

über braun nach rot geht. Die Analyse des bei 120° getrockneten Azins ergab die folgenden Zahlen:

$C_{16}H_{10}N_2O$ . Ber. C 78.04, H 4.06, N 11.38.

Gef. » 78.38, » 4.07, » 11.79.

Mülhausen i/Els., Chemieschule, 23. Februar 1908.

### 309. E. Berl und Watson Smith jun.: Über Cellulose-nitrate und Cellulose-acetonitrate.

(Eingegangen am 14. Mai 1908.)

Die Nitrierung von Cellulose ist bisher mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder auch mit Salpetersäureanhydrid vorgenommen worden. Die erste Methode führt im besten Falle bei Anwendung von wasserfreier Salpetersäure zu 10-fach nitrierter Cellulose (bezogen auf das Molekül  $C_{24}H_{40}O_{20}$ ). Die Erklärung hierfür wird dahin zu geben sein, daß Salpetersäure, allein auf Cellulose einwirken gelassen, diese nicht nur nitriert, sondern auch oxydiert, wobei neben Zuckersäuren, Schleimsäure und Oxalsäure auch Produkte gebildet werden, welche Fehlingsche Lösung außerordentlich stark reduzieren. Die Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Gemischen führt zu stabilen, höchstnitrierten Cellulosen mit einem Stickstoffgehalt von 13.50 %, entsprechend 11-fach nitrierten Cellulosen (bezogen auf  $C_{24}H_{40}O_{20}$ ). Der Grad der Nitrierung ist bei genügender Einwirkungszeit der Mischsäure auf die Cellulose eine Funktion der Zusammensetzung der Nitriersäure. Nach den Untersuchungen Saposchnikoffs<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung der entstehenden Salpetersäureester nicht vom absoluten Gehalt der Mischsäure an Salpetersäure abhängig, sondern wird im wesentlichen von dem Hydratationszustand dieser bestimmt. Die Hinzufügung von Schwefelsäure hat demnach den Zweck, die Verdünnung der Salpetersäure während der Nitrierung möglichst hintanzuhalten. Daneben scheint sie die Nitrierung durch Bildung von Schwefelsäureestern resp. gemischten Salpetersäure-Schwefelsäure-Estern zu erleichtern<sup>2)</sup> und den oxydativen Einfluß der Salpetersäure auf das organische Material zu verringern.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. 49, 6 [1904]; 51, 5 [1905]; 52, 2 [1905]. Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1, 453 [1906]. Die Untersuchungen Saposchnikoffs sind neuerdings von Kullgreen (Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 3, 146 [1908]) diskutiert worden.

<sup>2)</sup> Cross, Bevan und Jenks, diese Berichte 31, 2496 [1901].

Die Ursache, warum beim Nitrieren von Cellulose mit Mischsäuren nicht der maximale Ersatz von 12 Hydroxylgruppen (entsprechend einem Stickstoffgehalt von 14.14 %) erreicht wird, ist in der gleichzeitig verseifenden Wirkung des Säuregemisches auf den Salpetersäureester <sup>1)</sup>.

Zu höher nitrierten (bis 13.9 % Stickstoff), dabei vollkommen stabilen Cellulosederivaten kann man nach dem Vorgange von Hoitsema <sup>2)</sup> durch Nitrieren von Cellulose mit Salpetersäureanhydrid gelangen.

Es waren Versuche von Interesse, als wasserbindendes Agens bei der Nitrierung Essigsäureanhydrid zu verwenden, um sowohl über den Nitrier-, wie auch den Acetylierungsprozeß Aufschluß zu erlangen und möglichst zu gemischten Salpetersäure-Essigsäure-Estern zu kommen, welche zur Entscheidung in der Frage über den maximalen Ersatz von Hydroxylgruppen in der Cellulose herangezogen werden können.

Die erste Verwendung von Essigsäureanhydrid zu Nitrierzwecken rührt von Orton <sup>3)</sup> her. Über den gleichen Gegenstand haben dann noch Schwalbe <sup>4)</sup>, Witt und Utermann <sup>5)</sup> und neuerdings wieder Orton <sup>6)</sup> gearbeitet. Pictet und Genequand <sup>7)</sup> haben aus Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch resp. Salpetersäure-Eisessig-Gemisch eine unter 730 mm Druck bei 127.7° einheitlich übergehende Fraktion abgetrennt, die in ihrer analytischen Zusammensetzung einer Diacetyl-orthosalpetersäure,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{N}(\text{OH})_2$ , entspricht und der die Forscher die nitrierende, zuweilen auch acetylierende und oxydierende Wirkung der genannten Säuregemische auf organische Körper zuschreiben.

Bei Einwirkung eines Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Gemisches auf Cellulose, auch bei Zusatz von Eisessig, tritt in den von uns beobachteten Fällen immer nur Nitrierung, nicht aber auch Acetylierung ein. Die nitrierende Wirkung des Gemisches ist um so stärker, je mehr es Essigsäureanhydrid enthält, das demnach wie die Schwefelsäure in der Mischsäure durch Beeinflussung des Hydratationszustandes der Salpetersäure wirkt. Es gelingt auf diese Weise, zu hochnitrierten Produkten zu kommen (Versuchsreihe II), welche sich durch besondere Brisanz auszeichnen. Bei geringeren Gehalten des Säuregemisches an Essigsäureanhydrid resp. Anhydrid und Eisessig

<sup>1)</sup> Berl und Klaye, Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 2, 403 [1907].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 11, 173 [1898].

<sup>3)</sup> Proceed. Chem. Soc. 18, 111 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 3301 [1902]. <sup>5)</sup> Diese Berichte 39, 3901 [1906].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 40, 370 [1907]. <sup>7)</sup> Diese Berichte 35, 2526 [1902].

gegenüber Salpetersäure tritt keinerlei veresternde Wirkung auf die Cellulose ein (z. B. Versuchsreihe I b und c, Versuchsreihe II a), trotzdem die verwendete Salpetersäure von 86 % Salpetersäuregehalt ( $D = 1.48$ ) allein zu Produkten mit 9 % Stickstoffgehalt führt. Die Erklärung dieses Befundes wird dahin zu geben sein, daß in diesen salpetersäurereicheren Gemischen Umlagerung zu Nitroessigsäure erfolgt, welche auf Cellulose nicht zu wirken vermag.

Diese Annahme wird durch das Verhalten solcher salpetersäurereichen Gemische gestützt, welche sich leicht unter Selbsterhitzung zersetzen, unter Bildung von großen Mengen gasförmiger Produkte, unter denen sich Stickoxyde, Kohlensäure und Nitromethan finden.

Das Ausbleiben der acetylierenden Wirkung bei Einwirkung von Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Mischung (event. verdünnt mit Eisessig) auf Cellulose deutet darauf hin, daß Salpetersäure die Rolle der Schwefelsäure resp. der Sulfoessigsäure<sup>1)</sup> beim Acetylierungsvorgang nicht zu übernehmen vermag. Man wird die Ursache in der Beständigkeit der Salpetersäureester der Cellulose gegenüber Essigsäureanhydrid zu erblicken haben. Die primär gebildeten Salpetersäureester (die Bildungsgeschwindigkeit dieser ist wesentlich größer als die der Acetylerester bei Schwefelsäurezusatz nach Franchimont) können auch bei Überschuß an Essigsäureanhydrid allein nicht zerlegt werden. Essigsäureanhydrid wirkt in diesem Falle nur als Lösungsmittel, und der Eintritt von Acetylgruppen ins Cellulosemolekül kann nur dadurch ermöglicht werden, daß durch Zusatz von Schwefelsäure infolge kalter Verseifung des Salpetersäureesters der vorübergehende Eintritt von Schwefelsäureresten ins Molekül erfolgt, welche dann durch Acetylgruppen ersetzbar sind. Es war nach Vorstehendem zu erwarten, daß die Behandlung von Cellulose mit dem Acetylnitrat von Pictet und Khotinsky<sup>2)</sup> bei Abwesenheit von Schwefelsäure nur zu nitrierten Produkten führen würde, was durch Bildung von hochnitrierter Cellulose bestätigt wurde (Versuch III). Andererseits mußte bei Anwendung eines schwefelsäurehaltigen Säuregemisches, wie es z. B. bei Mischung von Mischsäure ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) mit Essigsäureanhydrid resultiert, die Bildung von gemischten Estern, von Acetylnitrat der Cellulose, erwartet werden. Durch die Anwesenheit der Schwefelsäure ist in diesem Falle die Acetylierung der Cellulose möglich, und die Zusammensetzung der Endprodukte wird durch die Geschwindigkeit des Nitriervorganges und des Acetylierungsvorganges bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen gemischten Ester (Versuchsreihe IV), Acetylnitrate der Cellulose, weisen um so höheren

<sup>1)</sup> Stillich, diese Berichte 38, 1241 [1905].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 144, 210 [1907]. Diese Berichte 40, 1163 [1907].

Stickstoffgehalt auf, je mehr Mischsäure gegenüber Essigsäureanhydrid im Säuregemisch vorhanden ist, während bei Verschiebung des Mischungsverhältnisses, im Sinne etwas geringeren Gehaltes an Mischsäure, mehr Acetylgruppen in das Molekül einführbar sind. Bei weiterer Verschiebung tritt keinerlei Einwirkung des Säuregemisches auf Cellulose ein (Versuch c). Die dargestellten Produkte (a und b) nähern sich, auf das Molekül  $C_{24}H_{40}O_{20}$  berechnet, 10-fach substituierter Cellulose<sup>1)</sup>.

. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Cellulosenitrate, welche, wie bei Versuchsserie I, bei Gegenwart sehr geringer Mengen Schwefelsäure oder bei Versuchsserie II und III bei Abwesenheit von Schwefelsäure dargestellt wurden, eine auffallend geringe Lösungsgeschwindigkeit in konzentrierter Schwefelsäure besitzen.

Da diese Erscheinung nicht auf geänderte Struktur zurückzuführen ist — die Produkte zeigen insgesamt makroskopisch das Aussehen gewöhnlicher Baumwolle, sind dieser gegenüber nur etwas härter im Griff —, so muß sie durch den chemischen Zustand der Cellulose-derivate erklärt werden, welche bei Schwefelsäureabwesenheit in geringerer Depolymerisierung des Cellulosemoleküls beim Veresterungsvorgange zu sehen ist. Die Lösungsgeschwindigkeit von Celluloseestern in konzentrierter Schwefelsäure hängt im allgemeinen von der Struktur und Oberflächenentwicklung des Produktes, von der Molekulargröße des dem Ester zugrunde liegenden Cellulosemoleküls und von der Anzahl der nicht substituierten Hydroxylgruppen ab.

#### Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente gereinigte und entfettete Verbandwatte, welche bei 100° vollständig getrocknet wurde. Die Bereitung der Säuregemische verlangt Vorsicht. Wenn Salpetersäure ( $D = 1.48$ , entspr. 86 %  $HNO_3$  + 14 %  $H_2O$ ) mit Essigsäureanhydrid allein gemischt wird, so erfolgt in jedem Falle starke Temperaturerhöhung, welche durch intensives Kühlen zu mindern ist. Sie ist, wie von Pictet und Genequand<sup>2)</sup> erwiesen wurde, durch die Bildung einer Verbindung, der Diacetylsalpetersäure,  $(CH_3CO.O)_2N(OH)_2$ , bedingt. Die Zumischung von Eisessig erlaubt, das Gemisch durchaus gefahrlos darzustellen, während sonst zuweilen, besonders wenn die Salpetersäure geringe Mengen Untersalpetersäure enthält, eine autokatalytische Reaktion eintritt. Unter Entbindung neuer Mengen Untersalpetersäure

<sup>1)</sup> Über Cellulose-acetonitrate mit hohem Gehalte an gebundener Essigsäure vgl. Berl und Smith, diese Berichte **40**, 903 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2526 [1902].

wirkt Salpetersäure auf das Essigsäureanhydrid ein, die Temperatur steigt rapid, und bald nimmt die Reaktion explosionsartigen Charakter an. Es entwickeln sich große Mengen von braun gefärbten Gasen, welche gleichzeitig Nitromethan mit sich führen. Wahrscheinlich erfolgt eine Umlagerung des gemischten Säureanhydrids zu Nitroessigsäure, welche, instabilen Charakters, sich in Kohlensäure und Nitromethan spaltet. Mit ganz besonderer Vorsicht hat die Mischung von Essigsäureanhydrid mit Mischsäure<sup>1)</sup> zu geschehen. Besonders stark treten hier die explosionsartigen Zersetzungen auf und es ist darauf zu sehen, daß die verwendete Mischsäure möglichst frei sei von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, und daß deren Bildung im Verlaufe des Mischprozesses durch langsames Mischen und starkes Kühlen hintangehalten werde. Beim Nitrierprozeß selbst bildet sich immer etwas Untersalpetersäure, die das Säuregemisch schwach gelb färbt, in keinem Falle aber konnte hierdurch eine Zersetzung des Nitriergemisches beobachtet werden.

Acetylnitrat wurde nach den Angaben von Pictet und Khotinsky<sup>2)</sup> durch Lösen von reinem Salpetersäureanhydrid in Essigsäureanhydrid dargestellt und ohne weitere Fraktionierung verwendet, deren Gefährlichkeit ebenfalls auf Umlagerung in Nitroessigsäure und Zerfall derselben beruhen dürfte.

Die getrocknete Baumwolle wurde vorsichtig ins Säuregemisch eingetragen, in verschlossenen Stöpselflaschen 24—48 Stunden stehen gelassen, in bekannter Weise sorgfältigst mit reinem kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analyse wurde in der gleichen Weise wie bereits<sup>3)</sup> beschrieben durchgeführt.

#### Versuchsreihe I. Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure auf Baumwolle.

Die Baumwolle wurde mit dem 10-fachen ihres Gewichtes einer Säuremischung, welche Essigsäureanhydrid und Salpetersäure ( $D=1.48$ ) und 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure enthielt, übergossen und 48 Stunden bei Zimmertemperatur im Gemische belassen.

Die äußere Struktur des nitrierten Produktes a) war von der reinen Baumwolle nicht zu unterscheiden, während die sehr schwach nitrierten Produkte b) und c) brüchige Fasern, wie die der Hydrocellulose nach Girard, aufwiesen. Unter dem Polarisationsmikroskop

<sup>1)</sup> Die verwendete Mischsäure besaß die Zusammensetzung 40.66%  $H_2SO_4$ , 43.85%  $HNO_3$ , 15.49%  $H_2O$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 1163 [1907].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 40, 903 [1907].

war je nach dem Nitriergrad große Verschiedenheit zu konstatieren. Auf diese Weise konnte die Cellulose bei Wahl eines geeigneten Säuregemisches wohl nitriert, in keinem Falle aber acetyliert werden.

Tabelle I.  
A = Essigsäureanhydrid. S = Salpetersäure.

	Zusammensetzung des Säuregemisches in g	Molverhältnis	Stickstoff (Nitrometer) in Prozenten	Gebundene Essigsäure	Berechnet für	Mikroskopische Untersuchung	Löslichkeit
a	50 A 10 S	3.5 A : 1 S	12.58	—	$C_{24}H_{30}O_{20}(O.NO_2)_{10}$ N = 12.78%	Struktur ungeändert, unter dem Polarisationsmikroskop blau	In konz. $H_2SO_4$ schwer löslich ohne Verkohlung
b	40 A 20 S	1.4 A : 1 S	0.56	—	—	Brüchige Fasern wie Hydrocellulose	In konz. $H_2SO_4$ sehr rasch löslich, nach kurzer Zeit Verkohlung
c	30 A 30 S	0.75 A : 1 S	0.33	—	—	wie Produkt b	wie Produkt b

Versuchsreihe II. Einwirkung eines Säuregemisches, bestehend aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und Salpetersäure ( $D=1.48$ ) auf Baumwolle.

Bei Überschuß von Salpetersäure gegenüber dem Essigsäureanhydrid-Eisessig-Gemisch läßt sich keinerlei Einwirkung des Säuregemisches auf Baumwolle konstatieren (Versuch a).

Das im Versuch b zur Verwendung gekommene Säuregemisch, welches nur ganz geringe Nitrierung bewirkt, geht bei der Destillation bei 720 mm Druck innerhalb 125–130° über. Es entspricht demnach diese Säuremischung der Zusammensetzung der von Pictet und Genequand<sup>1)</sup> aufgefundenen Diacetylsalpetersäure, welche bei 730 mm bei 127.7° übergeht. Durch relativ geringfügige Verschiebung in der Zusammensetzung des Säuregemisches, wobei der Salpetersäuregehalt verringert wird, gelingt es, hochnitrierte Cellulosen darzustellen (Versuch c, d, e), die sich durch ganz besondere Brisanz auszeichnen.

<sup>1)</sup> l. c.

Tabelle II.

A = Essigsäureanhydrid; E = Eisessig; S = Salpetersäure.

	Verwendetes Säuregemisch auf 3 g Baumwolle	Molverhältnis	Stickstoff (Nitrometer) in Prozenten	Gebundene Essigsäure	Berechnet für	Löslichkeit, mikroskopische Untersuchung
a	40 g A 40 g E 60 g S	0.475 A : 0.82 E : 1 S	—	—	—	Verhalten wie reine Baumwolle
b	40 g A 40 g E 40 g S	0.72 A : 1.24 E : 1 S	1.55	—	—	wie Produkt a
c	40 g A 40 g E 30 g S	0.87 A : 1.49 E : 1 S	12.97	—	$C_{24}H_{30}O_{10}(O.NO_2)_{10}$ N = 12.78 %	In Aceton und konz. Schwefel- säure schwer löslich, unter dem Polari- sationsmikroskop stahlblau
d	45 g A 45 g E 20 g S	1.58 A : 2.67 E : 1 S	13.69	—	$C_{24}H_{29}O_9(O.NO_2)_{11}$ N = 13.50 %	wie Produkt c
e	45 g A 45 g E 15 g S	2.15 A : 3.7 H : 1 S	13.70	—	$C_{24}H_{29}O_9(O.NO_2)_{11}$ N = 13.50 %	wie Produkt c

## Versuchsreihe III. Einwirkung des Acetylnitrats (von Pictet und Khotinsky) auf Baumwolle.

1 g Baumwolle wurde in Acetylnitrat (gebildet durch Mischen von 20 g Essigsäureanhydrid mit 15 g reinem Salpetersäureanhydrid) 24 Stdn. belassen. Das Acetylnitrat wurde im Vakuum verdampft und das nitririerte Produkt über festem Kalihydrat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultiert auf diese Weise eine hochnitrierte Cellulose.

Tabelle III.

Nitrometrische Analyse ccm NO (reduz.) auf 1 g	Prozente N	Gebundene Essigsäure	Berechnet für	Löslichkeit, mikroskopische Untersuchung
212.99	13.34	—	$C_{24}H_{29}O_9(O.NO_2)_{11}$ N = 13.50 %	Löst sich erst nach zweitägigem Stehen in konz. $H_2SO_4$ ; unter dem Polari- sationsmikroskop stahlblaue Fasern

Versuchsreihe IV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Mischsäure (bestehend aus 40.66 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 43.85 %  $\text{HNO}_3$ , 15.49 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf Baumwolle.

Bei 24-stündigem Behandeln der Baumwolle mit der zehnfachen Menge des Säuregemisches blieben die entstandenen Produkte ungelöst; in der Faserstruktur traten aber schon Zerfällerscheinungen auf. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die vollständig ausgewaschenen und getrockneten Produkte ähnliche Farberscheinungen, wie die in Versuchsreihe I erhaltenen Produkte. Die bei Versuchsreihe IV erhaltenen Ester gingen mit den meisten Lösungsmitteln nur schwer in Lösung und waren instabil, besonders das Produkt b); trotz des sorgfältigsten Auswaschens rochen sie nach längerem Stehen nach Essigsäure und Salpetersäure. Dieser Geruch ist im allgemeinen für diese gemischten Ester charakteristisch.

Angewandt: 5 g Baumwolle, M g Mischsäure (mit 40.66 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 43.85 %  $\text{HNO}_3$  und 15.49 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) und A g Essigsäureanhydrid.

Tabelle IV.

Säuremischung	Stickstoffgehalt	Essigsäuregehalt	Berechnet für	Löslichkeit	mikroskopische Untersuchung
	des entstandenen Produkts				
	%	%			
a 32 g M 8 g A	11.16	6.78	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{10}(\text{O}.\text{NO}_2)_9.$ $(\text{O}.\text{COCH}_3)$ N = 11.5 % $\text{CH}_3.\text{COOH} = 5.47\%$	In $\text{CHCl}_3$ schwer löslich, in konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ohne Verkohlung leicht löslich	Fasern wenig zerfallen, unter dem Polarisationsmikroskop schwach stahlblaue Farbe
b 24 g M 16 g A	8.91	13.49	$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_9(\text{O}.\text{NO}_2)_7.$ $(\text{O}.\text{COCH}_3)_2$ N = 9.0 % $\text{CH}_3.\text{COOH} = 11.47\%$	wie Produkt a	Fasern zerfallen, unter dem Polarisationsmikroskop schwache Interferenzfarben, einzelne Fasern bläulich
c 20 g M 20 g A	—	—	—	wie unveränderte Baumwolle	

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums, Mai 1908.