

Für das Condensationsproduct aus Pyrogallol und Methyl-äthylketon kann man aller Wahrscheinlichkeit nach eine analoge Structur wie für das Acetonderivat annehmen.

Die Condensation, nach der beschriebenen Methode, von Pyrogallol mit anderen Ketonen als Aceton und Methyl-äthylketon ist uns bisher noch nicht gelungen.

Kolozsvár, September 1905.

---

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In einer vor kurzem veröffentlichten »Vorläufigen Mittheilung«<sup>1)</sup> haben wir eine Reihe gemischter Ester beschrieben, die bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäure auf Cellulose entstehen. Wegen des stark ausgeprägten colloidalen Charakters dieser Derivate bedingt ihre analytische Untersuchung ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten. Bereits im Beginn unserer Arbeit bemerkten wir, dass die Präparate schon während der Darstellung gewisse, noch der Aufklärung bedürftige Veränderungen erlitten, die sich auf ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme und wahrscheinlich auch auf die Hydrolyse erstreckten. In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, die Natur dieser Derivate und die Beziehungen der einzelnen Reihen zu einander etwas genauer zu kennzeichnen bezw. aufzuklären.

Um die experimentellen Schwierigkeiten zu vermeiden, die sich bei Behandlung der Producte mit Wasser ergaben, haben wir unser früheres Verfahren zur Isolirung der Producte dahin abgeändert, dass wir das Reaktionsgemisch in Amylalkohol eingossen und den hierbei ausfallenden Niederschlag mit demselben Alkohol wuschen, bis er sich als frei von Schwefelsäure erwies.

Das so gewonnene Product konnte, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet werden, verhielt sich aber in Berührung mit Wasser oder wässrigem Alkohol wie eine freie Säure. Bei quantitativen Versuchen fanden wir dann, dass seine Acidität annähernd der Hälfte der gebundenen Schwefelsäure äquivalent war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1859 [1905].

Es schien demnach, als ob — wenigstens bei Gegenwart von Wasser — die Schwefelsäuregruppe dieser Ester die Form  $\text{.SO}_4\text{H}$  angenommen hätte.

Diese Vermuthung liess sich durch die Darstellung der Calcium-, Magnesium- und Zink-Salze bestätigen, die durch Eingiessen des Reactionsgemisches in Lösungen von Acetaten der betreffenden Metalle und Auswaschen der entstehenden Niederschläge mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der löslichen Verunreinigungen gewonnen werden konnten.

Die Analyse dieser Verbindungen bezw. Salze gab Resultate, die mit den auf Grund des Aequivalentverhältnisses berechneten genügend übereinstimmten (vergl. weiter unten). Hieraus ging hervor, dass die in unserer »Vorläufigen Mittheilung« beschriebenen »neutralen Producte« in Wirklichkeit die Calciumsalze der Acetylcellulose-schwefelsäure gewesen waren. Jene Producte waren mit einem Leitungswasser ausgewaschen worden, das 20:100000 Calciumcarbonat enthielt, und so bot sich ihnen die Gelegenheit, im Verlaufe des etwas langwierigen Waschprocesses die äquivalente Menge basischer Substanz aufzunehmen.

Ein so gewonnenes und aus alkoholischer Lösung in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

Gesamnte gebundene Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) . . . 10.8 pCt.;

Gesamnte Asche 6.5 pCt., darunter  $\text{CaSO}_4$  . . . 5.9 pCt.:

mithin waren 40 pCt. des Aequivalents der gesammten Schwefelsäurereste als  $\text{.SO}_4$ .ca vorhanden.

Der folgende kurze Bericht über unsere neueren experimentellen Ergebnisse ergänzt unsere früheren Versuche und modificirt in der angedeuteten Richtung die seiner Zeit gezogenen Schlussfolgerungen, gleichzeitig bestätigt er aber auch die wesentlichen Punkte unserer vorausgegangenen Abhandlung.

#### Darstellung der Acetylcellulose-schwefelsäureester und ihrer Salze.

Es hat sich zur Erzielung einer möglichst vollständigen Esterification als vortheilhaft erwiesen, das Verhältniss Acetanhydrid : Eisessig von 1:1 auf 2:1 zu erhöhen. Das Resultat dieser Veränderung war die Verschiebung des Reactionsgleichgewichtes in dem Sinne, dass zur Erzielung der gleichen Menge gebundener Schwefelsäure wie früher jetzt ein höherer Gehalt des Gemisches an Schwefelsäure erforderlich wurde.

In den Reihen der gemischten Ester lassen sich drei deutlich hervortretende Stadien erkennen, die innerhalb gewisser Grenzen ganz bestimmten Gleichgewichtszuständen zu entsprechen scheinen.

I. Untere Reihen (5—6 pCt. gebundener Schwefelsäure).

Cellulose wurde mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes einer Mischung aus 2 Theilen Acetanhydrid und 1 Theil Eisessig, die 4.25 pCt. Schwefelsäure enthielt, behandelt.

Als die Lösung vollkommen klar geworden war, wurde das Reactionsproduct in drei gleiche Theile getheilt und eingegossen in:

- a) Amylalkohol,
- b) eine Lösung von Zinkacetat,
- c) eine Lösung von Magnesiumacetat.

Es erwies sich als nothwendig, zum Fällern und Auswaschen des Productes a) Amylalkohol anzuwenden, da dieses, falls hierzu destillirtes Wasser genommen wurde, nicht getrocknet werden konnte, ohne dass sich Schwefelsäure abspaltete, welche dann beim Trocknen des Präparats in der Wärme ihr Vorhandensein durch Verkohlen der Masse verrieth.

Das Auswaschen mit Amylalkohol wurde mehrere Tage hindurch fortgesetzt, bis auch die letzten Spuren Schwefelsäure entfernt waren. Die Producte b) und c) wurden mit kaltem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte.

Das Product a) dieser Reihe stellte nach dem Trocknen bei 100° ein weisses, amorphes Pulver dar, reagirte aber in Berührung mit Wasser wie ein saurer Ester bzw. wie Acetylcellulose-schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser wird es schrittweise zersetzt. Es ist in kaltem Aceton und heissem, verdünntem Alkohol ohne Schwierigkeit löslich. Die Acetonlösung hinterlässt beim Eindunsten stark glänzende Häutchen von bemerkenswerther Zähigkeit.

Die Zink-, Calcium- und Magnesium-Salze sind in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol unlöslich, werden aber von Aceton aufgenommen. Calcium- und Magnesium-Salz sind völlig neutrale Körper, die sich bei 100° trocknen lassen, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Zinksalz dissociirt, wohl wegen der besonderen sauren Function dieses Metalls, selbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, unter Freiwerden von Schwefelsäure und verkohlt beim Erhitzen auf 100° völlig.

II. Mittlere Reihen (9—10 pCt. gebundener Schwefelsäure)<sup>1)</sup>.

Der Ester selbst, sowie das Zink- und Magnesium-Salz wurden unter den oben angegebenen Bedingungen dargestellt, doch mit der Modification, dass behufs Erzielung der grösseren Menge gebundener

<sup>1)</sup> Identisch mit den »normalen Producten« der approximativen Formel  $C_{24}H_{29}O_9[O.C_2H_3O]_{10}.SO_4Me^I$  in unserer ersten Mittheilung.

Schwefelsäure der Gehalt des Acetylirungsgemisches an Schwefelsäure auf 6.1 pCt. gesteigert wurde. In diesem Fall war es unmöglich, zur Isolirung des Productes a) Wasser zu verwenden, da dieses von destillirtem Wasser schon in der Kälte allmählich gelatinirt und gelöst wird. Das Calcium-, Magnesium- und Zink-Salz erwiesen sich dagegen als widerstandsfähig gegen kaltes Wasser und konnten hiermit bis zur neutralen Reaction ausgewaschen werden.

Das Product a), welches in diesem Fall auch bei 100° getrocknet werden darf, ohne dass es sich zersetzt, wird von kaltem Wasser gelatinirt; in heissem Wasser ist es löslich, doch verwandeln sich derartige Lösungen beim Abkühlen ebenfalls in gelatinöse Massen. In gewissem Grade ist das Product auch in kaltem, starkem Alkohol löslich; leicht löst es sich in heissem, verdünntem Alkohol und in Aceton.

Die Salze werden von heissem, verdünntem Alkohol leicht aufgenommen, die Lösungen gelatiniren aber beim Abkühlen ebenfalls. Die Calcium- und Magnesium-Salze sind stabil und entsprechen den »normalen« Acetosulfaten unserer ersten Mittheilung. Das Zinksalz dissociirte beim Trocknen und verkohlte bei 100° völlig.

### *III. Obere Reihen (25 pCt. gebundener Schwefelsäure).*

Diese Producte sind löslich in Wasser. Man gewinnt sie durch Behandeln von Cellulose mit einem Gemisch gleicher Theile Acetanhydrid und Eisessig, welches 15 pCt. Schwefelsäure enthält. Als das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen wurde, entstand eine Lösung, die behufs Entfernung unverändert gebliebener Cellulosefasern durch Tuch filtrirt wurde; hierauf wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit reinem Kochsalz gesättigt.

Es entstand ein Niederschlag, der beim Erwärmen auf etwa 60° coagulirte; er wurde mit gesättigter Salzlösung von ungefähr derselben Temperatur ausgewaschen, bis sich der Ablauf als frei von Schwefelsäure erwies.

Das so gewonnene Product ist wahrscheinlich das Natriumsalz einer Acetylcellulose-schwefelsäure. Da es in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte, wurde es abgepresst und zur Ermöglichung einer Orientirungsanalyse zusammen mit dem noch beigemengten Kochsalz getrocknet. Der Estergehalt wurde in indirecter Weise bestimmt, indem das Product mit Schwefelsäure verascht und dessen NaCl-Gehalt aus dem Natriumsulfat berechnet wurde. Die Ergebnisse dieser indirecten Analyse finden sich in den am Schluss zusammengestellten Zahlen unter Serie 3.

Das Product war in kaltem Wasser vollkommen löslich und lieferte mit diesem ein höchst zähflüssiges, opalescirendes Liquidum,

das dem Stärke-Kleister glich. Von besonderem Interesse ist der hiermit erbrachte Nachweis, dass man, ohne Zertrümmerung des Cellulosemoleküls, bis zu hohen Esterificationsgraden aufsteigen und zu Präparaten gelangen kann, deren Formel sich sehr annähernd durch  $C_6H_6O(SO_4H)(O.COCH_3)_3$  wiedergeben lässt.

Mit weiteren Untersuchungen über diese stark veresterten Substanzen sind wir noch beschäftigt, und wir hoffen, dass uns die Isolierung solcher Derivate gelingen wird, deren Reinheitsgrad die directe Analyse ermöglicht.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir daran erinnern, dass unsere Untersuchungen mit dem Studium der Nitrate begannen<sup>1)</sup> und der Beweis erbracht werden konnte, dass bei dem für die Darstellung dieser Nitrate allgemein gebräuchlichen Verfahren des Nitrirens mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure auch letztere Säure mit der Cellulose in Reaction tritt und die Bindung von  $SO_4$ -Resten veranlasst. Wir machten schon seinerzeit auf die Bedeutung dieser Thatsache für die wichtige technische Frage nach der Stabilität dieser Ester aufmerksam. Unsere diesbezüglichen Beobachtungen sind dann später durch Untersuchungen von Hake und Lewis<sup>2)</sup> durchaus bestätigt und auch erweitert worden.

Wir sind jetzt mit der Gruppe der Acetosulfate genügend vertraut, um die Darstellung solcher gemischter Ester in Angriff nehmen zu können, welche gleichzeitig auch noch Nitrogruppen enthalten. Wir fanden, dass Cellulosenitrate mit 12—13 pCt. Stickstoff von dem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch angegriffen werden, und zwar unter Bildung von Derivaten, die in verdünntem Alkohol löslich sind. Die Entstehung des neuen Productes, das wahrscheinlich Acetyl-, Schwefelsäure- und Salpetersäure-Reste enthält, ist, trotzdem ein Theil der  $O.NO_2$ -Reste verdrängt wird, von einer Gewichtszunahme begleitet. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, auch das vierte Sauerstoffatom der Cellulose zu einer synthetischen Reaction heranzuziehen. Es ist klar, dass eine nutzbringende Discussion der Hauptfrage bezüglich der thatsächlichen Constitution des Cellulose-Complexes nicht eher möglich ist, als bis die Function eben dieses Sauerstoffatoms definitiv aufgeklärt ist. Die Bildung eines Tetraacetylderivats der Cellulose ist in einigen neueren Abhandlungen<sup>3)</sup> angezweifelt worden; die ungewöhnlichen Schwierigkeiten, welche die Analyse derartiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2496 [1901].

<sup>2)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 1905, 374, 914.

<sup>3)</sup> A. G. Green, Zeitschr. für Farben- und Textil-Ind. 3, 99, 309; vergl. auch ebenda S. 199.

Ester mit sich bringt, lassen allerdings zur Zeit noch die Argumente, welche für die angenommene Zusammensetzung der Producte sprechen sollen, als nicht genügend beweiskräftig erscheinen.

Die Lösung des in Rede stehenden Problems ist auch das letzte Ziel dieser Untersuchungen, und so möchten wir uns jede weitere Discussion bis zu dem Zeitpunkt aufsparen, an welchem unsere Studien über die äusserste Grenze der unter den im Vorstehenden beschriebenen Reactionsbedingungen erreichbaren Esterificirung abgeschlossen sind.

Zum Schluss möchten wir diejenigen Analysenergebnisse zusammenstellen, welche wir mit einigen typischen Acetosulfaten erhalten haben, und zwar mit Präparaten, die den in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen drei Reihen von Estern entsprechen.

Das Analysenmaterial enthielt zwar Spuren nicht veresterter Cellulose, die Löslichkeit der Präparate zeigt aber, dass es sich um homogene Substanzen handelt. Wir möchten besonders hervorheben, dass, obgleich mit Absicht jede fractionirte Behandlung, die etwa zur Isolirung verschiedener Bestandtheile führen konnte, unterlassen wurde, doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass während des Auswaschens ein gewisser Bruchtheil gelöst oder dissociirt wurde.

Analysenmethode: Die hygroskopische Feuchtigkeit wurde durch 2-stündiges Trocknen im Dampfschrank bei 96° ermittelt. Da die Zinksalze bei diesem Verfahren verkohlten, wurde ihre Trockensubstanz auf der gleichen Basis wie die der Magnesiumsalze berechnet. Die Gesamt-Schwefelsäure wurde nach dem Zerstören der Cellulose mit Königswasser durch Füllen mit Baryumchlorid ermittelt. Der Gehalt an Essigsäure wurde durch Neutralisation der Producte mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein und darauf folgendes Verseifen mit einem bekannten Ueberschuss von Aetznatron unter Zuhilfenahme von 60-procentigem Alkohol festgestellt. Der Verseifungsprocess ging zunächst 40 Stdn. in der Kälte vor sich; hiernach wurde das hierbei neutralisirte Alkali, bezogen auf Essigsäure, berechnet, und zwar unter der Annahme, dass nach Neutralisation der abgespaltenen freien Schwefelsäure, die noch in gebundener Form vorhandene Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen ziemlich vollständig der verseifenden Einwirkung der alkoholischen Natronlauge widerstehen würde. Trotzdem können die für Essigsäure durch Verseifung gefundenen Werthe keinen besonders hohen Anspruch auf Genauigkeit erheben; sie geben aber immerhin einen Anhaltspunkt über den ungefähren Grad der Veresterung, welche bei diesen Verbindungen erreicht war.

## 1. Untere Reihen.

	Product a) »Ester«	Product b) Zinksalz	Product c) Magnesiumsalz
Normale hygroskopische Feuchtigkeit . . . . .	7.5 pCt.	zersetzt	8.67 pCt.
Gesamt-Schwefelsäure . . . . .	5.00 »	5.96 pCt.	6.13 »
Procentuale Menge der Gesamt-Schwefelsäure, die auf Phenol-phtalein als Säure wirkt } . . . . .	40.0 »	unbestimmt <sup>1)</sup>	0 »
Mineralische Substanz . . . . .	0.80 » (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etc.)	—	—
Zinkoxyd als ZnO . . . . .	—	1.93 pCt.	—
Magnesia als MgO . . . . .	—	—	1.02 pCt.
Procentuale Menge der Gesamt-Schwefelsäure, die durch ZnO bzw. MgO abgesättigt ist } . . . . .	—	40.4 »	42.3 »
Essigsäure, durch Verseifung bestimmt, als CH <sub>3</sub> .COOH } . . . . .	52.8 pCt.	49.8 pCt.	52.6 »
Verseifter Rückstand (in diesen Reihen sind die verseiften Rückstände in verdünntem Alkohol unlöslich und können damit bis zum Freisein von löslichen Salzen ausgewaschen werden) } . . . . .	56.9 »	59.2 »	57.6 »
Darin: { Asche (Sulfate) . . . . .	4.5 »	4.30 »	7.6 »
gebundene Schwefelsäure . . . . .	5.02 »	3.65 »	9.57 »
Procentuale Menge der ursprünglich vorhandenen Gesamt-Schwefelsäure, die gebunden in dem verseiften Rückstand verbleibt } . . . . .	57 »	35 »	93 »

## II. Mittlere Reihen.

	Product a) »Ester«	Product b) Zinksalz	Product c) Magnesiumsalz
Normale hygroskopische Feuchtigkeit . . . . .	12.6 pCt.	zersetzt	13.2 pCt.
Gesamt-Schwefelsäure . . . . .	10.08 »	8.46 pCt.	8.58 »
Procentuale Menge der Gesamt-Schwefelsäure, die auf Phenol-phtalein als Säure wirkt } . . . . .	50 »	unbestimmt <sup>1)</sup>	0 »
Mineralische Substanz . . . . .	1.00 » (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> etc.)	—	—
Zinkoxyd als ZnO . . . . .	—	3,36 pCt.	—
Magnesia als MgO . . . . .	—	—	1.66 pCt.
Procentuale Menge der Gesamt-Schwefelsäure, die durch ZnO bzw. MgO abgesättigt ist } . . . . .	—	40.5 pCt.	40.6 »
Essigsäure, durch Verseifung bestimmt, als CH <sub>3</sub> .COOH } . . . . .	45.0 pCt.	51.9 »	54.0 »

<sup>1)</sup> Das trockne Zinksalz enthielt schwankende Quantitäten dissociirter, freier Schwefelsäure; überdies verhielt sich auch das Zinkoxyd gegen Phenol-phtalein wie eine Säure.

Da die verseiften Rückstände schon in 40—50-proc. Alkohol löslich waren, verbot sich das Auswaschen derselben; demgemäss konnte die gebundene Schwefelsäure in ihnen nicht bestimmt werden. Der Werth für Essigsäure in dem Product a) ist wahrscheinlich zu niedrig, da das Product in Berührung mit dem Alkohol gelatinös wurde, sich zusammenballte und dem Eindringen des Verseifungsmittels widerstand.

### III. Obere Reihen.

Es wurden zwei verschiedene Präparate analysirt, welche die folgenden Zahlen geben:

	Präparat I.	Präparat II.
Procentuale Menge des Cellulosederivats, das in dem feuchten Präparat vorhanden war (Trockengewicht — Chlornatrium, letzteres berechnet aus dem Aschengehalt des Sulfats)	20.2 pCt.	23.9 pCt.
Normale hygroskopische Feuchtigkeit, berechnet auf das Cellulose-Derivat	—	17.8 „
Reaction	neutral	neutral
Gebundene Schwefelsäure, berechnet auf das Cellulose Derivat	25.8 pCt.	24.5 pCt.
Essigsäure, durch Verseifung gefunden (berechnet als $\text{CH}_3\text{.COOH}$ auf das Cellulose-Derivat)	49.2 „	49.8 „

London, 4. October 1905.

### 606. W. Borsche und G. Gahrz:

#### Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. VII. 3.5-Dinitro-salicylsäureäthylester und Cyankalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. October 1905.)

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf 3.5-Dinitrosalicylsäureester hat der Eine von uns zusammen mit E. Böcker bereits in der 5. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren<sup>1)</sup> eine kurze Notiz veröffentlicht. Wir haben inzwischen die bei dieser Reaction entstehende Purpursäure, die sich vor den bisher bekannt gewordenen verwandten Verbindungen durch ihre Beständigkeit auszeichnet, etwas eingehender untersucht, und dabei einige neue Beobachtungen gemacht, über die wir im Folgenden berichten wollen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche verschafften wir uns nach der an früherer Stelle bereits gegebenen Vorschrift. Nur fanden wir es vortheilhaft, statt 10 g immer nur 2—3 g Dinitrosalicylsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1843 [1904].