

Das weinsaure Salz der racemischen Base schmilzt bei 39—40° und krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser, das der *d*-Base schmilzt bei 134—135° und hat kein Krystallwasser.

Analyse des sauren *d*-weinsauren *d*-Alkins.

0.1706 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₄. Ber. C 58.41, H 5.49.

Gef. » 58.48, » 5.65.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß auch die Alkine sich spalten lassen. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hier der erste Fall der Spaltung eines Alkins vorliegt. Bei einem Versuch, die beiden aktiven Komponenten durch Reduktion mittels Natrium und absolutem Alkohol in die entsprechenden Pipecolylalkine überzuführen, entstand durch Wasserabspaltung und nachherige Reduktion der ungesättigten Verbindung ausschließlich Stilbazolin. Es scheint also, daß die Phenylgruppe den Austritt des Wassers erleichtert, denn das entsprechende α -Methyl-picolylalkin läßt sich zu α -Methyl-pipecolylalkin reduzieren. Wäre die Reduktion gelungen, hätte man zu zwei optisch-aktiven Alkinen gelangen müssen, die nicht Antipoden sind, daher durch verschiedene Löslichkeit der Salze oder der Basen selbst eventuell zu trennen waren.

Diese Verbindungen wären von Interesse gewesen, da sie mit dem Conhydrin strukturverwandt sind und nur an Stelle der Methylgruppe einen Phenylrest enthalten.

185. Carl G. Schwalbe: Über das Reduktionsvermögen einiger Cellulosearten.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Für eine Untersuchung über das Bleichen von Zellstoff war es wünschenswert, eine Methode zu besitzen, die eine Feststellung des jeweiligen Bleichgrades gestattet. Wird Zellstoff überbleicht, so bilden sich, wie ich demnächst zeigen werde, chlorierte Produkte nur in kleinen Anteilen, hauptsächlich entstehen Stoffe oxycelluloseartiger Natur. Wird die Bleiche unter Zugabe von Mineralsäuren durchgeführt, so können auch Hydrocellulosen gebildet werden. Ich habe nun versucht, das Reduktionsvermögen der genannten Stoffe zu ihrer Charakterisierung heranzuziehen. In der Tat haben sich nun so beträchtliche Unterschiede im Reduktionsvermögen von normalen gebleichten und überbleichten Sulfitcellulosen ergeben, daß die gefundenen Werte einen Rückschluß auf den Bleichgrad gestatten. Über

diese Bestimmungen des Bleichgrades der Sulfitcellulose werde ich an anderem Orte berichten.

Die für das Reduktionsvermögen von Hydro-, Oxy- und Hydratcellulosen gefundenen Zahlen können jedoch auch meines Erachtens zur chemischen Unterscheidung dieser wenig gekannten Cellulosearten herangezogen werden. Die Werte der unten folgenden Tabelle wurden, wie folgt, bestimmt:

Von der zu untersuchenden Cellulose wird in einer Probe von ca. 3 g eine Wassergehaltsbestimmung im Toluoltrockenschrank gemacht¹⁾. In einer zweiten lufttrocknen Probe wird das Reduktionsvermögen bestimmt und der durch Analyse ermittelte Wert auf 100 g absolut trockne Cellulose umgerechnet. Zur Bestimmung dieser »Kupferzahl« der Cellulose, wie ich die neue Konstante kurz nennen möchte, werden etwa 3 g lufttrocken in möglichst fein verteiltem Zustande mit etwa 200 ccm Wasser angerührt und mit 100 ccm Fehling-Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Die Kochzeit wird erst vom Eintritt des lebhaften Siedens ab gerechnet; die für das Aufheizen der Flüssigkeit erforderliche Zeit wird nicht berücksichtigt. Es ist unbedingt notwendig, unter lebhaftem Rühren zu erhitzen, da die Flüssigkeiten äußerst heftig stoßen. Da es zur Erzielung gleichmäßiger Resultate notwendig ist, in gleichbleibender Konzentration zu arbeiten, muß auch für Rückfluß gesorgt werden.

Unter diesen Umständen erwies sich der von Gnehm²⁾ vor Jahren angegebene Apparat: Rundkolben mit Zentrifugalrührer und Rückflußkühler, als vorzüglich geeignet. Nach Ablauf der Siedezeit wird heiß durch ein gehärtetes Filter auf der Saugflasche filtriert und mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion ausgewaschen. Je nach dem Reduktionsvermögen der angewendeten Cellulose bleibt auf dem Filter eine mehr oder weniger rotbraune Fasermasse bezw. Zellstoffschleim. Man löst unter ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (6.5 %, ca. 30 ccm) das Kupferoxydul heraus, saugt die blaugrüne Lösung wiederum durch ein gehärtetes Filter ab, wäscht mit siedendem Wasser völlig aus und engt, wenn nötig, das Filtrat so weit ein, daß es, in eine Platinschale gefüllt, der Elektrolyse unterworfen werden kann. Die Elektroanalyse wurde den maßanalytischen Methoden vorgezogen, da sie bei gleicher Genauigkeit weder Anfertigung noch dauernde

¹⁾ H. Hofmann (Dissertation, Göttingen 1906) hat festgestellt, daß Cellulose schon bei 90° chemischen Veränderungen unterliegt. Ich kann diesen Befund besonders für überbleichte Cellulosen bestätigen; ich bestimme daher stets Wasser und Reduktionsvermögen in getrennten Proben.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1208.

Nachprüfung von Maßflüssigkeiten erfordert. Die colorimetrische Methode wurde wegen des möglichen, durch die Disposition des Beobachters bedingten Fehlers außer acht gelassen. Sehr empfehlenswert ist Elektroanalyse unter Verwendung einer Rühranode; mit Verwendung dieser kann man in 1/2—1 Stunde eine Kupferbestimmung durchführen.

Bei genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen ergeben sich gut übereinstimmende Werte, z. B. für Sulfitcellulose

		Kupfer	Kupfer-
			zahl
Versuch a)	3.9022 g Sbst. (auf Trockensbst. umgerechnet)	0.1548 g	3.9
» b)	3.9341 » » (» » » »)	0.1537 »	3.9

Reduktionsvermögen einiger Cellulosearten.

Nr.	Material	Kupferzahlen	
1.	Verbandwatte	1.64	1.8
2.	Mercerisiertes gebleichtes Macogarn, gemahlen	1.9	1.6
3.	»Glanzstoff«, Kunstseide	1.1	—
4.	Hydrocellulose	5.2 ¹⁾	5.8 ²⁾
5.	Pergamentpapier, gemahlen	4.2	—
6.	Geblichte Sulfitcellulose	3.9	3.9
7.	»Pergamyn«, Zellstoffschleim	3.5	3.0
8.	Überbleichter Sulfitzellstoff	19.3	—
9.	Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7.9	7.6
10.	Geblichte Baumwolle, Hadernhalbstoff	6.5	5.6 ³⁾

Nr. 1 der Tabelle, die Verbandwatte, stellt eine der reinsten Formen der Cellulose dar. Man sieht jedoch aus dem allerdings geringen Reduktionsvermögen, daß durch den Bleichprozeß eine chemische Veränderung stattgefunden hat, denn nach allen Autoren soll reine Cellulose kein Reduktionsvermögen zeigen.

Nr. 2 der Tabelle betrifft eine technische mercerisierte Cellulose, ein gebleichtes Macogarn, das im Papierholländer vermahlen wurde, um die stark gezwirnten Fäden aufzulösen und der Einwirkung der Fehling-Lösung zugänglich zu machen. Das Reduktionsvermögen hat durch den Mercerisationsprozeß offenbar eine nur unwesentliche Zunahme erfahren. Danach scheint es zweifelhaft, ob die Veränderung, welche die Baumwolle durch Mercerisation erfährt, chemischer Natur ist⁴⁾. Bei einer künstlichen Seide, dem »Glanzstoff« (aus Kupferoxydammoniaklösung), ist die Kupferzahl noch geringer. Vorderhand war sie jedoch nicht genau zu bestimmen, da die Kunst-

¹⁾ aus Verbandwatte.

²⁾ aus Filtrierpapier.

³⁾ ausgekocht.

⁴⁾ Vergl. dagegen Wichelhaus und Vieweg, diese Berichte 40, 441 [1907].

seide mit der Fehling-Lösung anscheinend die von Normann¹⁾ beschriebene, blaue Kupferverbindung einging. Ähnliche Schwierigkeiten traten auf, als Verbandwatte, ohne Spannung mercerisiert, untersucht wurde. Jedenfalls liegt die Kupferzahl derjenigen der Kunstseide sehr nahe.

Wesentlich verschieden von der mercerisierten bzw. hydratisierten Cellulose erweist sich die Hydrocellulose, wie sie durch Behandlung von Verbandwatte oder Filtrierpapier mit 3-prozentiger Schwefelsäure erhalten werden kann. Es wird daher unwahrscheinlich, daß, wie Ost²⁾ vermutet, Hydrocellulosen und Hydratcellulosen identisch sind. Die in Angriff genommene Prüfung der verschiedensten hydratisierten Cellulosen (aus Viscose usw.) wird Aufschluß darüber geben, ob, wie es den Anschein hat, die durch Alkalibehandlung entstehenden Hydratcellulosen scharf unterschieden sind von den durch Einwirkung von Säuren erhältlichen Hydrocellulosen. Pergamentpapier scheint den Übergang zwischen Hydrat- und Hydrocellulosen zu bilden.

Ein Vergleich der Werte für eine normale gebleichte Sulfitcellulose und einen daraus durch »Totmahlen« im Papierholländer bereiteten »Pergamyn«-Stoff zeigt, daß diese in ihren physikalischen Eigenschaften so verschiedenen Cellulosearten sich im Reduktionsvermögen kaum unterscheiden. Man hat früher angenommen, daß bei der Entstehung von Zellstoffschleim eine Hydratisierung stattfindet. Nun hat Hofmann³⁾ nachgewiesen, daß Sulfitzellstoff und daraus bereiteter Zellstoffschleim bei vergleichender Hydrolyse gleiche Zuckerwerte geben. Hofmann hat daraus gefolgert, daß Pergamyn mit Sulfitzellstoff chemisch identisch sein müsse, Hydratation also nicht stattgefunden habe. Die oben gegebenen Zahlen scheinen diese Ansicht zunächst zu bestätigen. Berücksichtigt man aber, daß mercerisierte Cellulose sich von nichtmercerisierter im Reduktionsvermögen nur unwesentlich unterscheidet, während doch andererseits durch die Analyse (Cross, Bevan, Ost, Girard usw.) Hydratation nachgewiesen ist, so scheint es, als ob man aus dem Fehlen chemischer Unterschiede nichts bezüglich der Hydratation folgern darf.

Auffallend ist die Kupferzahl der überbleichten Cellulose, wenn man sie mit derjenigen für reine Oxycellulose vergleicht. Solche wurde nach Nastukoff⁴⁾ aus Filtrierpapier und Chlorkalklösung bereitet und durch Lösen in Natronlauge und Wiederfällen mit

¹⁾ Chemiker-Ztg. 1906, 584.

²⁾ Ost, Ztschr. f. angew. Chem. 1906, 994.

³⁾ Dissertation, Göttingen 1906.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 2237 [1900].

Säure gereinigt. Die Reinigungsoperationen verursachen ein starkes Zurückgehen der Kupferzahl. Man darf wohl annehmen, daß, wie Bumcke und Wolfenstein¹⁾ hervorgehoben haben, eine »Hydracellulose«, wie diese Autoren gewisse Oxycellulosen nennen, durch Natronlauge in Cellulose (Alkohol) und Acidcellulose (Säure) gespalten wird. Diese Spaltung, die bei Siedehitze sehr rasch eintritt, wird in der Kälte unvollständig sein, so daß man aus Natronlauge-
lösung Cellulosen von reduzierenden Eigenschaften zurück erhält.

Nr. 10 der Tabelle soll nur zeigen, daß die Cellulose, die als Gewebe im menschlichen Haushalt ihre Dienste getan und als Lumpenmaterial zur Papierfabrikation dient, in diesem Stadium der Verwendung chemische Veränderungen erfahren hat, die auf teilweise Bildung von Oxy- bzw. Hydrocellulosen schließen lassen.

Es wird beabsichtigt, die Untersuchung auf die verschiedenen Abarten der Oxy-, der Hydro- und Hydratcellulosen auszudehnen.

Ich bitte daher die Herren Fachgenossen, mir die Bearbeitung des gekennzeichneten Gebietes noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Darmstadt, 12. März 1906. Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

186. Julius Meyer und H. Eggeling: Zur Kenntnis der Thiosulfate²⁾.

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Die Thiosulfatdoppelsalze gehören zu einer Klasse von Salzen, über deren Bau wir leider nur mangelhaft unterrichtet sind. Einen Anlauf zur Aufklärung der komplexen Natur dieser Verbindungen hat bisher nur Barth³⁾ unternommen. Bevor nun in dieser Richtung weiter gearbeitet wird, schien es uns wünschenswert, noch mehr wahre Doppelsalze der Thioschwefelsäure darzustellen und von den Mischkrystallen zu unterscheiden.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2499 [1899]. Die Autoren geben an, daß 1 g Hydracellulose (aus Cellulose und Wasserstoffsperoxyd) etwa 15 ccm Fehlinglösung reduziert. Bei der Umrechnung auf 100 g ergibt sich daraus die Kupferzahl zu 13.2. Meine Werte für rohe überbleichte Cellulose sind noch beträchtlich höher.

²⁾ Auszug aus der Breslauer Dissert. von H. Eggeling.

³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **9**, 176.