

im Verlauf der Reaktion, bei welcher fortdauernd Schwefelwasserstoff entwickelt wird, scheidet sich eine beträchtliche Menge Diäthylmalonamid ab, welches man nach beendeter Einwirkung abfiltriert; säuert man dann das Filtrat mit Salzsäure an, so fällt das schwer lösliche *Bis*-diäthylmalonyltetraminoäthan vollständig aus, während im Filtrat neben geringen Mengen Diäthylmalonsäure und Diäthylmalonamid nun nur noch 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin enthalten ist, welches in Form der Quecksilberchlorid-Doppelverbindung,  $C_{18}H_{14}N_3O_2 + HgCl_2$  abgeschieden wurde. Dieselbe krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 215—218° und liefert bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das 5.5-Diäthyl-4.6-dioxy-2.5-dihydropyrimidin, das sich ans wenig Alkohol in glänzenden, stark lichtbrechenden Pyramiden abscheidet und bei 293° schmilzt.

Das *Bis*-diäthylmalonyltetraminoäthan krystallisiert aus verdünntem Sprit in kleinen weißen Prismen, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die beim Trocknen wieder abgespalten werden; die wasserfreie Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und schmilzt bei 340°; sie nimmt das Krystallwasser äußerst leicht wieder auf und wird weder von Beckmannscher Lösung, noch von Salpetersäure oxydiert.

0.10047 g Sbst. verlieren bei 110°: 0.0978 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{26}N_4O_4 + 2 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.62. Gef.  $H_2O$  9.73.

0.2015 g trockne Sbst.: 0.4176 g  $CO_2$ , 0.1432 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{26}N_4O_4$ . Ber. C 56.80, H 7.69.

Gef. » 56.52, » 7.89.

Die vorstehend skizzierten Versuche führten bei der Übertragung auf die homologen Thiobarbitursäuren zu analogen Resultaten, über welche wir, im Zusammenhang mit anderen einschlägigen Untersuchungen, demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten werden.

### 707. O. Miller: Über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge.

(Eingegangen am 28. November 1907.)

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> liegt eine Arbeit vor von Hrn. W. Vieweg, betitelt: Einwirkung kalter Natronlauge auf Cellulose. — Vor etwa 1½ Jahren<sup>2)</sup> habe ich über denselben Gegenstand eine vorläufige Mitteilung gemacht, deren Inhalt hier kurz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3876 [1907].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 361 [1905]; Chemiker-Zeitung 1905, 491.

mitgeteilt werden soll. — Es handelte sich bei dieser Untersuchung in erster Linie um die erneute Feststellung der Verhältnisse, in welchen Natronhydrat mit Cellulose in Verbindung tritt, bei Behandlung der letzteren nach Mercer mit wäßriger Natronlauge, und für welche Verbindung Gladstone<sup>1)</sup> bekanntlich die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$  aufgestellt hat, ohne sie aber mit hinreichender Schärfe analytisch begründet zu haben.

Meine Versuche wurden ausgeführt mit Baumwollgewebe, welches bei 150° mit 1-proz. Natronlauge bei Luftabschluß im Verlaufe von 8 Stunden reingekocht war und nach der Behandlung mit Salzsäure, leichtem Chloren, Auswaschen und Trocknen einen Aschengehalt von 0.08 % zeigte.

Die zum Versuch dienende Probe kam zur Wägung nach 4 Stunden Trocknens im Wasserbade und Abkühlenlassen über Schwefelsäure auf die Versuchstemperatur. — Die analysierte Lauge wurde in eine 1 $\frac{1}{3}$ -Liter-Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gegossen, das abgewogene Baumwollgewebe hineingebracht und das Ganze bei 25° eine Stunde lang<sup>2)</sup> geschüttelt, worauf die rückständige Lauge von neuem analysiert wurde. Die Analyse wurde so ausgeführt, daß man 10 ccm der betreffenden Lauge mit  $\frac{1}{2}$ -n. Säure fast neutralisierte,  $\frac{1}{10}$ -n. Säure im Überschuß zugab und schließlich mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali wie gewöhnlich zu Ende titrierte. Zur weiteren Kontrolle wurde jeder Versuch bis 24 Stunden fortgesetzt und nach je 6 Stunden die rückständige Lauge analysiert. Es erwies sich hierbei, daß solange die Konzentration der angewandten Lauge 15 % nicht übersteigt, das nach einer halben Stunde eingetretene Gleichgewicht selbst nach 24 Stunden unverändert bleibt, während bei Konzentrationen über 20 % Natronhydrat die feste Phase beim Stehen allmählich Alkali verliert, indem die Konzentration der flüssigen Phase ebenso anwächst. Als Beispiel diene der Versuch 4 mit 24-proz. Lauge. In der festen Phase wurde gefunden Natronhydrat nach

1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
2.768	2.617	2.577

Die Reaktion zwischen Natronlauge und Cellulose wird begleitet von Wärmeentwicklung, wobei eine Kondensation der Cellulose eintritt, die sich in direkter Abhängigkeit von der Konzentration der Alkalilösung befindet, während die aufgenommene Alkalimenge zu der Temperatur in einem umgekehrten Verhältnis steht.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] 56, 247 [1852].

<sup>2)</sup> Wie die Einzelversuche festgestellt haben, genügt zur Einstellung des Gleichgewichts schon ein  $\frac{1}{2}$ -stündiges Schütteln.

Versuch. Natronlauge 500 cem, Zellstoffgewebe 21.35, Temperatur 25°, Schütteln 1 Stunde. C = flüssige Phase, C<sub>1</sub> = feste Phase, D = Prozente Natronhydrat in der festen Phase.

	C	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> /C	D
1.	4.892	0.121	0.0247	0.56
2.	14.889	0.410	0.0276	1.92
3.	75.064	2.075	0.0276	9.72
4.	120.874	2.768	0.0230	12.96
5.	165.801	3.687	0.0222	17.27

Wie zu ersehen ist, wird die Ansicht von Gladstone, daß die Aufnahme des Alkalis von dem Zellstoffe mit der Bildung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen (1:1) zum Abschluß kommt, durch die vorliegenden Tatsachen nicht gerechtfertigt: der Prozentgehalt an Natronhydrat wächst vielmehr wie die Laugenkonzentrationen und beträgt in dem letzten Versuche (5) schon über 17 %, während die Theorie nach Gladstone als Grenzwert 19.93 % Natronhydrat verlangt. Es schien mir deshalb unhaltbar, das vorliegende Problem nur auf die Bildung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen zurückzuführen und, den Charakter des Teilungskoeffizienten, C<sub>1</sub>/C, berücksichtigend, glaubte ich mich vorläufig für das Vorhandensein einer Lösungserscheinung aussprechen zu müssen. Ob bei Konzentrationen von 15—24 % Natrongehalt (Versuche 3 und 4: starkes Fallen des Teilungskoeffizienten) tatsächlich ein Knickpunkt vorhanden ist, mußte weiteren, eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben.

Moskau, Drei-Bergen-Manufaktur, 10./23. November 1907.

### 708. C. Harries: Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 21. November 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O Diels.)

Im vorletzten Heft der »Berichte« teilt Hr. Ettore Molinari<sup>1)</sup> der wissenschaftlichen Welt eine »neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe« mit.

Gegen den Inhalt dieses Aufsatzes muß ich sehr entschieden Verwahrung einlegen, nicht sowohl weil er einen Eingriff in ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4154 [1907].