

Böttiger, Dr., Eduard, }
 Sedanstr. 16, }
 Meister, Herbert, Raeck- } Dresden-A., { (durch R. Schmitt
 nitzstr. 22, } und R. Möhlau);
 Gericke, Heinrich, Lindenau-Leipzig, }
 Gysae, G., Schillerstr. 83, II., Charlottenburg (durch S. Ga-
 briel und J. Ephraim);
 Hauser, à l'Institut chimique de }
 Nancy, }
 Marie, agrégé à la Faculté de me- } (durch A. Haller und
 decine et de pharmacie de Tou- } A. W. von Hofmann).
 louse (Departement de la Ga- }
 ronne), }

Der Vorsitzende:

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

I. V.

H. Jahn.

Mittheilungen.

283. C. F. Cross und E. J. Bevan: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Im 8. Heft Dieser Berichte S. 1186 ist eine Mittheilung von J. Lifschütz erschienen unter dem Titel: »Ueber die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern.«

Das experimentelle Material, welches in dieser Abhandlung enthalten ist, ist beschränkt auf die Resultate des Studiums der Einwirkung einer verdünnten Mischung von Schwefelsäure (32 pCt. H_2SO_4) und Salpetersäure (18—20 pCt. HNO_3) auf Kiefernholz. Die Hauptproducte waren Cellulose (38—40 pCt.) und Oxalsäure (29—30 pCt.). Die intermediären Abkömmlinge des nicht-cellulose- oder ligninartigen Bestandtheils des Holzes wurden nicht weiter studirt, als um nachzuweisen, dass das Aggregat eine sehr geringe Menge Stickstoff enthielt und dass die Spaltung der Lignocellulose mehr der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure als der Bildung von Nitraten, Nitro- oder Nitrosoverbindungen zuzuschreiben ist.

Ueber die Richtigkeit dieser Beobachtungen kann selbstverständlich kein Zweifel obwalten; doch glauben wir, dass der Werth derselben noch grösser gewesen wäre, wenn der Verfasser sich nicht nur auf die Aufgabe beschränkt hätte, »eine vollständige Isolirung der Cellulose aus Pflanzenfasern bei guter Ausbeute und einer möglichst verdünnten Salpetersäure« zu erzielen.

Ohne auf eine genauere Kritik der in der genannten Abhandlung enthaltenen Resultate einzugehen, halten wir es für zweckmässig, die Ergebnisse unserer Untersuchung über diesen Theil eines ausgedehnteren Gebietes mitzutheilen, um den Eindruck zu berichtigen, welcher einmal durch den Titel und dann auch durch den Gegenstand der Mittheilung hervorgerufen wird, nämlich dass die Schlussfolgerungen des Verfassers sich auf die Pflanzenfasern im Allgemeinen und auf die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben innerhalb einer grossen Reihe verschiedener Bedingungen anwenden lassen. Denn dies ist sicherlich nicht der Fall.

Vor einigen Wochen machten wir der Londoner chemischen Gesellschaft über diesen Gegenstand eine Mittheilung, welche im Auszug in den »Proceedings« (No. 96, S. 61) erschienen ist. Die Untersuchungen, welche wir mitgetheilt haben, beziehen sich auf den Mechanismus der Einwirkung der Säure in sehr verdünnter Form (4—7 pCt. HNO_3) auf die typische Lignocellulose — die Jutefaser. — Wir haben zunächst die folgenden Punkte in Bezug auf diese Reactionen festgestellt:

1. Die gelben Producte, welche bei der Einwirkung einer mässig concentrirten Säure auf die verholzte Faser erhalten werden, sind stark saure Verbindungen, in denen das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff ein sehr niedriges ist. So hat eines dieser Producte, dessen Baryum- und Calciumverbindung analysirt wurden, die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_{25}$, und die Salze haben die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_{25}\text{M}_4$ (Chem. Soc. J. 38, 666).

2. Die Jutefaser wird durch die Einwirkung der verdünnten Säure (5 pCt. HNO_3) bei 50—60° C. vollständig gespalten in Cellulose (unlöslich) und lösliche Abkömmlinge des nicht celluloseartigen Bestandtheils; ferner entstehen Oxalsäure und gasförmige Producte. Die Ausbeute an der nach dieser Methode isolirten Cellulose ist beträchtlich geringer als nach der üblichen Methode der Bromirung (Müller) oder der Chlorirung (Cross und Bevan) und darauf folgender Behandlung mit Alkalien, indem die letzteren Prozesse 75 pCt. Ausbeute liefern gegen 60—65 pCt. bei der obigen Methode (5 pCt. HNO_3).

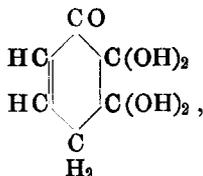
3. Die spezifische Wirkung der Salpetersäure in dieser verdünnten Form wird aufgehoben durch Zusatz von Harnstoff (Watt's Dictionn., Neue Ausgabe, Artikel Cellulose) und ihre Wirkung lässt sich dann

nicht mehr unterscheiden von derjenigen der nicht oxydirend wirkenden Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure (5—10 pCt.). Es leuchtet also ein, dass die salpetrige Säure, welche bei der Desoxydation der Salpetersäure durch die Fasersubstanz entsteht, ein wesentlicher Factor der Zersetzung ist. (Vergl. Acworth und Armstrong, Chem. Soc. J. 31, 54).

4. Was die Cellulosen betrifft, so sind dieselben verhältnissmässig widerstandsfähig gegen die Einwirkung der Salpetersäure in verdünnter Form, durch eine concentrirtere Säure jedoch werden sie angegriffen und in das als Oxycellulose (Cross und Bevan, Chem. Soc. J. 43, 22) bekannte Derivat übergeführt. Die Abwesenheit von Zwischenproducten bei dieser Zersetzung ist bemerkenswerth.

5. Nitrate der Jutefasersubstanz bilden sich unter ähnlichen Bedingungen wie die, bei denen Baumwollcellulose »nitriert« wird. Drücken wir erstere empirisch durch die angenäherte Formel $C_{12}H_{18}O_9$ aus, so ist das höchste Nitrat, welches sie liefert, das Tetranitrat, $C_{12}H_{14}O_5(NO_3)_4$, (Chem. Soc. J. 55, 199).

Unsere späteren Untersuchungen haben sich aus der Beobachtung entwickelt, dass die specifische Wirkung verdünnter Salpetersäure bei der Zersetzung des nicht-celluloseartigen Bestandtheiles, der Lignocellulose, eine gemeinsame Reaction von Salpetersäure und salpetriger Säure ist. Wir haben schon gezeigt, dass die Jutefasersubstanz eine Verbindung ist, die durch die Gegenwart geschlossener Kohlenstoffringe, wahrscheinlich von der Formel



charakterisirt ist. Diese Ringe sind mit einander durch Sauerstoffcondensation zu einem Complex von 18 Kohlenstoffatomen vereinigt. Die Anwesenheit dieser letzteren Verbindung ist es, welche die wohldefinierte Vereinigung der Fasersubstanz mit Chlor unter Bildung eines dem Mairogallol nahestehenden Chinonchloridabkömmlings bedingt. (Chem. Soc. J. 55).

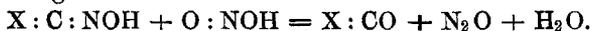
Von derartigen Gruppen sollte man erwarten, dass sie von salpetriger Säure leicht unter Bildung von Chinonoximen angegriffen werden, und das Auftreten einer solchen Reaction wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

Wird die Faser mit verdünnter Salpetersäure (5—10 pCt. HNO_3) bei 50—60° erhitzt, so findet eine stetige und beträchtliche Entwicklung eines Gases statt, welches wenig Stickoxyd, dagegen grosse Mengen Stickoxydul enthält. Wenn die Einwirkung weiter fortschreitet,

so tritt der Geruch nach Blausäure mit immer grösserer Deutlichkeit auf, und die Anwesenheit dieser Säure lässt sich durch die wohlbekannten Reactionen nachweisen. Kocht man die Reactionsproducte (Faser und lösliche Producte) mit Alkalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak, und eine weitere Menge von Blausäure scheint gebildet zu werden. Oxalsäure findet sich gleichfalls unter den Producten vor; dieselbe bildet sich durch Einwirkung der Säure bei einer so niedrigen Temperatur wie 40—50°, eine Temperatur, bei welcher die Zersetzung nur schrittweise vor sich geht.

Die Reaction ist offenbar sehr complicirter Natur, und die Erforschung der Zwischenstufen wird zu ihrer Vollendung lange Zeit in Anspruch nehmen. Indessen gestatten die bisherigen Beobachtungen schon die folgenden Schlussfolgerungen in Betreff des Mechanismus der Einwirkung der Säure zu ziehen:

Die erste Wirkung besteht in der Hydrolyse der Verbindung an Punkten, wo Aldehydcondensation stattfindet; darauf folgt Oxydation, wobei salpetrige Säure als erstes Desoxydationsproduct auftritt, welche sich an all' ihren charakteristischen Reactionen erkennen lässt. Die salpetrige Säure greift darauf die Ketonringe (Chinone) unter Bildung von Oximen an und diese reagiren weiter mit salpetriger Säure nach der Gleichung:



Das Endresultat ist also die Anhäufung von Sauerstoff, wodurch die Ringe aufgespalten werden und Oxydationsproducte von niedrigstem Moleculargewicht (z. B. CO_2 . $C_2H_4O_2$. $C_2H_2O_4$) entstehen.

Herrn Lifschütz's Schlussfolgerungen andererseits bewirken eher eine Verdunkelung dieses Zwischenstadiums in der Zersetzung, indem er die Reaction als eine reine Oxydation ansieht.

Er behauptet ferner, dass Stickoxydul sich unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen nicht bildet — eine Behauptung, an der wir selbstverständlich keinen Grund haben zu zweifeln. Da unsere Untersuchungen keine nothwendige Beziehung zu der technologischen Seite des Gegenstandes haben, so wurden dieselben absichtlich unter der Bedingung einer äusserst starken Verdünnung der Säure und unter alleiniger Anwendung von Salpetersäure ausgeführt. Wir haben gefunden, dass die verdünnte Säure eine ebenso kräftige Wirkung auf den Ligninbestandtheil des Kiefernholzes, der durch Einwirkung von schwefliger Säure (Pictetprocess) isolirt war, hat, und wir sind daher einigermassen überrascht durch die Behauptung (S. 1187), dass zur Zersetzung des Holzes bei 60—90° C. eine Säure von 25 pCt. HNO_3 nöthig sei.

Bis zur Vollendung unserer Untersuchung möchten wir ebenso wie Herr Lifschütz uns auf die thatsächlichen experimentellen Resultate beschränken, welche unter genügend von einander abweichenden

Bedingungen gewonnen sind, um Behauptungen zu erklären, welche sonst als einander widersprechend angesehen werden könnten.

Wir nehmen diese Gelegenheit wahr, um unsere Absicht kundzugeben, die physiologische Seite dieser Beobachtungen zu erforschen. Gapon und Dupetit haben gezeigt, dass bei der Reduction von Nitraten bei Anwesenheit von Asparagin durch das Bacterium *Denitrificans* Stickoxydul in beträchtlicher Menge gebildet wird (Ann. Station agron. de Bordeaux 1886). Unser Freund, Herr A. G. Green, hat uns mitgetheilt, dass die Zunahme des Schimmels auf einem Stoff, der mit »Primulin« — dem von ihm selbst entdeckten Abkömmling des Dehydrothiitoluidins — gefärbt und im Dunkeln aufbewahrt war, wie er beobachtete, von einer Diazotirung der Base begleitet war. Wir haben gefunden, dass Primulin leicht in die fibrovascularen Bündel von Blättern und Stielen eindringt; dasselbe könnte also unter gewissen Bedingungen dazu benutzt werden, um die Anwesenheit von salpetriger Säure in Pflanzentheilen zu diagnosticiren.

Vor einigen Jahren haben Victor Meyer und Schulze die wahrscheinlichen Functionen des Hydroxylamins im Pflanzenleben untersucht (diese Berichte XVII, 1554), ihre Versuche führten jedoch zu einem negativen Schluss.

Es scheint jedoch andererseits wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf solche Verbindungen, wie die Lignocellulosen, Oxime gebildet werden, und die Verfolgung dieser Wahrscheinlichkeit liegt mit im Plane unserer Untersuchung.

284. K. Auwers: Zur Kenntniss der Hydrobenzoïne und ihrer Anhydride.

(Eingegangen am 29. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Hydrobenzoïne hat Zincke ¹⁾ auch das Verhalten dieser Körper gegen concentrirte Salpetersäure einer erneuten Prüfung unterzogen. Hierbei wurde festgestellt, dass beide Verbindungen bei mässig erhöhter Temperatur von der Säure je nach der Dauer ihrer Einwirkung zu Benzoïn oder Benzil oxydirt werden. Ein Unterschied war nur insofern zu bemerken, als das Hydrobenzoïn direct krystallinisches Benzoïn oder Benzil lieferte, während die Oxydationsproducte der Isoverbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 241 ff; 198, 115 ff.