

An feuchter Luft wird das rote Hydrochlorid oberflächlich violett-schwarz, ebenso beim Stehen im Exsiccator nach 1—2 Tagen, und es enthält dann nur 16—18% HCl.

Die Lösung des Aminoazokörpers in Tetrachlorkohlenstoff färbte sich sonderbarerweise mit Chlorwasserstoff zu Beginn des Einleitens nicht grün oder blau; mit überschüssigem Chlorwasserstoff entstand das rote Bishydrochlorid als krystalliner Niederschlag.

Das rote Bishydrochlorid löst sich in wenig Chloroform mit violetter, in viel Chloroform mit blauer Farbe unter Verlust von Chlorwasserstoff. Auch wenig Wasser gibt eine blaue Lösung. In Benzol und Toluol ist es mit gelbgrüner Farbe sehr wenig löslich; unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; mit Eisessig gibt es eine grüne bis rotviolette, mit Aceton zuerst grüne, dann gelbe Lösung.

Die verschiedenen Färbungen der Lösungen hängen nicht mit dem Kolloidzustand zusammen: Lösungen von Dimethol und seinem Hydrochlorid in Chloroform oder Benzol, sowie Lösungen von Tetramethyl-azoanilin und seinen blauen und roten Hydrochloriden gaben im Spalt-Ultramikroskop so schwach disperse Lösungen, daß sie kaum vom reinen Lösungsmittel zu unterscheiden waren.

#### 180. Erich Schmidt, Richard Schumacher und Richard Asmus: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (II. Mitteilung).

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 28. März 1923.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen<sup>1)</sup>, mittels Brom-trinitro-methans in alkoholischer Lösung die Ester der unterbromigen Säure an olefinische Doppelbindungen anzulagern, haben wir beobachtet, daß bei Umsetzungsprodukten mit labilem Halogen die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mittels Alkalien versagt. Diese werden durch das Kaliumferrocyanid<sup>2)</sup> in essigsaurer Lösung ersetzt. So gelingt es erst nach dieser Methode, z. B. das Brom-methoxy-hydrinden darzustellen.

Die Einwirkung des Brom-trinitro-methans auf olefinische Doppelbindungen bei Gegenwart von Alkoholen läßt sich auch auf andere Hydroxylverbindungen wie Säuren übertragen. Diese Reaktion vollzieht sich besonders gut mit Ameisensäure nach folgender Gleichung:



und ist auf ungesättigte Verbindungen, wie Cyclohexen, Propenylbenzol und Camphen angewandt worden.

Daß den Reaktionsprodukten die Atomgruppierung  $\text{CH(O.CHO).CHBr}$  zukommt, ist am Beispiel des *O*-Formyl-2-brom-cyclohexanol 1 bewiesen worden, das nach Abspaltung der Formylgruppe durch Verseifung in das 2-Brom cyclohexanol-1 übergeht.

<sup>1)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke. B. 55, 2099 [1922].

<sup>2)</sup> F. D. Chattaway und J. M. Harrison. Soc. 109, 171 [1916]; C. 1916, II 123.

## Beschreibung der Versuche.

Brom methoxy hydrinden,  $C_9H_8(OCH_3)Br$ .

Nach dem Zutropfen von 6.3 g Brom-trinitro-methan zu einer eisgekühlten Lösung von 3.2 g frisch destilliertem Inden in 20 ccm Methylalkohol läßt man das Reaktionsgemisch etwa 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen<sup>3)</sup>. Hierauf wird die alkohol. Lösung noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, alsdann in einen Scheidetrichter mit Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt und nach Zugabe von gesättigter Kochsalz-Lösung zweimal ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wird nunmehr in einer Stöpselflasche über einer Lösung von 11.5 g krystallisiertem Kaliumferrocyanid (1 Mol.) in 50 ccm Wasser und 6.5 ccm 50-proz. Essigsäure (2 Mol.) unter häufigem Umschütteln aufbewahrt. Nach etwa 24 Stdn. wird die ätherische Schicht von der wäßrigen, tief dunkel gefärbten, getrennt und nochmals in der gleichen Weise mit 5.7 g krystallisiertem Kaliumferrocyanid ( $\frac{1}{2}$  Mol.) und 3.2 ccm 50-proz. Essigsäure (1 Mol.) behandelt. Hierauf wird die ätherische Lösung 2—3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt Brom-methoxyhydrinden, das, im Vakuum unter etwa 2 mm Druck destilliert, in einer Ausbeute von 4.5 g ( $=71.9\%$  d. Th.) neben wenig Kolbenrückstand erhalten wird. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 2 mm Druck bei  $98^\circ$  (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa  $120^\circ$ ) fast restlos als schwach gelb gefärbtes Öl über.

0.1284 g Sbst.: 0.2496 g  $CO_2$ , 0.0564 g  $H_2O$ . — 0.1368 g Sbst.: 0.1132 g AgBr  
 $C_{10}H_{11}OBr$ . Ber. C 52.86, H 4.88, Br 35.21.  
 Gef. » 53.01, 4.92, 35.21.

O Formyl-2-brom-cyclohexanol-1,  $C_6H_{10}(O \cdot CH O)Br$ .

In einem Kolben mit eingeschlifftem Kühlrohr werden 18 g Harnstoff (1.5 Mol.,<sup>4)</sup> mit einer frisch bereiteten Lösung von 46 g Brom-trinitro-methan (1 Mol.) in 50 ccm Ameisensäure »Kahlbaum« übergossen, worauf sich der Harnstoff löst. Hierauf gibt man zum eiskalten Kolbeninhalt 16.4 g frisch destilliertes Cyclohexen (1 Mol.) auf einmal hinzu, das, zunächst nicht mischbar, durch Bewegen des Kolbens emulgiert wird. Nach etwa 5 Min. geht das Cyclohexen unter schwacher Erwärmung in Lösung. Das gelbgefärbte Reaktionsgemisch wird durch Eiswasser gekühlt, und gleichzeitig setzt eine Gasentwicklung ein, gegen deren Ende der nunmehr rotgefärbte Kolbeninhalt noch etwa 12 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt wird. Als dann wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt und nach Zugabe von gesättigter Kochsalz-Lösung zweimal ausgeäthert.

Nach Behandeln der ätherischen Lösung mit 84 g krystallisiertem Kaliumferrocyanid und 48 ccm 50-proz. Essigsäure, alsdann mit der Hälfte der oben angegebenen Mengen erhält man durch Destillation im Vakuum bei etwa 1 mm Druck neben etwas Kolbenrückstand, der sich häufig beim Aufheben des Vakuums zersetzt, 29 g Formyl-brom-cyclohexanol ( $=70\%$  d. Th.). Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 0.5 mm Druck bei  $68-69^\circ$  (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa  $90^\circ$ ) restlos als farbloses Öl über.

<sup>3)</sup> Die nach dieser Zeit entstandenen, geringen, weißen, alkohol-unlöslichen Flocken werden vernachlässigt.

<sup>4)</sup> Das bei der Reaktion entstehende Nitroform zerfällt teilweise in salpetrige Säure, die durch Harnstoff entfernt wird; vergl. E. Noetting und L. Stoecklin, B. 24, 566 [1891].

0.1215 g Sbst.: 0.1806 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1658 g Sbst.: 0.1500 g Ag Br.  
 C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 40.59, H 5.36, Br 38.60.  
 Gef. » 40.54, 5.49, 38.50.

## 2 Brom-cyclohexanol-1, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)Br.

Eine Lösung von 8 g *O* Formyl-2-brom-cyclohexanol-1 in 80 ccm Methylalkohol wird unter Eiskühlung mit 8 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure (D. = 1.19) versetzt, und das Gemisch etwa 18 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt<sup>5)</sup>. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und unter Verwendung von Kochsalz-Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird etwa viermal mit Wasser unter Zusatz von Kaliumbicarbonat gewaschen und alsdann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt Brom-cyclohexanol, das unter etwa 1 mm Druck bei 60–61° (F.i.D., Ölbad-Temp. etwa 90°) fast restlos als farbloses Öl übergeht, das sich nach einiger Zeit allmählich dunkel färbt. Ausbeute 5.9 g (= 85% d. Th.). Die nochmals destillierte Verbindung ergab nachstehende Analysenzahlen.

0.1368 g Sbst.: 0.2023 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1369 g Sbst.: 0.1440 g Ag Br.  
 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OBr. Ber. C 40.22, H 6.20, Br 44.65.  
 Gef. » 40.33, » 6.32, 44.76.

## α-Formyloxy β-brom-propyl]-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(O.CHO).CHBr.CH<sub>3</sub>.

Zu einer Lösung von 4.5 g Harnstoff (1.5 Mol.) und 11.5 g Brom-trinitro-methan (1 Mol.) in 20 ccm Ameisensäure »Kahlbaum« gibt man 5.9 g frisch destilliertes Propenyl-benzol (1 Mol.) auf einmal hinzu, das zunächst nicht mischbar, emulgiert wird. Nach etwa 1/2 Stde. tritt schwache, aber merkliche Temperaturerhöhung ein, und nach etwa 3/4 Stde. geht der Kohlenwasserstoff in Lösung. Das nunmehr vollkommen klare und rötlich gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird noch etwa 12 Stdn. bei gewöhnl. Temperatur aufbewahrt. Nach Behandeln der ätherischen Lösung mit 21 g krystallisiertem Kaliumferrocyanid und 12 ccm 50-proz. Essigsäure, alsdann mit der Hälfte der soeben angegebenen Mengen erhält man durch Destillation<sup>6)</sup> im Vakuum bei etwa 3 mm Druck neben einigen Tropfen Vorlauf und geringem Kolbenrückstand 8.4 g [α-Formyloxy-β-brom-propyl]-benzol (= 69.4% d. Th.). Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 1 mm Druck bei 104° (F.i.D., Ölbad etwa 120°) restlos als fast farbloses Öl über.

0.2414 g Sbst. 0.4364 g CO<sub>2</sub>, 0.1012 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 0.1118 g Ag Br.  
 C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 49.38, H 4.56, Br 32.89.  
 Gef. 49.30, 4.69, » 32.83.

## *O* Formyl-camphen-bromhydrin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(O.CHO)Br.

Zu einer Lösung von 2.3 g Harnstoff (1.5 Mol.) und 5.8 g Brom-trinitro-methan (1 Mol.) in 20 ccm Ameisensäure »Kahlbaum« fügt man unter Eiskühlung 3.4 g Camphen (1 Mol.) auf einmal hinzu. Nach etwa 15 Min. hat sich das Camphen gelöst und das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird noch etwa 12 Stdn. bei gewöhnl. Temperatur aufbewahrt. Nach Behandeln der ätherischen Lösung mit 10.5 g krystallisiertem Kaliumferrocyanid und 6 ccm 50-proz. Essigsäure, alsdann mit der Hälfte der soeben angegebenen Mengen erhält man durch Destillation<sup>6)</sup> im Vakuum bei etwa 1 mm Druck neben einigen Tropfen Vorlauf und geringem Kolben-

<sup>5)</sup> vergl. E. Fischer und M. Bergmann, B. 52, 333 [1919].

<sup>6)</sup> Gewöhnlich tritt bei einer Ölbad-Temp. von 40–50° Schäumen des Kolbeninhalts ein, das nach einiger Zeit aufhört.

rückstand 4.8 g *O*-Formyl-camphen-bromhydrin ( 73.5% d. Th.). Nochmals destilliert geht die Verbindung unter 0.6 mm Druck bei 109—111° (F. i. D., Ölbad etwa 135°) fast restlos als farbloses Öl über.

0.1428 g Subst.: 0.2653 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. 0.1007 g Subst.: 0.0728 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 50.56, H 6.57, Br 30.61.

Gef. » 50.67, » 6.71, 30.76.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt

### 181. Emil Heuser und Georg Jayme: Zur Kenntnis der Hydro-cellulose.

[Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 31. März 1923.)

Vor kurzem haben Heuser und von Neuenstein<sup>1)</sup> ein Dimethyl-derivat einer Hydro-cellulose beschrieben, die nach den Angaben von Knoevenagel und Busch<sup>2)</sup> aus regenerierter Cellulose dargestellt worden war. Die vollständige Löslichkeit dieser Hydro-cellulose in verd. Natronlauge, im Gegensatz zu den nach anderen Methoden erhaltenen Präparaten, spricht für die Einheitlichkeit dieser Hydro-cellulose. Im Sinne der von Heuser und von Neuenstein, und im Anschluß an die Ausführungen von Pringsheim einerseits und von Karrer andererseits, entwickelten Hypothese betrachten wir dieses Produkt als »amorphe« Cellulose, d. h. als eine ihrer Faserstruktur beraubte Cellulose, in der die »Krystallvalenzen«, welche in der Faser die polymeren Anhydro-cellobiose-Moleküle zusammenhalten, bereits gelöst sind und in der eine Aldehydgruppe durch Hydrolyse regeneriert worden ist. Demnach müßte diese Hydro-cellulose ein kleineres Molekulargewicht besitzen als die »krystallisierte« Cellulose. Eine Bestätigung dieser Annahme wäre als eine gute Stütze für die oben erwähnte Hypothese anzusehen. Indessen führten damals die Versuche, das Molekulargewicht der methylierten Hydro-cellulose, die in in differenten Lösungsmitteln löslich ist, zu bestimmen, zu keinem brauchbarem Ergebnis.

Dieser Versuch ist uns nun dadurch gelungen, daß wir die Bestimmung in wäßriger Lösung vornahmen. Die Dimethyl-hydrocellulose ist in kaltem Wasser leicht löslich, weshalb die Anwendung der kryoskopischen Methode keine Schwierigkeiten macht. Mit der Beckmannschen Apparatur fanden wir Zahlen, die dem berechneten Molekulargewicht sehr nahe kommen: Während sich für  $[C_{12}H_{16}O_6(OCH_3)_4]_2$  die Zahl 760 berechnet, erhielten wir die Werte 769, 773, 737 und 753. Wir dürfen also behaupten, daß in der Dimethyl-hydrocellulose das Dimethylderivat der dimeren Anhydrocellobiose vorliegt, womit der von anderen Forschern (Herzog und Polanyi, Karrer) für das Grundmolekül der Cellulose ermittelte Polymerisationsgrad 2 in bester Weise bestätigt wird. Eine größere Sicherheit gewinnt unser Befund noch dadurch, daß auch bei steigender Konzentration das Molekulargewicht der Dimethyl-hydrocellulose nicht über den, dem theoretischen nahekommenden Wert steigt.

<sup>1)</sup> Heuser und v. Neuenstein, Cellulosechemie, 3, 89 und 101 [1922].

<sup>2)</sup> Knoevenagel und Busch, Cellulosechemie, 3, 42 [1922]