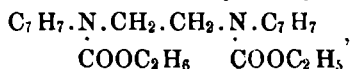
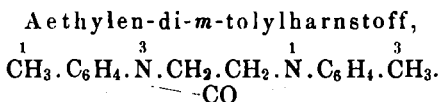


Abscheidung von Chlornatrium ein. Die hieraus abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindunsten ein Oel, welches beim Verreiben mit Wasser fest wird. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich und wird aus demselben durch Ausfällen mit Wasser als farbloses Krystallpulver erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 79°. Wie die Analyse zeigt, hat ein Ersatz der beiden Chloratome durch zwei Aethoxylgruppen stattgefunden, sodass Di-*o*-tolyl-äthylendiurethan,



entstanden ist.



Während bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Aethylen-di-*o*-tolyldiamin die Entstehung eines cyclischen Harnstoffderivats nicht beobachtet werden konnte, findet dieselbe bei Anwendung der *m*-Verbindung sehr leicht statt. Der Harnstoff bildet sich neben dem Chlorid und kann von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Er bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 146° schmelzen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 76.7, H 6.8.

Gef. » 77.1, » 7.3.

Neben dem Harnstoff entstand ein in Alkohol sehr leicht lösliches Chlorid, das aber seiner geringen Menge wegen nicht in völliger Reinheit erhalten werden konnte.

230. C. F. Cross und E. J. Bevan: Ueber die Cellulose-Xanthogensäure.

(Eingegangen am 4. Mai 1901.)

In der ersten Mittheilung¹⁾, welche wir über die Synthese des Natriumsalzes der Cellulose-Xanthogensäure veröffentlichten, stellten wir fest, dass die besten Bedingungen der Reaction die folgenden sind:

1. Umwandlung der Cellulose in eine Alkali-Cellulose in dem molekularen Verhältniss $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5:2\text{NaOH}$, und
2. Behandlung des Productes mit Schwefelkohlenstoff in dem Verhältniss $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5:2\text{NaOH}:\text{CS}_2$.

Hierbei ist die Menge des Alkalihydrates doppelt so gross wie die für ein Xanthogenat der Formel $\text{Na S.CS.O.C}_6\text{H}_5\text{O}_4$ erforder-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1090 [1893].

liche gewählt worden. Das zweite Molekül Natriumhydroxyd schien mit dem Cellulose-Rest verbunden zu sein. Seine Function besteht zweifellos darin, die Cellulose zu hydratisiren oder partiell zu hydrolysiren. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass in dem Kreislauf der Reactionen der Cellulose-Complex die hydrolysirte Form $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ besitzt, für welche wir $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ setzen können. Demnach wäre die Formel des in der primären Reaction entstandenen Xanthogenats in analoger Weise $NaS \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_9O_4 \cdot NaOH$ zu schreiben.

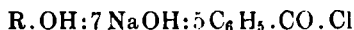
Hierfür einen directen Beweis zu erbringen, ist mit Rücksicht auf die Thatsache sehr schwierig, dass die Alkali-Cellulosen bei Gegenwart von Wasser sofort in erheblichem Umfange dissociirt werden. In der vorliegenden Mittheilung, in welcher wir über eine Reihe derartiger Cellulose-Derivate berichten wollen, beschreiben wir ein Xanthogenat der Formel $NaS \cdot CS \cdot O \cdot C_{21}H_{39}O_{19}$, welches in Wasser unlöslich, jedoch in verdünnten Aetzalkalien ohne Schwierigkeit löslich ist. In diesem Körper besitzt demzufolge ein Theil der Hydroxylgruppen des Cellulose-Moleküls deutlich saure Eigenschaften. Es wäre hiernach anzunehmen, dass in den Xanthogenaten, die sich bei der ursprünglichen Reaction bilden, ein Theil des für die Reaction unzweifelhaft erforderlichen Alkalis mit dem Cellulose-Rest verbunden ist und mit diesem auch in Verbindung bleibt, wenn das Product gelöst wird, wobei es, wie oben erwähnt wurde, der Dissociation anheimfällt.

Ein weiterer zwingender Beweis für die innige Verbindung der $NaOH$ -Gruppen mit den Cellulose-Hydroxylen der Alkali-Cellulosen ergibt sich aus deren Verhalten gegen Benzoylchlorid. Das Monobenzoat, $C_6H_9O_4 \cdot O \cdot COC_6H_5$, ist leicht als Hauptproduct der Reaction erhältlich, wenn die Reagentien in dem molekularen Verhältniss



zusammengebracht werden. Aus einer Faser-Cellulose (Baumwolle) erhielten wir 80—85 pCt. der theoretischen Ausbeute. Wichtig ist hierbei auch die Beobachtung, dass die faserige Structur des Materials nicht verändert wurde.

Bei der Darstellung der Dibenzoylverbindung weist die Reaction kein ähnliches ökonomisches Verhältniss auf, vielmehr müssen hier die Reagentien im Ueberschuss angewendet werden. Für andere Hydroxyderivate hat Skraup¹⁾ festgestellt, dass es zur Erzielung der Maximalbenzoylirung erforderlich ist, die Reagentien in dem Verhältniss



anzuwenden.

¹⁾ Wiener Monatshefte 10, 389.

Behandelt man die Baumwolle-Cellulose mit Natronlauge und Benzoylchlorid in diesem Mengenverhältniss, so entsteht in einer Menge von 90 pCt. der Theorie das Dibenzoat, $C_6H_5O_2(O.CO C_6H_5)_2$. Die Bildung dieses höheren Esters ist von einer Zerstörung der Faser begleitet. Unter dem Mikroskop erkennt man das Rohproduct sofort als ein Gemisch; das in demselben vorhandene Monobenzoat hat die allgemeinen structurellen Kennzeichen der ursprünglichen Faser-Cellulose bewahrt, wobei allerdings die Einzelheiten der Mikrostruktur sehr stark hervortreten; das Dibenzoat dagegen erscheint in Gestalt amorpher Massen.

Diese Thatsachen lassen keinen Zweifel mehr darüber, dass zwei Hydroxyl-Gruppen von dem Alkalihydrat in Reaction gebracht werden; und da die Entstehung einer Alkali-Cellulose die erste Etappe sowohl bei der Bildung der Benzoëssäure-Ester wie auch des Natriumsalzes der Xanthogensäure ist, so erscheint die Annahme zulässig, dass auch in letzterem Fall zwei Hydroxylgruppen bei der Reaction theilhaftig sind. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit dem Verhältniss von Natriumhydroxyd zu Cellulose, welches wir schon früher als das Mindeste für Erzielung einer vollständigen Umwandlung der Cellulose in ein lösliches Product, d. h. $2 NaOH:C_6H_{10}O_5$, ermittelt haben.

Wir wollen jetzt die specifisch charakteristische Gruppe der Xanthogensäuren, d. h. den Rest .CS.S. einer näheren Betrachtung unterziehen, da dessen quantitative Menge eine kritische Definition des Cellulose-Moleküls zulässt. Unsere analytischen Untersuchungen der verschiedenen Reihen von Cellulose-Derivaten sind durch neuere Beobachtungen über die 'Affinitäten' der sauren Gruppe vereinfacht worden. Die Alkalisalze der Cellulose werden weder von den Monocarboxylsäuren der Fettreihe, noch von hydroxycarboxylirten Säuren, z. B. Milchsäure, zerlegt. Andererseits zerlegen diese Säuren die sämtlichen salzartigen Nebenproducte mit Leichtigkeit, welche sich sowohl bei der ursprünglichen Reaction als auch bei den Nebenprocessen bilden. Diese Nebenprocesse werden eingeleitet durch Umsetzung der .CS.S-Reste mit Alkalihydrat, wenn man die Lösung des Productes bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Zu der Zeit, als wir unsere erste Untersuchung veröffentlichten, kannten wir die Thatsache noch nicht, dass die Cellulose-Xanthogenate eine derartige Beständigkeit besitzen.

Will man die langsame Zunahme unserer Kenntnisse von den wahren Beziehungen der Cellulose-Derivate zu einander verstehen, so muss man sich der Thatsache erinnern, dass die Cellulose nicht nach demselben Schema untersucht werden kann, wie Kohlenstoffderivate von niedrigerem Molekulargewicht. Die Cellulose ist ein Complex, über dessen Ausdehnung wir noch nichts wissen; andererseits ist diesem Complex, mit welchem eine ganze Reihe von Operationen vor-

genommen werden können, ohne dass er sich wesentlich verändert, eine bemerkenswerthe Stabilität eigen. Diese Besonderheit der Cellulose-Chemie bringt die Nothwendigkeit mit sich, dass die quantitativen Verhältnisse der Reactionen stets controllirt werden müssen, was für die gewöhnlichen Probleme der Constitutionsaufklärung nicht erforderlich ist.

Bei unseren früheren Untersuchungen waren wir noch nicht in der Lage, alle für den Aufbau und Zerfall dieser Producte wesentlichen Factoren von einander zu scheiden. Infolge der unvollkommenen Controlle der Bedingungen, unter welchen sich die Reaction in der Masse vollzieht, erhielten wir ein Gemisch verschiedener Derivate. Die Lösungen waren aus Gründen, die jetzt aufgeklärt sind, von geringer Beständigkeit und erstarrten leicht zu Massen von hydratisirten Producten. Dieses Phänomen der »Reversion« ist in der Hauptsache eine freiwillige Zersetzung unter Zurückbildung von Cellulose(-Hydrat). Aber in den letzten Stadien der Reversion, welche die Gestalt einer schrittweisen Zersetzung resp. Abspaltung der charakteristischen .CS.S-Gruppen annehmen, wird die Eigenschaft der Unlöslichkeit in Wasser weit früher erworben als die Zersetzung vollständig geworden ist. Die Reversion in den unlöslichen Zustand wird durch Behandlung der ursprünglichen Lösung mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, sehr beschleunigt; nach dieser Beobachtung schien es, dass das Ergebniss des Versuchs auf die Abscheidung der freien Cellulose-Xanthogensäure und deren schnellen Zerfall zurückzuführen wäre. In Wirklichkeit hatten wir es jedoch zu thun: 1. in den ursprünglichen Lösungen mit den Producten einer unvollständigen Synthese und demzufolge mit Gemischen von verschiedener Zusammensetzung, und 2. in den fest gewordenen oder revertirten Producten mit Gemischen von Cellulosehydraten und unlöslichen, hydratisirten Salzen der C_{24} -Cellulose-Xanthogensäure.

Ungeeignet waren ferner die Methoden, welche wir für die Befreiung der Cellulosederivate von überschüssigem Alkali und salzartigen Nebenproducten, d. h. Natriumcarbonat, Sulfocarbonaten und Sulfiden, verwertheten; wir benutzten nur neutrale, wasserentziehende Mittel, im Besonderen Alkohol und concentrirte Kochsalzlösungen. Da wir die Producte in gelatinöser Form erhielten, gestaltete sich der Process des Auswaschens zu einem äusserst langwierigen, und die Analysen der Substanzen konnten deshalb keine zufriedenstellenden Resultate geben, weil der Grad der Zerlegung, welche mit der Isolirung und Reinigung der Präparate verbunden war, ein unsicherer blieb.

Wir möchten diese Schwierigkeiten nicht in jeder Einzelheit besprechen, aber es erschien uns nothwendig, in allgemeineren Ausdrücken auf sie hinzuweisen, da die Arbeitsmethoden bei solchen

colloidalen Complexen von besonderer Art sind und sich nicht mit denen vergleichen lassen, welche bei der grossen Masse der Kohlenstoffverbindungen zum Ziele führen.

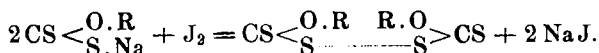
Im Folgenden sei ein Ueberblick über unsere verbesserten, experimentellen Methoden gegeben, welche sich auf die Beobachtung gründen, dass man eine Lösung von Cellulose-Xanthogenat mit überschüssiger Essigsäure behandeln darf, ohne befürchten zu müssen, dass das Alkali aus seiner Verbindung mit der .CS.S-Gruppe des Cellulosederivates herausgelöst wird. Das Alkali kann daher volumetrisch bestimmt werden durch Anwendung von Normallessigsäure in geringem Ueberschuss und Abscheiden des Cellulosederivates durch Zufügen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und dann der Ueberschuss der Essigsäure im Filtrat durch Titration ermittelt. Das Gesamtalkali wird in einem andern Theil der Probe bestimmt durch Zufügen eines geringen Ueberschusses von Normalschwefelsäure, Kochen, um eine völlige Zersetzung zu sichern und die Cellulose zu dehydratisiren, und Zurücktitriren in der abgekühlten Flüssigkeit.

Durch diese zweite Titration ergibt sich die Menge des Gesamtalkalis, während die erste Titration das als Carbonat, Sulfo-carbonat u. s. w. vorhandene Alkali feststellt; die Differenz entspricht der mit der Cellulose-Säure verbundenen Menge Alkali. Bei genauen Untersuchungen kann Letztere durch eine directe Bestimmung des gefällten Xanthogenats controllirt werden. In diesem Falle wird der Niederschlag mit Salzlösung oder verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral geworden sind; dann wird er in Wasser vertheilt und mit Normalschwefelsäure zerlegt, wie es oben für die nicht weiter gereinigte Lösung angegeben ist. Sowohl die in Wasser löslichen, als auch die in Wasser unlöslichen Xanthogenate werden von den »starken Säuren« sofort zerlegt.

Bei allen in Reihen durchgeführten Untersuchungen, bei welchen eine Originalprobe von Alkali-Cellulose oder Xanthogenat(-Lösung) den Gegenstand wiederholter Beobachtungen bildet, muss die Quantität des Gesamtalkalis und der Cellulose entweder bekannt sein oder ein für alle Male in einem aliquoten Theil bestimmt werden.

Durch einfaches Titriren, wie oben angegeben, lässt sich deshalb das Fortschreiten der Zersetzung des Cellulose-Derivates in der Lösung leicht verfolgen.

Ein zweites kritisches Verfahren, welches für die Constitutions-Bestimmung von Werth ist, gründet sich auf die Reaction der Alkali-Xanthogenate mit Jod, wobei sich ein Dioxysulfocarbonat bildet:



Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass das Jod in demselben molekularen Verhältniss wie die Säuren einwirkt. Bei den reinen Cellulose-Xanthogenaten sind deshalb die beim Titriren mit Normaljod und mit Normal-Säuren gewonnenen Zahlen identisch, und diese Identität ist ein sicheres Criterion der Reinheit.

Eine dritte erforderliche Bestimmung ist diejenige des Gesamtschwefels. Hierbei haben wir uns durchgängig der Oxydation mit überschüssigem Alkalihypochlorit bedient. Dieses Mittel verwandelt, wie Lindemann und Motten¹⁾ gezeigt haben, den Schwefel der Sulfocarbonate ganz allgemein quantitativ in Schwefelsäure. Die Bestimmung wurde vervollständigt durch das übliche gravimetrische Verfahren.

Bei den Xanthogenaten ist das Verhältniss des Schwefels zum Natrium, d. h. $S_2:Na$, ein Kriterium der Constitution. Nachdem das Natrium acidimetrisch bestimmt und das Resultat durch eine Titration mit Jod controllirt ist, ist es schliesslich noch erforderlich, das Verhältniss beider zur Cellulose zu ermitteln, welches sich ohne Weiteres durch eine quantitative Bestimmung der Cellulose nach den üblichen Verfahren feststellen lässt.

Untersucht man eine rohe Xanthogenatlösung, so ist die einzige directe Bestimmung, welche mit einer solchen vorgenommen werden kann, die acidimetrische Ermittlung derjenigen Alkalimenge, welche mit dem Cellulose-Derivat verbunden ist.

Bei der Ermittlung der molekularen Verhältnisse werden die löslichen Producte zuerst isolirt; der Process der Abscheidung und Reinigung lässt sich hier durch Zugabe von Essigsäure in geringem Ueberschuss sehr erheblich erleichtern. Das Cellulose-Derivat wird dann in irgend einer gewünschten Form gefällt.

Für die Zwecke der Analyse stellen wir uns entweder ein Häutchen von 0.2 mm Dicke her, oder wir sichern uns eine möglichst feine Vertheilung des Niederschlages durch Schütteln mit Alkohol oder Salzlösung.

Unter Benutzung dieser Methoden gelang es uns, bei einer ausgedehnteren analytischen Untersuchung folgende Ergebnisse zu erzielen:

Das Verhältniss von Natrium resp. Alkalimetall zu Schwefel entsprach in den isolirten Producten durchgängig dem der typischen Formel $CS < \frac{O.R}{O.Na}$.

Das Verhältniss der beiden zur Cellulose war immer angenähert gleich dem für ein Multiplum des Molekular-Complexes $C_6H_{10}O_5$ erforderlichen. Hierbei sind jedoch 3 Stadien zu unterscheiden:

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 23, 827.

a) In dem Originalproduct der Reaction scheint der Cellulose-Complex der Reihe C_6 anzugehören. Das Natriumxanthogenat dieser Formel wird jedoch von neutralen dehydratisirenden Mitteln, selbst nach dem Ansäuern, nicht gefällt.

b) Das C_{12} -Xanthogenat ist der charakteristische Bestandtheil der Lösung (Viscose) nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist einige Tage haltbar und lässt sich leicht in reiner Form abscheiden. Die folgenden analytischen Werthe dürfen als typisch gelten:

NaOH: Acidimetrische Bestimmung	29.0 ccm $n/_{10}$	} 0.116 NaOH.
Na: Jodometrische Bestimmung	29.1 ccm $n/_{10}$	
Schwefel: Bestimmung durch Oxydation mit		
NaOCl	0.1697,	
Cellulose	0.8350.	

Berechnet auf:

	Cellulose:	ein C_{12} -Xanthogenat:
Schwefel	20.3 pCt.	19.8 pCt.
Natrium	7.9 »	7.1 »

c) Das C_{24} -Xanthogenat ist charakteristisch für die Viscose in jenem Stadium, in welchem sie sich dem Festwerden nähert. Da es in Wasser unlöslich ist, lässt es sich durch einfaches Ansäuern und Auswaschen leicht isoliren. Folgende Analysenzahlen sind typisch:

NaOH	11.5 ccm $n/_{10}$.
Schwefel	0.0635.
Cellulose	0.727.

Berechnet auf:

	Cellulose:	ein C_{24} -Xanthogenat:
Schwefel.	8.7 pCt.	9.8 pCt.
Natrium.	3.6 »	3.5 »

Die Bestimmtheit der molekularen Verhältnisse ist ein Characteristicum der einzelnen Reihen. Auf der anderen Seite ist die Geschichte der progressiven Zersetzung des Xanthogenats gleichzeitig eine Geschichte des progressiven Wiederaufbaus der Cellulose-Moleküle.

Während wir aus den gefundenen Zahlen nicht den Schluss ziehen dürfen, dass in der Masse des Reactionsproductes sich plötzliche Umwandlungen vollziehen, gewinnt es den Anschein, als ob die Isolirung der möglicherweise intermediär gebildeten Derivate unmöglich gemacht wird durch die Processe, welche die Isolirung der Substanzen begleiten. Immerhin sind die Derivate mit 12 und 24 Kohlenstoffatomen gut zu unterscheidende und relativ beständige Zwischenstufen.

Diese Resultate sind überdies völlig bestätigt worden durch die Analyse der entsprechenden unlöslichen Dioxysulfocarbonate, welche sich, wie oben erwähnt wurde, bei der Einwirkung des Jodes auf die Xanthogenate bilden.

In dieser Abhandlung haben wir unsere Resultate nur in allgemeiner Form mitgetheilt und auch die Beibringung einer grösseren Zahl analytischer Daten, welche wir aufgesammelt haben, vermieden. Da diese ein mehr specielles Interesse haben im Zusammenhang mit der technischen Verwerthung des Productes, so sollen sie an einem anderen Ort veröffentlicht werden.

Zum Schluss sei uns gestattet, auch an dieser Stelle unserem Freunde, Hrn. J. F. Briggs, für seine Mitwirkung bei dieser Untersuchung unseren Dank abzustatten.

231. A. Bach: Ueber die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat.

(Eingegangen am 14. Mai 1901.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde bewiesen, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat eine Flüssigkeit entsteht, welche mit trockenem Permanganat bezw. Permangansäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung energisch unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwicklung reagirt. Gleichzeitiges Titriren mit Permangananhydridlösung von bekanntem Gehalt an disponiblen Sauerstoff und Messen des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs ergaben, dass dabei 1. der sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat enthaltene active Sauerstoff als Gas in dem Messrohr auftritt, und 2. die entwickelte Sauerstoffmenge die nach dem Verhältniss $Mn_2O_7 : 5O_{act}$. berechnete um etwa $\frac{1}{3}$ übertrifft:

Berechnete Sauerstoffmenge : Gefunde Sauerstoffmenge = 1 : 1.33.

Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, konnte der beobachtete Sauerstoffüberschuss von einer etwaigen katalytischen Zersetzung der entstandenen Persäure nicht herrühren: unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen findet überhaupt keine merkbare Katalyse derselben statt. Es wurde daher angenommen, dass in der zuerst entstandenen Ueberschwefelsäure (Peroxydschwefelsäure) in Folge der hohen Concentration ein Condensationsvorgang sich abspielt, indem 3 Moleküle der Persäure zu einer Verbindung zusammentreten, welche dem Schöne'schen Salz ($K_2O_2, 2H_2O_2$) und dem Kaliumtetroxyd analog ist und wie diese einen Sauerstoffdreiring (oder Kette) mit nur einem activen Sauerstoffatom enthält. Unter dem Einfluss von wasserhaltiger Schwefelsäure sollte diese höhere Persäure eine Hydrolyse erleiden unter Schwefelsäureabspaltung und theilweisem Zerfall in einfache Moleküle der in dem Caroschen Reagens von Baeyer und Villiger aufgefundenen und näher untersuchten Sulfomonopersäure.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3111 [1900].