

$C_5H_9Br_3$. Ber. C 19.42, H 2.91, Br 77.67.

Gef. » 19.76, » 3.08, » 78.01.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn das Monobromtrimethyläthylen unter guter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich mit (der zwei Atomen entsprechenden Menge) Brom vermischt wird.

Das 2-Methyl-2.3.3-tribrombutan krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, die einen starken, campherartigen Geruch besitzen und leicht flüchtig sind. So zum Beispiel verflüchtigen sie sich vollständig beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen, ohne vorher zu schmelzen. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Eisessig und Alkohol.

Stuttgart, Technische Hochschule.

82. Edmund Knecht: Ueber ein labiles Nitrat der Cellulose.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Baumwollfaser gegen kalte, concentrirte Salpetersäure¹⁾. Das Ergebniss derselben führte mich zu dem Schluss, dass die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure auf Baumwolle eine Wirkung ausübt, die der Behandlung dieses Körpers mit concentrirter Natronlauge (Mercerisation) ähnlich ist.

Die chemische Wirkung concentrirter Natronlauge auf Baumwolle erklärte Mercer bekanntlich dadurch, dass er in erster Linie die Bildung einer definitiven Verbindung zwischen Cellulose und Alkali von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot Na_2O$ annahm, welche durch Wasser wieder in Natronlauge und ein Cellulose-Hydrat, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$, zerlegt wird. Da die Erscheinungen bei der Behandlung von Baumwolle mit Salpetersäure mit denjenigen, die bei der gewöhnlichen Mercerisation stattfinden, eine auffallende Aehnlichkeit zeigen, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Faser zuerst ein labiles Nitrat bildet, welches sich ähnlich wie Alkali-Cellulose mit Wasser zersetzt. Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Wenn Cellulose mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.415 behandelt wird, so gelingt es, einen Körper zu isoliren, der ziemlich constant der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ entspricht und der durch Wasser in ein Cellulose-Hydrat und freie Salpetersäure zerlegt wird. Welche theoretische Deutung die Bildung

¹⁾ Journal of the Society of Dyers and Colourists 1896, 89.

der neuen Verbindung für die Constitution der Cellulose haben könnte, soll, da wir über diese Frage noch zu wenig orientirt sind, hier nur oberflächlich berührt werden. Jedenfalls ist es unwahrscheinlich, dass die Salpetersäure bei der Bildung der labilen Verbindung in die Hydroxylgruppen eingreift. Aber angesichts der interessanten Beobachtung von Kehrmann¹⁾, dass Phenanthrenchinon ein labiles Nitrat zu bilden vermag, könnte man sich dementsprechend unter Annahme der von Cross und Bevan²⁾ für die Cellulose vorgeschlagenen Ketonformel die Bildung des neuen Nitrats etwa folgendermassen vorstellen: $\text{CH}_2(\text{CH.OH})_4.\text{CO} + \text{HNO}_3 = \text{CH}_2(\text{CH.OH})_4.\text{C} \begin{array}{l} \text{O.NO}_2 \\ \text{OH} \end{array}$.

Experimentelles.

Das zu meinen Versuchen verwendete Material war ein tadellos gebleichtes und nicht fest gewirntes Baumwollgarn. Dasselbe wurde behufs Entfernung von Spuren anhaftender wirksamer Chlorverbindungen erst eine Zeit lang in eine Lösung von Natriumthiosulfat eingelegt und darauf mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das auf diese Weise gereinigte und getrocknete Garn zieht sich beim Eintauchen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.415 bedeutend zusammen und nimmt in kurzer Zeit ein gallertartiges Aussehen an, wobei es sich nach den ersten zwei Minuten nicht mehr zu verändern scheint. Entfernt man aus der Säure und wäscht mit Wasser, so verschwindet das gallertartige Aussehen und zwar bedeutend schneller als dies bei der mit Natronlauge behandelten Baumwolle der Fall ist. Das gewaschene Garn hat wieder ein normales Aussehen, hat etwa 13 pCt. an Länge eingebüsst, besitzt eine grössere Zugkraft, hat im lufttrocknen Zustand einen erhöhten Wassergehalt und eine bedeutend stärkere Verwandtschaft für gewisse Farbstoffe, kurz, es zeigt dieselben Merkmale wie eine richtig mercerisirte Baumwolle, nur in etwas beschränkterem Sinne.

Versuche, die nach der Behandlung mit Salpetersäure in der Baumwolle verbleibende ungebundene Säure durch indifferente Lösungsmittel zu entfernen, wie dies Gladstone (Wasser und ähnliche Lösungsmittel waren wegen Zersetzung des Nitrats ausgeschlossen) bei der Alkalicellulose mittels Alkohol bezweckte, schlugen fehl. Dagegen gelang es mir, durch Trocknen des zwischen Filterpapier stark abgepressten Productes in vacuo über frisch gebranntem Kalk die überschüssige Säure zu entfernen. Nach 3—4-tägigem Verweilen im Exsiccator fühlt sich das Garn vollkommen trocken an. Das Product raucht in Folge von Zersetzung ziemlich stark an feuchter Luft. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich die Verbindung spontan in

¹⁾ Diese Berichte 35, 343 [1902].

²⁾ Researches on Cellulose, 81.

Salpetersäure und eine Cellulose, welche im lufttrocknen Zustande ungefähr 4 pCt. mehr Feuchtigkeit enthält als die ursprüngliche. Zugleich ist aber eine Schwächung der Faser zu constatiren. Im luftverdünnten Raum auf 100° erhitzt, entwickelt die Verbindung Ströme von salpetrigsauren Gasen, und es hinterbleibt ein weisser, leicht zerreiblicher Rückstand, der in kalter Natronlauge vollkommen, in Ammoniak zum Theil unlöslich ist. Die alkalische Lösung giebt beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul. Ohne Zweifel liegt in diesem Zersetzungsproduct die von Cross und Bevan¹⁾ durch Kochen von Cellulose mit einem starken Ueberschuss von Salpetersäure erhaltene Oxycellulose vor.

Beim längeren Verweilen über gebranntem Kalk im luftverdünnten Raume verliert die Verbindung langsam Salpetersäure, aber lange nicht in dem Maasse, wie dies beim Nitrat des Phenanthrenchinons der Fall ist. In gut schliessenden Gefässen aufbewahrt, erscheint aber die Verbindung beständig.

Die durch Eintauchen von Baumwolle in Salpetersäure von verschiedenen Stärken, nachheriges Trocknen des abgequetschten Materials in vacuo über gebranntem Kalk und directe Titration der an Wasser abgegebenen Säure erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Spec. Gew. der Säure	HNO ₃ von der Cellulose aufgenommen	Contraction des Garnes
1.100	3.0 pCt.	1 pCt.
1.200	3.7 »	1 »
1.300	3.8 »	1 »
1.325	7.1 »	1 »
1.350	7.4 »	1 »
1.375	7.5 »	1 »
1.380	10.8 »	2 $\frac{1}{2}$ »
1.400	27.3 »	10 »
1.415	35.8 »	13 »

Die Titrationen wurden mittels normaler Sodalösung mit Methylorange als Indicator ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die lose Bindung der Säure durch die Cellulose anscheinend in drei Phasen vor sich geht, von denen die dritte zwischen ziemlich engen Grenzen der Concentration eintritt und rapid zunimmt. Die Verbindung C₆H₁₀O₅.HNO₃ verlangt nun 37.2 pCt. Salpetersäure, während aus meinen Resultaten für eine Säure vom spec. Gew. 1.415 sich nur 35.8 pCt. ergeben. Aber in Anbetracht der Thatsache, dass sich das Nitrat im Exsiccator trotz

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 22.

aller Maassregeln langsam zersetzt, liegt die Zahl der Theorie genügend nahe, um die Bildung der erwähnten Verbindung aus Cellulose und derjenigen Salpetersäure, die bei 120.5° siedet, als wenigstens höchst wahrscheinlich erscheinen zu lassen, und ferner scheint zur Darstellung dieser Verbindung die Säure vom spec. Gew. 1.415 nothwendig zu sein. Wenn noch stärkere Säure verwendet wird, erhält man allerdings etwas höhere Werthe, aber es bilden sich dabei immer wachsende Mengen von Nitrocellulose. So erhielt ich mit einer Säure vom spec. Gew. 1.450 eine Säuremenge von 40.6 pCt. gebunden, aber das Product war so stark nitrirt, dass es sich nach Entfernung der Säure stellenweise kaum mehr mit Erika anfärben liess. Durch 2 Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in Säure vom spec. Gew. 1.415 und sofortiges Waschen erhält man schon ein Product, welches das Maximum des morphologischen Effectes zeigt, dabei aber im Nitrometer nur 0.5 pCt. Stickstoff abgibt. Die in Salpetersäure von gleicher Stärke behandelte und nachher im Exsiccator getrocknete Cellulose enthielt nach dem Waschen und Trocknen 2.2 pCt. gebundenen Stickstoff.

Hrn. G. T. Yates, sowie Fr. E. Hibbert spreche ich hiermit für die Ausführung der meisten, im experimentellen Theile angegebenen Bestimmungen meinen Dank aus.

Municipal School of Technology, Manchester.

83. Otto Fischer: Ueber Benzimidazole und Oxydationsproducte von Orthodiaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Februar 1904.)

Wie vor kurzem in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ mitgetheilt wurde, lassen sich die symmetrischen Dialkyl-*o*-phenylendiamine meist in guter Ausbeute aus den 2-fach *N*-alkyilirten Benzimidazolen durch alkalische Spaltung gewinnen. In einigen Fällen geht diese Hydrolyse besser in wässriger, in anderen glatter in alkoholischer Lösung. So sei zur Darstellung des *N*-Phenyl-*N*-methyl-*o*-phenylendiamins (diese Berichte 34, 4205 [1901]), welche früher nur ungenügende Ausbeute lieferte, bemerkt, dass die Spaltung mit alkoholischem Kali

¹⁾ Diese Berichte 34, 936, 4202 [1901]; 35, 1258 [1902]; 36, 3967 [1903].