

Tabelle 2. Farbreaktionen von Cellulose-Derivaten mit Chlorzink-Jod und Jod-Jodkalium-Schwefelsäure.

	Chlorzink-Jod nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Einwirkung	Jod-Schwefelsäure
1. Diacetat (Cellit)	farblos bis gelb	nach 12 Stdn. infolge Hydrolyse blau
2. Triacetat	„	„
3. Dinitrat (Kollodiumwolle) ...	„	im Verlauf von 3—4 Tagen schwach rosa
4. Trinitrat	„	„
5. Diäthyl-cellulose ²²⁾	gelb	braun
6. Triäthyl-cellulose ²³⁾	ungefärbt	„
7. Dimethyl cellulose	gelbbraun	„
8. Trimethyl cellulose	„	„
9. Cellulose, nach Quellung mit Alkali und Schwefelkohlen- stoff (Xanthogenat)	gelb	„

Auch nach Einwirkung von Chlorzink-Jod bis zu 24 Stdn. war Violett- oder Blaufärbung nicht wahrnehmbar. Entacetylierte und denitrierte Fasern färben sich mit Chlorzink-Jod wieder violett.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die mir gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

75. H. Hock und H. Stuhlmann: Über eine Reaktion zwischen Aceton und Ammoniak.

Vorläufige Mitteilung; aus d. Institut für Kohle-Chemie an d. Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 27. Januar 1928.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton ist oft untersucht worden, zumeist zum Zwecke der Darstellung von Diacetonamin, Triacetonamin usw.¹⁾.

Einen offenbar komplizierter zusammengesetzten Körper vom Schmp. 45⁰ erhielten Patterson und Millan²⁾, als sie wochenlang Ammoniak in Winterkälte auf Aceton einwirken ließen. Die einfachste Verbindung dieser Art, d. h. eine etwa dem sich bekanntlich recht leicht bildenden Aldehyd-Ammoniak analog zusammengesetzte Aceton-Verbindung, war bisher nicht bekannt. Bei entsprechend tieferen Temperaturen, die offenbar bisher für diesen Zweck noch nicht herangezogen worden waren, gelang es nunmehr, einen sehr gut kristallisierenden Körper zu isolieren, der auf 1 Mol. Aceton 1 Mol. Ammoniak enthält.

²²⁾ Ein technisches Präparat, dessen Äthylgehalt zwischen 2 und 3 Äthoxylgruppen je $C_6H_{10}O_5$ lag.

²³⁾ Präparat, das in der Abhandlung von K. Heß und A. Müller, A. 455, 212 [1927], beschrieben ist.

¹⁾ vergl. dazu Heintz, A. 174, 154, 166, 178, 305, 183, 276, 189, 214, 203, 336.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 119, 269.

Zweck dieser vorläufigen Mitteilung ist es, die Bildung und einige Eigenschaften des genannten Körpers kurz anzugeben. Die Herstellung erfolgt in der Weise, daß man beispielsweise molekulare Mengen von wasser-freiem flüssigem Ammoniak und Aceton auf etwa -65° oder auch etwas tiefer kühlt und die beiden Komponenten unter Aufrechterhaltung der Kühlung vermischt. Kurz nach dem Vermischen tritt auffallende Opalescenz und Hand in Hand damit eine deutliche Erhöhung der Viscosität ein. Alsdann erwärmt sich im Verlaufe einiger Minuten das Gemisch um ca. $20-22^{\circ}$, wobei Opalescenz und Dickflüssigkeit zusehends verschwinden und die Mischung wasserklar wird. Kühlt man nach der Steigerung der Temperatur (auf etwa -43°) weiterhin auf ca. -50° herab, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Krystallbrei ab, bestehend aus sehr gut ausgebildeten, farblosen Krystallen. Die Ausbeuten, deren nähere Bestimmung späterer Mitteilung vorbehalten bleibt, scheinen in Abhängigkeit von den Temperatur-Bedingungen zu schwanken und dürften sich beiläufig etwa zwischen 10 und 35% bewegen. Das Produkt hat nach vorläufiger Feststellung einen Schmelzpunkt von ca. -41° . Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes tritt Zersetzung in die beiden Komponenten ein. Die entstandenen Krystalle werden unter entsprechender Kühlung abgesaugt; sie lösen sich ziemlich schwer in Diäthyläther, Petroläther, leichter in Alkohol. Es ist zweckmäßig, die abgesaugte Krystallmasse mit Petroläther zu waschen und dann scharf trocken zu saugen.

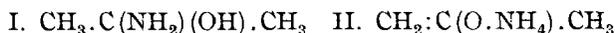
Die Analyse des Produktes wurde derart vorgenommen, daß eine größere Menge Substanz, mehrere Gramm, rasch in ein entsprechend tief vorgekühltes, gewogenes Gefäß gegeben wurden, das durch ein Glasrohr mit einem anderen, mit $\frac{1}{1-n}$ -Säure beschickten, gleichfalls gewogenen Gefäß verbunden war. Alsdann ließ man das Gefäß sich an der Luft erwärmen, wobei das entwickelte Ammoniak von der Säure aufgenommen wurde und das Aceton sich in der Flüssigkeit löste. Eine nochmalige Wägung ergab die angewandte Substanzmenge. Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte nun einfach durch Rücktitration, die des Acetons durch Titration mit Jod (Reaktion von Lieben, Methode von Messinger), wobei die CH_3CO -Gruppe in Aceton übergeführt wird, und die CH_3 -Gruppe Jodoform bildet. Bei den ersten Analysen ist lediglich das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander bestimmt worden. Bei weniger sorgfältigem Arbeiten tritt leicht der Fall ein, daß die Zahlen für Ammoniak zu niedrig und die für Aceton zu hoch ausfallen, da sich naturgemäß Ammoniak bei eintretender Zersetzung verflüchtigt und das Produkt sich an Aceton anreichert.

Nach dieser recht zuverlässigen Analysen-Methode wurden folgende Resultate erhalten:

Ber. Ammoniak	22.66,	Aceton	77.34%
Gef. „	22.4, 22.8,	„	77.2, 77.6%

Experimentell ist zu bemerken, daß bei Anwendung von Kohlensäure-Kühlung der Zutritt von Kohlensäure zum Reaktionsprodukt wegen der Carbonat-Bildung streng vermieden werden muß. Besser ist es, sich mittels Kohlensäure entsprechend tief gekühlten Alkohol herzustellen, den man bei den Versuchen verwendet.

Was die konstitutionelle Seite der Verbindung anlangt, so kommt das Vorliegen eines Imides, gemäß den Analysen-Ergebnissen nicht in Frage. Am wahrscheinlichsten muß es erscheinen, diesbezüglich die Verbindung in Parallele zum Aldehyd-Ammoniak zu setzen; ihr käme dann die Formel I zu.



Eine zweite Möglichkeit wäre das Vorliegen eines Ammoniumsalzes vom Aceton (in der Enolform), das der Formel II entsprechen würde. Schließlich

käme noch eine Anlagerungsverbindung durch Betätigung von Nebenvalenzen in Frage, wofür in gewissem Sinne der leichte Zerfall der Verbindung spricht.

Genauerer über Konstitution und Eigenschaften des Körpers bleibt späterer Veröffentlichung vorbehalten.

**76. Erich Schmidt, Gustav Rutz und Max Trénel:
Methode zur Darstellung partiell acylierter Chlor-nitro-trimethylen-
glykole.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 2. Februar 1928.)

I.

Im Folgenden beschreiben wir eine neuartige Methode zur Darstellung partiell acylierter Glykole. Das Verfahren beruht auf der bekannten Kondensation von Aldehyden mit solchen Nitroverbindungen, die mindestens ein Wasserstoff-Atom an dem die Nitro-Gruppe tragenden Kohlenstoff-Atom besitzen. Wählt man als Ausgangsmaterial acyliertes β -Chlor- β -nitro-äthanol, so gelingt die Kondensation mit Formaldehyd zum partiell acylierten β -Chlor- β -nitro-trimethylen glykol nach der Gleichung:



Wir haben auf diese Weise das Monoacetyl-, Monopropionyl-, Monobutyryl- und Monovaleryl-chlor-nitro-trimethylen glykol gewonnen.

Die Versuche, die Methode auch auf die Homologen des Chlor-nitro-äthanol's zu übertragen, stießen auf Schwierigkeiten, auf die in der nächsten Veröffentlichung näher eingegangen wird. Auch die Kondensation des Acetyl-chlor-nitro-äthanol's mit höheren Aldehyden ergab bereits beim Acetaldehyd nur unbefriedigende Ergebnisse.

Aus den dargestellten Mono-estern erhält man durch weitere Acylierung gemischte Ester. So wurden durch Behandlung von Monoacetyl-chlor-nitro-trimethylen glykol mit den entsprechenden Säurechloriden dargestellt: Acetyl-propionyl-, Acetyl-butyryl-, Acetyl-valeryl-chlor-nitro-trimethylen glykol.

Die Mono-ester, wesentlich dickflüssiger als die Diacylverbindungen, sind hoch siedende, farblose und in reinem Zustand fast geruchlose Flüssigkeiten, mit Ausnahme der Mono- und Diacetylverbindung, die nach einiger Zeit zu einer weißen, strahligen Krystallmasse erstarren. Bei längerem Aufbewahren fallen die Verbindungen einer langsamen Zersetzung und damit wohl auch einer teilweisen Umesterung anheim.

Mit Rücksicht auf die bemerkenswerte Umwandlung der $\text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2)$ -Gruppierung in die Carbonyl-Gruppe¹⁾ sollten die partiell und gemischt acylierten Chlor-nitro-trimethylen glykole geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Acylderivaten des Dioxo-acetons sein.

¹⁾ E. Schmidt und A. Ascherl, B. 58, 356 [1925].