

353. A. Nastukoff: Ueber einige Oxycellulosen und über das Molekulargewicht der Cellulose.

(Eingegangen am 12. Juli.)

In dieser Notiz möchte ich einige experimentelle Thatsachen betreffend die Frage der Umwandlung der Cellulose in die Oxycellulose mittheilen.

Als Ausgangsmaterial habe ich, ebenso wie in meinen ersten Versuchen¹⁾, das schwedische Filtrirpapier von Schleicher & Schüll benutzt; als Oxydationsmittel dienten Chlorkalk und Kaliumpermanganat.

Oxydation mit Chlorkalk.

I. Nachdem 30 g Filtrirpapier mit einem Liter klarer Chlorkalk-Lösung von 4° Baumé 24 Stunden stehen geblieben waren, wurde das Papier herausgenommen und ebenso 24 Stunden der Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt; dieselbe Behandlung wurde noch einmal wiederholt. Dann wurde das Papier mit Wasser und schwacher Essigsäure ausgewaschen und noch im feuchten Zustande in einem Liter 10-procentiger Natronlauge aufgelöst; die Dauer der Natronlaugewirkung erwies sich als gleichgültig (in meinen Versuchen, von 2 Stunden bis zu 3 Tagen). Aus der verdünnten, von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirten, alkalischen Lösung wurde die Oxycellulose mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen; wie schon bekannt, hält die Oxycellulose die mineralischen Bestandtheile stark zurück; ich habe aber bemerkt, dass beim abermaligen Auswaschen getrockneter und gepulverter Oxycellulose alle mineralischen Substanzen ganz leicht entfernt werden. Diese Oxycellulose besitzt alle bekannten allgemeinen Eigenschaften der Oxycellulosen, d. h. reducirt beim Erhitzen Fehling'sche Lösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und färbt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge diese goldgelb. Die Ausbeute betrug 45 pCt.; der unlösliche Rückstand, in der Menge von 30 pCt., hat sich nach seinen Eigenschaften und Analysenzahlen als unveränderte Cellulose erwiesen. Die trockne gepulverte Oxycellulose kann wiederum in 10-procentiger Natronlauge gelöst werden und büsst dabei garnichts von ihren Eigenschaften ein; nur geht das Auflösen langsam und unvollständig vor sich; so, z. B., ging bei einem viertägigen Versuch 70 pCt. der Oxycellulose in Lösung und wurde daraus mit Salzsäure wieder gefällt.

Dass die 10-procentige Natronlauge theilweise die Cellulose auflöst, war schon früher bekannt; in Folge dessen habe ich das ursprüngliche Filtrirpapier, in breiartiger Form, mit Natronlauge auf

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1892.

dieselbe Weise (drei Tage), wie die Oxycellulose behandelt. — In zwei Versuchen konnte ich beide Male aus der alkalischen Lösung 5 pCt. reducirender Oxycellulose mit Salzsäure ausfällen; wahrscheinlich war sie schon in dem ursprünglichen Papier vorhanden (vgl. Witz, Bull. Soc. Ind., Rouen 1883).

Die Verbindung mit Phenylhydrazin wurde hergestellt, indem ein Theil der Oxycellulose mit acht Theilen des Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurde.

Was die Analysen der oben beschriebenen Oxycellulose und ihrer Phenylhydrazinverbindung betrifft, so habe ich folgende Zahlen erhalten.

Oxycellulose (getrocknet bei 105—110°):

C 43.64, 43.78, 43.32, 43.13.

H 6.17, 6.21, 5.98, 6.08.

Die Phenylhydrazinverbindung (getrocknet bei 105—110°) enthielt Stickstoff: 0.78, 0.96, 0.84.

II. Der zweite Versuch unterschied sich von dem ersten insofern, als das Filtrirpapier (16 g) mit einem Liter klarer Chlorkalklösung von 4° Baumé in einem Kolben behandelt wurde, wobei durch die Flüssigkeit ein langsamer Strom von Kohlensäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs (2 Tage) geleitet wurde. — Die Analyse gab folgende Zahlen: C 43.53, H 6.13.

III. Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt wie der zweite; nur die Concentration der Chlorkalklösung war 12° Baumé (500 ccm auf 16 g Papier). — Die Ausbeute betrug 45 pCt.; die Menge des in der Natronlauge unlöslichen Rückstandes (nach dem Auswaschen mit Essigsäure, wie oben angegeben) war sehr klein. Dieser Versuch wurde zweimal angestellt. Die Analysen gaben mir folgende Zahlen.

Oxycellulose (getrocknet bei 105—110°):

a) C 43.31, 43.74.

H 6.47, 6.42.

b) C 43.69.

H 6.51.

Die Phenylhydrazinverbindung (getrocknet bei 105—110°) enthielt Stickstoff: 0.62, 0.81.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

I. Die Oxydation mit Permanganat geschah in der Kälte, in 1-procentiger neutraler Lösung, wobei diese portionenweise zugeführt wurde; nach der Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe jedesmal ausgegossen und der Rückstand, um Mangansuperoxyd zu entfernen (was nur sehr langsam, innerhalb einige Stunden, vor sich geht), mit 10-procentiger Schwefelsäure erhitzt und dann die Oxydation wieder aufgenommen. Im Ganzen wurden verbraucht auf 16 g Papier: 1100 ccm Kaliumpermanganatlösung.

Am Schluss ging die Oxydation nur äusserst langsam vor sich; nach dem Entfernen des Mangansuperoxyds wurde der Rückstand in der Natronlauge gelöst, mit Salzsäure ausgefällt u. s. w., wie das oben beschrieben ist. Die Ausbeute betrug 40 pCt.; von dem unlöslichen Rückstand bildeten sich nur Spuren. Die Verbindung mit Phenylhydrazin wurde auf die beschriebene Weise hergestellt. Die Analysen gaben mir folgende Zahlen:

Oxycellulose (getrocknet bei 105—110°): C 42.12, 42.26; H 6.20, 6.11.

Die Phenylhydrazinverbindung enthielt Stickstoff: 1.35, 1.08, 1.21.

II. 16 g Papier in breiartiger Form blieben zwei Wochen mit 2500 ccm 1-procentiger neutraler Lösung von Permanganat stehen; danach Filtration, Entfärben, Auswaschen, Auflösen in der Natronlauge u. s. w., wie früher. Die Ausbeute betrug 40 pCt.; die Permanganatlösung wurde nicht vollständig entfärbt. Nach der Analyse (getrocknet bei 105—110°) ergab sich:

C 42.66, H 6.19.

III. Ich erhitzte 16 g Papier mit 1600 ccm 15-procentiger Schwefelsäure, in welcher 18 g Permanganat aufgelöst waren, auf dem Wasserbad bis zum Entfärben der Flüssigkeit; ich goss dann die Flüssigkeit ab und wiederholte dasselbe Verfahren noch einmal. Dann entfernte ich das Mangansuperoxyd mit 10-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad, löste die Oxycellulose in der Natronlauge u. s. w. Die Ausbeute betrug 40 pCt. Die Menge der zurückgebliebenen, unlöslichen Cellulose war, ebenso wie in dem Versuch II, unerheblich. Die Analysen gaben mir für die Cellulose selbst (getrocknet bei 105—110°): C 42.71, H 6.27; für die Phenylhydrazinverbindung: N 1.20, 0.96.

Beim Destilliren mit Salzsäure gab die Oxycellulose IIIa (Oxydation mit Chlorkalk) 1.09 pCt. Furfurol (nach Krüger und Tollens bestimmt).

Bei der Oxydation mit Chlorkalk ergibt sich demnach in der empirischen Zusammensetzung der erhaltenen Oxycellulosen ein Sauerstoffatom mehr auf 4 oder 6 Gruppen $C_6H_{10}O_5$ als in der Cellulose selbst (die berechneten Mengen sind: C 43.37, H 6.02 resp. C 43.72, H 6.07); bei der Oxydation mit Permanganat — 2 Sauerstoffatome mehr auf 4 oder 6 Gruppen $C_6H_{10}O_5$ als in der Cellulose. Der Stickstoffgehalt der Hydrazone stellt sich auch als ziemlich gleichmässig heraus und stimmt ungefähr mit der berechneten Menge, wobei ich vermüthe, dass aus 4 oder 6 aufgenommenen Sauerstoffatomen, je nachdem wir die Formel $4C_{36}H_{60}O_{31}$ (im ersten Falle) oder $6C_{34}H_{40}O_{21}$ (im zweiten Falle) annehmen, nur ein Atom sich mit Phenylhydrazin zu Hydrazon verbindet.

Der berechnete Stickstoffgehalt beträgt 0.68—0.69 für Chlorkalkoxycellulose, 1.33—1.38 für Permanganatoxycellulose.

Die Oxycellulose I (Chlorkalklösung, wurde am Rückflusskühler 4 Stunden lang auf directem Feuer mit 15-procentiger Schwefelsäure erhitzt, wobei sie aufquoll und dieselbe kleisterähnliche Form wie beim Ausfallen aus der Natronlauge annahm. Die Analysen der bei 105—110° getrockneten Substanz gaben: C 43.16, H 6.22; in dem Hydrazon: N 0.93.

Die Reduction der Oxycellulose II (Permanganatlösung) in der alkalischen Lösung mit Natriumamalgam ist nicht gelungen; ebenso wenig die Oxydation mit Bromwasser, beim Kochen, und mit 1-procentiger Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 110°. In allen diesen Versuchen konnte ich kein Verschwinden der reducirenden Eigenschaften der Oxycellulose bewirken.

Die Wirkung der alkoholischen Lösung von Aetznatron.

Die Wirkung der Natronlauge auf die Oxycellulosen ist besonders charakteristisch. Wir haben schon gesehen, dass die Oxycellulosen in der Natronlauge in der Kälte ohne Veränderung sich auflösen, wie das schon früher für andere Oxycellulosen bekannt war (Cross und Bevan, Faber und Tollens u. And.). Beim Erhitzen der Oxycellulose II (Permanganat) mit 5-procentiger alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler, nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, habe ich 70 pCt. eines weissen Pulvers erhalten, das nicht mehr reducirt und kein Hydrazon bildete. Die Analyse gab mir: C 42.83, H 6.19; getrocknet bei 105—100°. Zum zweiten Male ergab derselbe Versuch mit der Oxycellulose III (Permanganat) dieselben Resultate; die nicht reducirende Substanz enthielt:

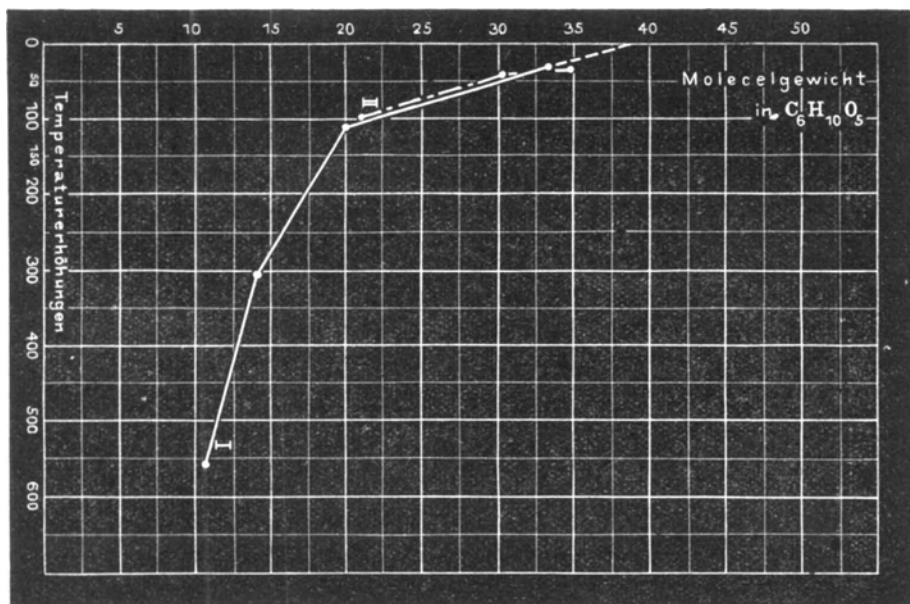
C 43.19, 42.89. H 6.47, 6.32.

Die Ausbeute betrug 50 pCt.

Diese Resultate geben Grund zu der Annahme, dass die Oxycellulosen ein Gemisch oder eine chemische Verbindung zweier Oxycellulosen derselben empirischen Zusammensetzung sind: Eine derselben ist verhältnissmässig leicht zerstörbar durch Alkali, besitzt reducirende Eigenschaften und die Fähigkeit ein Hydrazon zu bilden, die andere aber reducirt nicht, bildet kein Hydrazon und unterliegt schwieriger der Natronlauge Wirkung. (Vergl. Faber und Tollens, diese Berichte 32, 2589; Bumcke und Wolfenstein, diese Berichte 32, 2493.) Abgesehen von den Analysen, war diese Ansicht zum ersten Male bereits von Witz ausgesprochen (loc. cit.); er unterschied nämlich darin eine reducirende Substanz oder Celluloglucose und eine nicht reducirende oder echte Oxycellulose, welche die Eigenschaft zeigt, basische Farbstoffe und Metalloxyde anzuziehen. Die nicht reducirende Oxycellulose, die ich erhalten habe, besitzt ebenfalls diese letztere Eigenschaft.

Ueber das Molekulargewicht der Cellulose und der Oxycellulose.

Die Bestimmung der Molekulargewichte kann zweifellos zur Chemie der Oxycellulosen beitragen. Infolgedessen habe ich, nach Schützenberger, eine Triacetylcellulose und eine Triacetyloxycellulose (I, Chlorkalk) hergestellt. Diese Ester wurden in Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Aus dem Molekulargewichte dieser Verbindungen hielt ich es für am wahrscheinlichsten richtige Schlüsse auf das Molekulargewicht der ursprünglichen Cellulose resp. Oxycellulose ziehen zu können. Was die früheren Angaben betrifft, so liegen entweder überhaupt keine Zahlen vor ¹⁾, oder solche, bei denen die Concentration der Lösungen nicht angegeben ist ²⁾. Diese Bestimmungen könnten



auch entscheiden, ob die Umwandlung der Cellulose in die Oxycellulose wirklich als nichts anderes als die Hydrolyse — mit oder ohne gleichzeitige Oxydation — anzusehen ist, wie das von Zanotti ³⁾ und von Bumcke und Wollfenstein ⁴⁾ hervorgehoben worden ist.

¹⁾ Cross und Bevan, Chem. News Bd. 66, S. 40; Skraup, diese Berichte 32, 2413.

²⁾ Bumcke und Wollfenstein, l. c.

³⁾ Ann. Soc. Chim., Milano 1899, 27.

⁴⁾ l. c.

Die Bestimmung selbst wurde nach der Siedepunktmethode, im zweiten Beckmann'schen Apparat¹⁾, ausgeführt. Die Ester wurden bei 110° getrocknet. Als Lösungsmittel verwendete ich fractionirtes Nitrobenzol, aus krystallisirtem Benzol hergestellt. Die Temperaturerhöhungen, konnte man bis zu 0.003° genau ablesen. Die verschiedenen Werthe sind folgende:

Substanz	Nitrobenzol (nach Abzug 0.2 g)	Temperatur- erhöhung
A) Celluloseester		
1. 1.0555 g	19.12 g	0.030
2. 2.3515 »	19.12 »	0.107
B) Celluloseester		
3. 4.2285 g	17.20 »	0.302
4. 5.9000 »	17.20 »	0.555
C) Oxycelluloseester		
1. 0.9750 g	15.94 »	0.030
2. 1.1595 »	15.94 »	0.041
D) Oxycelluloseester		
3. 1.9550 »	15.87 »	0.100

Die Constante für Nitrobenzol ist 50²⁾. Daraus ergeben sich folgende Molekulargewichte: 9550, 5748, 4070, 3091, 10200, 8866, 6160. Auf Grund dieser Werthe sind die Curven auf S. 2241 (I für die Cellulose und II für die Oxycellulose) aufgezeichnet: die Abscissen stellen die Temperaturerhöhungen dar, die Ordinaten die Molekulargewichte berechnet in $C_6H_{10}O_5$, welche man erhält, wenn man die unmittelbaren Molekulargewichte durch 288 resp. 292 dividirt.

Aus dem gleichen Verlauf der beiden Curven kann man auf das Molekulargewicht der beiden Substanzen schliessen und demnach die oben aufgestellte Hypothese der Hydrolyse für die Chlorkalkoxycellulose verneinen. — Mit Hilfe der graphischen Extrapolation (s. Beckmann, Zeitschr. phys. Chem., Bd. 2 und 8) ergibt sich für die Cellulose ein Molekulargewicht von $40C_6H_{10}O_5$. Ob in der Wirklichkeit dieses Gewicht viel grösser ist, erscheint mir zweifelhaft; dagegen spricht schon der Umstand, dass beim Erkalten erstarrte Lösungen beim Erwärmen vollständig wieder aufthauen und in folgedessen zu den niederen Colloïden gehören (Sabanejew), denn die höheren oder echten Colloïde, d. h. mit höherem Molekulargewicht als 30000, verlieren dabei theilweise ihre Löslichkeit (Ljubawin). — Und da nun zu den Letzteren auch die Stärke gehört, welche, nach Brown und Morris (Journ. Chem. Soc. 1888, 1889) ein Molekulargewicht von 32400 be-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. Bd. 8.

²⁾ Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1895.

sitzt, so kommen wir zu dem Schlusse, dass das Cellulosemolekül kleiner ist, als das der Stärke. Vom Standpunkte der Pflanzenphysiologie bietet diese Schlussfolgerung ein grosses Interesse dar. —

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg.

354. Carl Neuberg: Ueber die Harnpentose, ein optisch inactives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Emil Fischer¹⁾ sprach am Schlusse seines zusammenhängenden Vortrags über die Synthesen in der Zuckerreihe die Vermuthung aus, dass der Aufbau der Kohlehydrate im Organismus in ähnlicher Weise erfolge, wie er selbst ihre Synthese bewerkstelligte, d. h. dass das primäre Product der Assimilation die inactive, racemische Form sei, deren eine Componente durch biologische Prozesse als Zucker der Vernichtung anheimfällt, während die andere intact bleibt. So könnte man erklären, dass bisher ausschliesslich optisch active Zucker²⁾ in der Natur beobachtet sind.

Wenn auch nach den späteren ausgedehnten Untersuchungen von Brown und Morris über diesen Gegenstand die Fischer'sche Ansicht nicht unter allen Umständen zutreffen braucht, so erscheint ihre Richtigkeit doch in dem im Folgenden beschriebenen Falle nicht ausgeschlossen, in welchem zum ersten Male ein optisch inactiver, racemischer Zucker in der Natur gefunden ist.

Vor etwa 8 Jahren entdeckte E. Salkowski³⁾ das Vorkommen von Pentose im Harn und stellte diesen für die physiologische Chemie hochbedeutsamen Befund durch eine Reihe von Analysen des Osazons, durch Isolirung beträchtlicher Mengen Furfurols, durch den positiven Ausfall der Tollens'schen Phloroglucin- und Orcin-Probe, kurz durch alle Reactionen, die für Pentose charakteristisch sind, ausser Zweifel. Derartige Fälle, bei denen Pentose, die man früher nur als Zucker

¹⁾ Diese Berichte 23, 2138.

²⁾ Wohl sind natürlich vorkommende inactive Derivate von Zuckern bekannt, so die Alkohole Dulcit, Adonit und Erythrit. Dieselben sind aber nicht racemisch, sondern verdanken ihre optische Inactivität intramolekularem Ausgleich und entstehen dementsprechend durch Reduction der zugehörigen activen Aldosen, wie dies bezüglich der *d*-Galactose, der *l*-Ribose und der *d*-Erythrose nachgewiesen ist.

³⁾ Centralbl. f. d. med. W. 1892, No. 19 und 35.