

388. C. F. Cross, E. J. Bevan und R. L. Jenks:
 Ueber die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten
 der Cellulose zur Nitrirsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Wir haben neuerdings eine Anzahl gemischter Ester der Cellulosen und Lignocellulosen, im Besonderen die Aceto-Benzoate und Nitrobenzoylnitrate untersucht; die Resultate dieser Arbeiten sind bereits an einem anderen Ort publicirt worden¹⁾. Die gemischten Ester wurden grössttentheils durch aufeinander folgende Einwirkung der betreffenden esterificirenden Agentien gewonnen. Hierbei erwies es sich als vortheilhaft, zuerst die Benzoylgruppe mit der Cellulose zu verbinden, und dann die gewonnenen Benzoate (1) mit Essigsäureanhydrid zu behandeln; (2) die gemischten Nitrate wurden mit Hülfe des gewöhnlichen Nitrirgemisches dargestellt. Durch das Studium der quantitativen Beziehungen dieser Derivate zu einander gelang es uns, die Functionen der Hydroxylgruppen in den Cellulosen etwas weiter aufzuklären; nach einer genaueren Untersuchung der Reaction sehen wir uns jetzt in der Lage, den Schluss ziehen zu dürfen, dass Cellulose in Anwesenheit eines Gemisches negativer Radicale unter esterificirenden Bedingungen sich gleichzeitig mit zweien oder mehreren derselben verbindet, im Sinne der Gesetze, welche allgemein für derartige Reactionen gültig sind.

Wir möchten uns hier noch nicht auf eine erschöpfende Discussion dieses complicirten Problems einlassen, sondern dieselbe bis zu einem Zeitpunkt vertagen, an welchem unsere Untersuchungen vollständiger als jetzt geworden sind; doch sei es uns gestattet, den besonderen Fall der Bildung von Salpetersäureestern nach dem üblichen Verfahren (Behandlung von Faser-Cellulose mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure) zu besprechen. Wie bisher ausnahmslos angenommen wurde, soll die Wirkung der letzteren Säure eine indirekte, nämlich »die eines wasserbindenden Körpers« sein; diese allgemeine Schlussfolgerung aus der einschlägigen Literatur wird ausdrücklich auch in den neuesten Untersuchungen der Reaction (Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose, Lunge und Bebie, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, Heft 20 ff.; vgl. Chem. Centralblatt 1901, II, 34—38, 92—94) angenommen.

Unsere Studien führten uns zu dem Schluss, dass eine so träge Rolle der Schwefelsäure gegenüber der Cellulose schon a priori unwahrscheinlich ist, und jetzt haben wir den positiven Beweis gefunden,

¹⁾ Cross und Bevan, Researches on Cellulose, 1895—1900. Langman (London) 1901.

dass die Säure directen Anteil an der Reaction nimmt. Auf zwei Wegen kann sich die Function ihrer directen Verbindung mit den Cellulose-Hydroxylgruppen vollziehen: 1. Es kann ein Cellulose-Schwefelsäureester gebildet und unmittelbar darauf wieder zersetzt werden; der Salpetersäurerest nimmt dann den Platz ein, welchen der Schwefelsäurerest vorher inne hatte. In diesem Falle würde aus den Eigenschaften oder der Zusammensetzung des Productes kein Beweis zu erbringen sein, dass eine derartige Einwirkung stattgefunden hatte; 2. als erstes Product der vereinigten Einwirkung der Säuren könnte ein gemischter Salpetersäure-Schwefelsäure-Ester von genügender Beständigkeit entstehen, um in der Säuremischung existenzfähig zu sein und auch der nachfolgenden Einwirkung des Wassers zu widerstehen. In diesem Falle müsste sich die Fixirung des Schwefelsäurerestes durch eine einfache Analyse des Productes nachweisen lassen.

In der That tritt dieser zweite und wichtigere Fall ein, wie wir durch die folgenden experimentellen Thatsachen nachweisen werden. Eine vollständige Diagnose des ersten Falles wird noch eine ausgedehntere Untersuchung erfordern.

Proben ausgesuchter amerikanischer Baumwolle wurden mit einem Gemisch der beiden Säuren in dem gebräuchlichen Gewichtsverhältniss $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ nitrit; nur die Menge des Wassers wurde variiert.

Reihe I. Die Einwirkung dauerte bei 16° eine Stunde, die Producte wurden gewaschen und erschöpfend gereinigt durch Behandlung mit siedendem Wasser, bis die Waschwässer von sauren Stoffen gänzlich frei waren. Dies erforderte 10—15 Stunden, wobei das Waschwasser alle 45 Minuten gewechselt wurde. Die Nitrates wurden getrocknet und gewogen, um die Ausbeute zu ermitteln, und dann zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Oxydation zerstört.

Nitrigemisch: H_2O pCt.	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$	Ausbeute:	Proc. Schwefelsäure, im Reactionsproduct mit Cellulose verbunden:
10.14	3:1	171.3	0.00
2.3	3:1	170.6	0.23
0	3:1	122.25	a) 0.83, b) 1.00
0	3:1	135.0	1.35

Diese Zahlen beweisen die Verbindung des Schwefelsäurerestes mit der Cellulose; die Menge der Schwefelsäure wächst in dem Maasse, wie sich das Säuregemisch in seiner Zusammensetzung dem reinen »Monohydrat« nähert.

Reihe II. Auf Grund gelegentlicher Beobachtungen strebten wir nunmehr danach, die Menge der gebundenen Schwefelsäure dadurch zu vermehren, dass wir die Einwirkungsdauer des Säuregemisches von 60 auf 7 Minuten herabsetzten. Die Art der Reinigung des Productes

wurde ebenfalls geändert: Die Niträte wurden mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, und jedes der Waschwässer wurde titriert, um die Menge der jedesmal abgespaltenen Säure kennen zu lernen. Als Waschwasser und Nitrat neutrale Reaction zeigten, wurde das Letztere zur Ermittelung der Ausbeute getrocknet und hierauf zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Oxydation zerstört.

Zwei Reihen von Versuchen wurden angestellt: a) mit gebleichter Baumwolle und b) mit ungebleichter Baumwolle. Um die Zahlen für Schwefelsäure auf eine einheitliche Basis beziehen zu können, wurden die Werthe auf das Gewicht der ursprünglichen, für die Nitrirung verwendeten Baumwolle berechnet:

a) Gebleichte Baumwolle.

Nitrigemisch:		Ausbeute an Nitrat:	Gebundene Schwefelsäure:	
H ₂ O pCt.	H ₂ SO ₄ :HNO ₃		pCt. des Productes:	pCt. der ursprünglichen Cellulose:
10.13	3:1	152.7	2.56	3.91
2.30	3:1	161.2	2.52	4.06
0.00	3:1	134.4	4.62	6.21

b) Ungebleichte Baumwolle.

10.13	3:1	171.55	2.59	4.17
2.30	3:1	163.3	1.87	2.86
0.00	3:1	132.6	1.52	1.89.

Es ist klar, dass die gebundene Schwefelsäure aus den unter den gewöhnlichen Bedingungen mit einem etwas verdünnten Säuregemisch dargestellten Nitraten leicht entfernt wird, d. h. die Schwefelsäure-estergruppen wurden durch den gebräuchlichen Reinigungsprocess mittels siedendem Wasser hydrolysirt. Wir fanden, dass die in Rede stehenden Estergruppen auch durch Behandlung mit verdünntem Aceton entfernt werden, welches genügend Wasser enthält, um die gewöhnliche lösende Wirkung des Acetons auf die Salpetersäureester¹⁾ aufzuheben. Durch eine derartige Behandlung hoffen wir, eine Trennung der besonderen, hier in Betracht kommenden, gemischten Ester erreichen zu können.

Wie wir schon mittheilten, ist diese Untersuchung der Niträte nur ein spezieller Fall in unserer systematischen Untersuchung über die Beziehungen der Cellulosen zu den verschiedenen negativen Radikalen, mit denen die Cellulosen, wie aus früheren Arbeiten schon bekannt ist, gut definirte Verbindungen geben, z. B. die Niträte, Benzoate, Acetate und Sulfate.

¹⁾ Luck und Cross, Journ. Soc. chem. Ind. 1900, 642.

Wir veröffentlichen diese vorläufige Mittheilung einerseits mit Rücksicht auf das mit den Cellulose-Nitraten verbundene besondere Interesse und andererseits als einen directen Beitrag zu der praktischen Frage nach den Ursachen der Instabilität dieser Nitrate.

Zum Schlusse möchten wir unserem Freunde, Hrn. Dr. R. Messel, für seine Mitwirkung bei der Ausführung dieses Theiles der Untersuchung unseren Dank abstatten.

4 New Court, W.C. and 89 Bartholomew Close, E.C., London
1. Juli 1901.

389. L. Mamlock und R. Wolffenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine.

(II. Mittheilung.)

[Vorgetr. in der Sitzung vom 12. Nov. 1900 von Hrn. R. Wolffenstein.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dipropylamin und Tripropylamin und die hierbei erfolgende Bildung von β -Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2N \cdot OH$, resp. Tripropylaminoxyd, $(C_3H_7)_3NO$.

Die Fortführung dieser Untersuchungen brachte uns auch die Lösung der Frage nach dem Wesen der Isomerie, die zwischen dem von Bevad²⁾ aus Nitroäthan und Zinkäthyl und dem von Dunstan und Goulding³⁾, sowie Lachman⁴⁾ auf anderem Wege erhaltenen Triäthylaminoxyd besteht.

Die besagte Isomerie schien um so räthselhafter, als beide Körper, sowohl das Bevad'sche, als das Dunstan-Goulding-Lachman'sche Triäthylaminoxyd, bei der Reduction in Triäthylamin übergehen sollten, wodurch für beide die Constitution $(C_2H_5)_3N \cdot O$ bewiesen schien.

Nun fanden wir, dass sich die β -Dialkylhydroxylamine von den Trialkylaminoxyden durch ihr Verhalten charakteristisch unterscheiden.

Die Ersteren bilden mit schwefliger Säure alkylirte Sulfaminsäuren, besitzen gleich dem Hydroxylamin starke Reduktionskraft und sind unzersetzt destillirbar.

¹⁾ Diese Berichte 33, 159 [1900].

²⁾ Diese Berichte 21, Ref. 479 [1888]; 22, Ref. 250 [1889].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 793 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1025 [1900].