dieselbe, wie das auch bei anderen Hydraten der normalen Cellulose der Fall ist, mit Jod unter Bildung einer blauen Färbung reagirt.

Zusammensetzung und Constitution des Products.

Die Constitution dieses Cellulosederivats lässt sich voraussagen 1) aus den Bedingungen, unter denen es sich bildet, und 2) aus den Umständen sowohl wie aus den Producten seiner Zersetzung, welche unter regulären Bedingungen mit den ursprünglich zur Reaction gebrachten Körpern identisch sind, d. h., welche in Alkali und Schwefelkohlenstoff und in einer Art von Cellulose bestehen, welche alle charakteristischen Eigenschaften der ursprünglichen Cellulose beibehalten hat.

Bei der ursprünglichen Reaction haben wir die folgenden Verhältnisse:

Cellulose	$Na_2 O$	$C. S_2 = S_2$
100	38	39

In dem durch Alkohol gereinigten Product gestaltet sich dies Verhältniss folgendermaassen (Durchschnitt mehrerer Analysen):

100	19	30
-----	----	----

Durch nochmaliges Auflösen und Wiederfällen mit Alkohol oder Kochsalzlösung schreitet die Dissociation weiter fort und die Verhältnisszahlen werden:

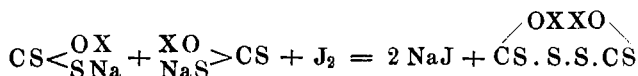
100	4.5	4.5.
-----	-----	------

Mit andern Worten, das Verhältniss $Na_2 O : S_2$ scheint constant zu bleiben in einem zu der Menge der Cellulose beständig abnehmenden Verhältniss. Die Thatsache, dass dieses Derivat eine Reihe von Zersetzungsformen aufweist und mit diesem Verhältniss bis zu der niedrigen oben angegebenen Grenze löslich bleibt, zeigt, dass die in Reaction tretende Einheit der Cellulose nicht constant ist und bis zu einem Molekül von sehr beträchtlicher Grösse anwachsen kann, mindestens bis zu $4 \times C_{12} H_{20} O_{11}$.

Die Constitution des Derivats kann durch die allgemeine Formel $CS < \begin{smallmatrix} OX \\ SNa \end{smallmatrix}$ ausgedrückt werden, in welcher X die veränderliche Celluloseeinheit, d. h. den in Reaction tretenden Rest bezeichnet. Dies ist jedoch nicht ein reiner und einfacher Celluloserest, sondern eine Alkalicellulose, eine Thatsache, welche man a priori erwarten kann und welche durch das Ergebniss der Behandlung der Lösung mit Benzoylchlorid bewiesen wird. Hierbei wird nämlich die Cellulose als Cellulosebenzoat ausgefällt. Die Formel kann daher auch geschrieben werden $CS < \begin{smallmatrix} O(X \cdot ONa) \\ SNa \end{smallmatrix}$, was, wie man sieht, in Uebereinstimmung mit den oben mitgetheilten analytischen Daten steht.

Die Verbindung kann mithin bezeichnet werden als das Natriumsalz der Alkalicellulose-Xanthogensäure. Die Lösung der Verbindung giebt glänzende gelbe Niederschläge mit Quecksilber- und Zinksalzen und einen orangegelben mit Bleisalzen. — Wie oben angegeben, dissociirt sich die gereinigte Verbindung spontan in Gegenwart einer beschränkten Menge Wasser in eine Cellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff, wodurch diese Ansicht über ihre Constitution bestätigt wird.

Die Lösungen werden durch Jodlösungen gefällt, der Niederschlag besteht aus einem jodfreien Thioderivat, welches leicht unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung wieder in Lösung gebracht werden kann. Diese Reaction liefert bei quantitativer Ausführung ziemlich constante Zahlen. Die allgemeine Reaction von Abkömmlingen dieser Gruppe findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



mit dem Verhältniss $J_2 : S_2$, wo S_2 die Hälfte des Gesamtschwefels des xanthogensauren Salzes darstellt. Das Verhältniss, welches wir in unserm Falle erhalten, beträgt genau noch ein halbes Mal so viel, wie das angegebene, es ist $3 J_2 : 4 S_2$, wo $4 S_2$ den Gesamtschwefel des Cellulose-Xanthogenats darstellt.

Es scheint daher, dass die Natriumatome in dem Alkalicelluloserest gleichfalls in Reaction treten, während der Sauerstoff fixirt wird, und die gefällte Verbindung ist in der That natriumfrei und löst sich leicht in verdünnten alkalischen Lösungen, ohne dass die Anwesenheit eines Reduktionsmittels erforderlich ist.

Bei Molekülen von solcher Complicirtheit giebt jedoch die Bestimmung der empirischen Zusammensetzung nur wenig Aufschluss über ihre chemische Natur.

Andererseits haben wir Reactionen beobachtet, welche auf constitutionelle Unterschiede von den normalen Cellulosen hinweisen,

so in Bezug auf die Wirkung von Lösungsmitteln und die Bildung ätherartiger Derivate.

Ueber diese Punkte behalten wir uns specielle Angaben für spätere Mittheilungen vor.

Die einzige Schlussfolgerung, welche sich aus dieser Reihe von Beobachtungen ziehen lässt, ist die, welcher wir schon vorweg Ausdruck gegeben haben, dass nämlich das in Rede stehende Derivat der Thiosulfocarbonsäureester einer Alkalicellulose ist.

Die gleichfalls mögliche Voraussetzung, dass sich bei der ursprünglichen Reaction ein Mono- oder Trithiocarbonat bilde, ist nicht im Einklang mit den Beobachtungen und auch von vornherein unwahrscheinlich. Diese Annahmen werden noch unwahrscheinlicher: 1. durch die Beobachtung, dass keine solche Reaction, wie die beschriebene, mit Alkalicellulose und Kohlenoxysulfid eintritt und 2. dadurch, dass es kein Anzeichen irgend welcher Art dafür giebt, dass ein Schwefelatom mit dem Celluloserest in Bindung steht.

Andererseits legt die Bildung von Cellulosethiocarbonaten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Kohlensäureestern der Cellulose oder Cellulosecarbonsäure nahe, und der Beweis von der Bildung derselben würde neue Ansichten über die Thätigkeit der Cellulose in der Pflanze und die allgemeine Physiologie der Pflanzenzelle eröffnen.

Die obigen Zeilen sind als eine vorläufige Mittheilung anzusehen; es leuchtet ein, dass eine Reihe weiterer Entwicklungen aus diesen Untersuchungen hervorgehen, und wir sind damit beschäftigt, das neue erschlossene Gebiet weiter zu erforschen.

218. J. W. Brühl: Die Ester der Camphersäure.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Unlängst theilte ich gemeinsam mit Hrn. R. Braunschweig Versuche über die Ester der Camphersäure mit¹⁾, welche eine Fortsetzung der vor Jahresfrist von uns veröffentlichten Arbeiten über den gleichen Gegenstand²⁾ bildeten. In unserer letzten Mittheilung wurde eine Methode zur directen Darstellung der sogenannten Ortho-Estersäuren angegeben, bestehend in der Einwirkung von Camphersäurehydrid auf die Alkohole oder ihre Natriumverbindungen und es wurde gezeigt³⁾, dass dieses Verfahren einer allgemeinen Anwendbarkeit zur Erzeugung von sauren Estern fähig ist. Da das Campher-

1) Diese Berichte 26, 284. 2) a. a. O. 25, 1796.

3) loc. cit. 26, 284 und 337.