

$C_{19}H_{17}NO_4$.	Ber. C 70.58,	H 5.50,	N 4.33.
$C_{21}H_{21}NO_5$.	» » 69.04,	» 5.20,	» 3.83.
	Gef. » 68.85, 68.79,	» 5.30, 5.47,	» 3.96.

Die beiden Analysen wurden mit Material von durchaus verschiedener Darstellung ausgeführt. Es scheint daher, dass das erhaltene Product eher ein Triacetyl- als das erwartete Diacetyl-Aminomethylmorphol repräsentirt. Die Oxydation dieses Körpers führte zu einem stickstoffhaltigen Chinon, das mit aller Sicherheit als verschieden von dem Acetylmethylmorpholchinon, das hätte erhalten werden müssen, wenn bei der Nitrirung des Codeins die Nitrogruppe an einen Brückenkohlenstoff gebunden worden wäre, erkannt werden konnte. Die bei der Oxydation erhaltene rothe Chinonmasse wurde mit Natriumbisulfid gekocht; das Filtrat gab mit Schwefelsäure eine gelbe Fällung, die sich in alkoholischer Natronlauge mit tiefgrüner Farbe löste, die auf Essigsäurezusatz in ein charakteristisches Blauroth überging und auf Salzsäurezusatz unter Bildung einer bräunlichen Fällung verschwand. Verwendet man statt alkoholischer, wässrige Natronlauge zum Lösen des Chinons, so fällt auf Zusatz von Essigsäure das Aminochinon in blauschwarzen Flocken aus, die sich in Alkohol oder Chloroform mit violetter Farbe lösen. Als Nebenproduct bei der Oxydation wurde ein aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirender Körper, Schmp. 240° , beobachtet, der sich in concentrirter Schwefelsäure blauroth, in alkoholischer Natronlauge mit kirschrother Farbe löst.

321. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs:
Acetosulfate der Cellulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. April 1895; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

In einer vorangehenden Mittheilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung von Salpetersäureestern der Cellulose durch Behandeln des Ausgangsmaterials mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure auch die Bildung von gemischten Estern eintritt, da die Hydroxylgruppen der Cellulose in gewissem Umfange mit letztgenannter Säure ebenfalls reagiren. Die Menge der gebundenen Schwefelsäure war jedoch gering und überdies keineswegs constant; nach Feststellung der günstigsten Arbeitsbedingungen konnten im Maximum 4–6 pCt. Schwefelsäure, berechnet auf die ursprüngliche Cellulose, in gebundener Form nachgewiesen werden. Unter

¹⁾ Cross, Bevan und Jenks, diese Berichte 34, 2496 [1901].

diesen Umständen war es unmöglich, einen zwingenden Beweis für die Individualität der Producte zu erbringen; auch gelang es nicht, ihre Zusammensetzung durch eine wahrscheinlich gemachte Molekularformel auszudrücken. Ebenso wenig führten Versuche, durch fractionirte Behandlung des Reactionsproductes mit verschiedenen Solventien einen gut definirten gemischten Ester zu isoliren, zum Ziel.

Schon bei der Veröffentlichung der früheren Versuche lenkten wir die Aufmerksamkeit der Leser auf die Schwäche der Bindung zwischen den Sulfogruppen und den Celluloseresten und wiesen auch darauf hin, in wie nahen Beziehungen die Reaction zu dem wichtigen Problem der Instabilität von Nitrocellulosen steht, welche augenscheinlich mit dem Vorhandensein von Sulfogruppen zusammenhängt, da längeres Kochen mit Wasser genügt, die Nitrocellulose stabil zu machen, und zwar durch Entfernen der Schwefelsäurereste.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die Salpetersäure eine weit grössere Verbindungstendenz mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zeigt als die Schwefelsäure, und aus diesem Grunde unter den gewöhnlichen Reactionsbedingungen die Letztere verdrängt. Schon damals wurde die Wahrscheinlichkeit der Gewinnung besser definirter Resultate betont, wenn man das Studium der Gleichgewichtszustände zwischen Schwefelsäure und anderen esterificirenden Säuren von weniger stark negativer Function als Salpetersäure bei gleichzeitiger Einwirkung solcher Säuren auf Cellulose aufnehmen würde. Aus mehreren Gründen haben wir für derartige Versuche die Essigsäure gewählt, und es gelang uns dann in der That, auch die Existenz einer gut charakterisirten Gruppe von Cellulose-acetosulfaten nachzuweisen. Diese stellen, wie dies bei Cellulose-Derivaten gewöhnlich der Fall ist, eine fortschreitende Reihe der in Reaction tretenden Complexe¹⁾ dar, welcher eine entsprechende Aenderung in den physikalischen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen parallel läuft. Die centrale Stellung in der Reihe nimmt eine Substanz ein, die man als »normales Acetosulfat« bezeichnen und durch die Formel



kennzeichnen kann, welche den analytischen Resultaten am besten entspricht. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber ausserordentlich hydratationsfähig; die Hydrate werden von heissem Alkohol leicht aufgenommen und bilden dann Lösungen, welche beim Abkühlen gelatiniren.

¹⁾ In dieser Reihe wechselnder Grössen sind die Zahlen für $\frac{1}{SO_4}$ das charakterisirende Maass.

In der Reihe der Acetosulfate schliessen sich an diese Verbindung auf der einen Seite in Alkohol unlösliche, in Aceton lösliche Verbindungen mit immer geringerem SO_4 -Gehalt an, während auf der anderen Seite wasserlösliche Ester ihren Platz haben, deren SO_4 -Gehalt ein ständig grösserer wird. Diese Derivate sind weit schwieriger zu isoliren; wir werden uns deshalb in der vorliegenden Mittheilung vorwiegend mit dem weiter oben als »normales Acetosulfat« bezeichneten Product beschäftigen, umso mehr, als es leicht darzustellen und in fast quantitativer Menge erhältlich ist.

Darstellung des »normalen« Cellulose-acetosulfats,
 $4(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{10}$.

Zu einem Gemisch gleicher Gewichtsmengen Eisessig und Essigsäureanhydrid fügt man 4.5 pCt. seines Gewichts Schwefelsäure; 100 ccm dieses Gemisches sind genügend für 16 g Baumwolle, die in lufttrocknem Zustande eingetragen wird. Die Baumwolle wird in Bewegung erhalten, bis die Reaction einsetzt, wozu bei einer Temperatur von 30° ungefähr 20 Minuten erforderlich sind. Die Mischung wird alsdann etwa eine Stunde bei dieser Temperatur erhalten, nach welcher Zeit sie sich in eine homogene, durchscheinende, viscose Lösung verwandelt hat. Giesst man sie nunmehr in viel Wasser ein, so scheidet sich das Product in Gestalt eines halbdurchscheinenden, gelatinösen Hydrats ab, das nach Entfernen des anhängenden Wassers noch 90–95 pCt. Hydratwasser enthält.

Nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser wird die Verbindung zunächst an der Luft und dann vorsichtig bei 90° getrocknet, was ohne Zersetzung geschehen kann. Durch langes Erwärmen auf hohe Temperaturen, besonders bei Gegenwart von Wasser, wird Schwefelsäure abgespalten, die dann beim Trocknen ein Verkohlen der Substanz verursacht. Das gelatinöse Hydrat ist in warmem Alkohol völlig löslich; doch darf hierbei nur möglichst kurze Zeit erhitzt werden, da anderenfalls in der Lösung freie Schwefelsäure nachweisbar wird.

Einfluss der Schwefelsäure-Menge bei der Darstellung des Cellulose-acetosulfats.

Werden auf 100 Theile des Eisessig-Acetanhydrid-Gemisches mehr als 5 pCt. Schwefelsäure angewendet, so erweist sich ein erheblicher Theil des Reactionsproductes als in Wasser löslich; die Ausbeute an in Wasser unlöslichem Acetosulfat nimmt hierbei in gleichem Maasse ab, wie der Gehalt an Schwefelsäure vermehrt wird. Die in Wasser löslichen Derivate enthalten einen höheren Procentsatz an gebundener Schwefelsäure als das wasserunlösliche Product; in einem

extremen Fall wurde in letzterem 1 pCt. gebundener Schwefelsäure mehr gefunden als bei Darstellungen unter normalen Bedingungen, und das Material zeigte wegen seines stärkeren Gehalts an wasserlöslichen Estern auch eine grössere Tendenz zur Wasseraufnahme. Es steht indessen ausser Zweifel, dass das normale, in Wasser unlösliche Product constante Zusammensetzung besitzt, selbst wenn es in Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von Schwefelsäure dargestellt wurde und sich gleichzeitig mit ihm erhebliche Mengen wasserlöslicher Stoffe gebildet hatten. Die wasserlöslichen Ester zeigen sehr stark ausgebildete colloïdale Eigenschaften; sie können aus der Lösung ausgesalzen und so als gelatinöse Niederschläge abgeschieden werden.

Die Isolirung und Analyse dieser Derivate begegnet den gleichen Schwierigkeiten wie die anderer Substanzen von gleichem physikalischem Charakter. Durch unsere Analysen konnten, soweit sie bisher abgeschlossen sind, 20—25 pCt. gebundener SO_4 -Reste (berechnet als H_2SO_4) nachgewiesen werden.

Wenn die Menge der Schwefelsäure in Eisessig-Acetanhydrid-Gemisch unterhalb 4 pCt. bleibt, so besteht das Reactionsproduct aus einem Gemisch des normalen, in warmem Alkohol löslichen Acetosulfats mit wechselnden Mengen eines in Alkohol unlöslichen Acetosulfats; die relative Ausbeute an letzterem Product nimmt in gleichem Maasse zu, wie die Menge der Schwefelsäure verringert wird. Eine vollständige Trennung der alkohollöslichen von den alkoholunlöslichen Derivaten konnte nur durch langes Erhitzen erreicht werden; hierbei trat dann aber Zersetzung ein, die sich durch Abspaltung von freier Schwefelsäure zu erkennen gab. Trotzdem waren die Resultate noch genügend scharf für den Nachweis, dass in allen Fällen die in Alkohol löslichen Antheile die Zusammensetzung des »normalen Acetosulfats« besaßen, während die unlöslichen Fractionen, obwohl sie noch geringe Mengen der alkohollöslichen Verbindung enthielten, einen Schwefelsäuregehalt zeigten, der nur wenig grösser war als die Hälfte des Procentgehalts an gebundener Schwefelsäure im normalen Acetosulfat. Die alkoholunlösliche Verbindung wird von Aceton aufgenommen und ist wahrscheinlich ebenfalls ein definirbares Acetosulfat. In extremen Fällen war dieses Product in Aceton nicht völlig löslich und enthielt dann Spuren einer in Aceton ganz unlöslichen Substanz, in welcher noch weniger gebundene Schwefelsäure vorhanden war.

Die folgenden analytischen und quantitativen Bestimmungen wurden ausgeführt:

A. Alkohol-lösliches oder normales Acetosulfat.

Ausbeute an trockenem Product aus 100 Theilen trockner Cellulose:
a) 171, b) 171 Theile.

Feuchtigkeitsgehalt im lufttrocknen Product:	
Gefunden nach dem Trocknen bei 90°	7.62 pCt.
» » » » » 100° (geringe Zersetzung)	8.16 »
Die hygroskopische Feuchtigkeit ist demnach zu schätzen auf	8.00 »

Diese Abweichung von der sonst allgemein zutreffenden Beobachtung, dass Celluloseester der Hydratation verhältnissmässig gut widerstehen, ist auf die gebundenen Schwefelsäurereste zurückzuführen.

Bestimmung der Schwefelsäure (als SO_4). Bei einer Reihe von Präparaten, die nach der oben angegebenen Methode dargestellt waren, wurden nach vollständiger Oxydation der Proben mit Salpetersäure folgende Mengen von Schwefelsäure festgestellt:

8.67, 8.53, 8.92, 8.62, 8.90, 8.90 pCt.

Bei den zuletzt aufgeführten beiden Analysen war das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Natriumacetat erhitzt und dann behufs Fällung der Ester mit Wasser behandelt worden; trotzdem waren die Schwefelsäuregruppen hierbei intact geblieben.

Die Widerstandsfähigkeit der gebundenen Schwefelsäurereste tritt noch deutlicher im folgenden Abschnitt zu Tage.

Verseifung der Ester.

Das für diese Analysen bestimmte Material wurde als feines Pulver oder in Gestalt dünner Häute dargestellt und in lufttrocknem Zustande abgewogen. Dann wurde es 3 Stunden mit 93-procentigem Alkohol gekocht, zu welchem ein berechneter Ueberschuss an normaler alkoholischer Kalilauge hinzugefügt worden war. Schliesslich wurde die Menge des nach beendeter Verseifung noch vorhandenen freien Aetzkalkis in üblicher Weise ermittelt.

Hierbei liess sich feststellen, dass die Schwefelsäurereste der Einwirkung fast vollständig widerstanden hatten; der unlösliche Rückstand hatte noch die Form eines Häutchens bewahrt und bildete ein in Wasser lösliches Cellulosesulfat. Die kleine Menge Schwefelsäure, welche in die Lösung übergegangen war, wurde unter der Annahme bestimmt, dass sie in Form von Kaliumsulfat vorlag. Die Verseifungszahl wurde um diesen Betrag corrigirt und die corrigirte Zahl nunmehr auf Essigsäure umgerechnet.

Die folgenden experimentellen Daten seien als Beispiele angeführt: Zu jeder Bestimmung dienten 2.0 g lufttrocknes = 1.840 g wasserfreies Acetosulfat.

1. Gewicht des unlöslichen Rückstandes (Cellulosesulfat) = 1.080 g;

Darin enthalten $\text{SO}_4 = 0.314 \text{ g BaSO}_4$,

SO_4 in der alkoholischen Lösung = 0.077 g BaSO_4 .

Corrigirte Zahl für Essigsäure: $15.9 - 0.6 (\text{H}_2\text{SO}_4) = 15.3 \text{ ccm Normalalkali}$.

2. Gewicht des unlöslichen Rückstandes 1.090 g;

darin enthalten $\text{SO}_4 = 0.314 \text{ g BaSO}_4$,

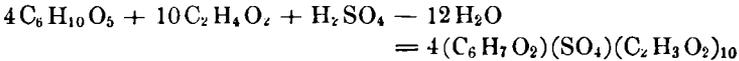
SO_4 in der alkoholischen Lösung = 0.060 g BaSO_4 .

Hieraus ergibt sich die Acetylzahl zu $16.5 - 0.5 (H_2SO_4) = 16.0$ ccm Normalalkali.

3. Gewicht des unlöslichen Rückstandes 1.125 g;
 darin enthalten $SO_4 = 0.290$ g $BaSO_4$,
 SO_4 in der alkoholischen Lösung = 0.090 g $BaSO_4$.
 Acetylzahl: $16.1 - 0.75 (H_2SO_4) = 15.35$ ccm Normalalkali.

4. Gewicht des unlöslichen Rückstandes = 0.900 g;
 darin enthalten $SO_4 = 0.230$ g $BaSO_4$,
 SO_4 in der alkoholischen Lösung = 0.130 g $BaSO_4$.
 Acetylzahl: $16.5 - 1.1 (H_2SO_4) = 15.4$ ccm Normalalkali.
 $4(C_6H_7O_2)(SO_4)(C_2H_3O_2)_{10}$. Ber. H_2SO_4 8.67, $C_2H_4O_2$ 52.20.
 Gef. • 8.76, » 50.60.

Aus diesen Resultaten geht demnach mit genügender Sicherheit hervor, dass die gebundene Schwefelsäure als neutraler Ester vorhanden ist, dessen Bildung nach der Gleichung:



erfolgte. Diesem Schema würde eine Ausbeute von 174 pCt. Acetosulfat entsprechen, während, wie oben angegeben, 171 pCt. erhalten wurden.

B) In Aceton lösliches, in Alkohol unlösliches Acetosulfat.

Wie schon erwähnt, entsteht dieser Körper, neben dem in Alkohol löslichen, in wachsenden Mengen, wenn man den Gehalt des Acetylierungsgemisches an Schwefelsäure entsprechend verringert.

Da das Gemisch der beiden Substanzen ein sehr inniges ist, erwies es sich als unmöglich, mit Sicherheit die alkohollöslichen Antheile von den unlöslichen zu trennen, zumal wegen der colloidalen Natur der vorliegenden Stoffe die Rückstände ziemlich gelatinös waren. Der Procentgehalt an gebundener Schwefelsäure ist deshalb wahrscheinlich in den unlöslichen Antheilen zu hoch und in den löslichen zu niedrig gefunden worden.

Die nachstehenden Resultate wurden bei Präparaten erhalten, die unter Anwendung wechselnder Mengen Schwefelsäure im Acetylierungsgemisch dargestellt worden waren.

	In Alkohol	
	lösliche	unlösliche
	Antheile:	
a)	8.02,	4.97 pCt. H_2SO_4
b)	8.00,	5.23 » »
c) (extremer Fall; Product nur spurenweise in Alkohol, jedoch grösstentheils in Aceton löslich)	—	3.70 » »
d) (vereinigte unlösliche Antheile in Aceton gelöst)	—	{ 5.38 » » 4.94 » »
Rückstand (unlöslich in Aceton, aber nur unvollkommen von löslichen Antheilen befreit)	—	3.68 » »

Zusammenfassung.

Als besonders interessant verdienen aus dem Charakterbilde dieser Klasse von Cellulosederivaten die folgenden Züge hervorgehoben zu werden:

1. Durch doppelte Bindung des SO_4 -Restes mit dem Cellulose-complex entstehen neutrale Ester, in welchen der Schwefelsäurerest bemerkenswerthe Beständigkeit gegen alkalische Verseifungsmittel zeigt, aber gegen Wasser äusserst empfindlich ist;

2. An hyroskopischer Feuchtigkeit enthält die lufttrockne Substanz 8,0 pCt. Dies bedeutet eine wichtige Ausnahme von der allgemeinen Regel, die für andere Reihen von Cellulose-Estern gilt;

3. Die Löslichkeit von Cellulose-Estern in verdünntem Alkohol und von den Endgliedern der Reihe in Wasser;

4. Das Verbindungsverhältniss, $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{H}_2\text{SO}_4$, ist ein neuer Beweis, dass sich die Cellulose bei ihren Reactionen wie ein Complex mit mindestens 24 Kohlenstoffatomen verhält.

Des weiteren bedeutet die von uns studirte Reaction ganz allgemein auch einen besonders überraschenden Beweis dafür, dass der Cellulose-Complex — selbst bei der Vereinigung mit einer zweibasischen Säure — sich seinen Charakter als homogene Verbindung unversehrt zu erhalten weiss; wenigstens konnte unter den oben beschriebenen Bedingungen kein Anzeichen dafür entdeckt werden, dass eine selective, molekulare Einwirkung stattfand oder eine Aufschliessung des ursprünglichen Cellulose-Aggregats eintrat.

Weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der gemischten Cellulose Ester sind in Angriff genommen worden.

Zum Schlusse erlauben wir uns, dem Fürsten Henckel von Donnersmarck unsern besten Dank für seine rege Theilnahme und Unterstützung bei diesen Untersuchungen ergebenst auszudrücken.

London, 4 New Court, W.C.

322. Wilhelm Steinkopf und Wilhelm Frommel:

Ueber die Darstellung von Brommethyl.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. April 1905.)

Abgesehen von Bunsen¹⁾, der Brommethyl als Nebenproduct beim Erhitzen von basischem Kakodylsuperbromid erhielt, haben Pierre²⁾ und Merrill³⁾ Verfahren zur Darstellung von Methylbromid ausgearbeitet, die indessen langwierig und umständlich sind und keine

¹⁾ Ann. d. Chem. 46, 44 [1843]. ²⁾ Ann. chim. phys. [3] 15, 373 [1845].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 293 [1878].