

und auf Ton getrocknet. Erhalten: 1.2 g. Aus der Lösung fielen über Nacht noch weitere 0.5 g, so daß insgesamt 1.7 g vom Zers.-Pkt. 130° erhalten wurden. Die Substanz verschwindet auf dem Spatel in der Flamme, ohne zu brennen. In verd. Essigsäure gelöst und mit  $\text{CaCl}_2$  versetzt, entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat. Verd. Natronlauge entwickelt beim Kochen Ammoniak. Vergleich mit dem von Nichols<sup>8)</sup> dargestellten, sog. Quadroxalat vom Zers.-Pkt. 129—130° ergab völlige Identität. Die salzsaure Mutterlauge wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterblieb ein Öl, das allmählich fest wurde. Aus Essigester-Petroläther umgefällt, zeigte das saure Brenzcatechinmonooxalat den Zers.-Pkt. 146°. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen Brenzcatechin und Oxalsäure.

4.109 mg Subst. (75°, 12 mm,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 7.82 mg  $\text{CO}_2$ , 1.41 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$  (182). Ber. C 52.73, H 3.33. Gef. C 51.90, H 3.84.

Die ausgeätherte salzsaure, wäßrige Lösung wurde mit Soda genau neutralisiert und mit Bleiacetat das vorhandene Brenzcatechin als Bleisalz gefällt. Erhalten: 4.4 g, entspr. 1.5 g Brenzcatechin. Neben Brenzcatechin können stets auch Ammoniumchlorid und Oxalsäure nachgewiesen werden. Azomethylen bleibt ohne Einwirkung. Acetylchlorid verharzt nach kurzem Erwärmen.

### 386. K. Hess und C. Trogus: Über Ammoniak-Cellulose (Vorläuf. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. September 1935.)

In einer vorangehenden Untersuchung<sup>1a)</sup> ist festgestellt worden, daß Cellulose mit wäßrigen Lösungen von Diaminen, z. B. Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethyldiamin, unter Bildung neuartiger Doppelverbindungen zu reagieren vermag, die sich im Röntgen-Diagramm charakteristisch unterscheiden. Wir haben anschließend das Verhalten von Ammoniak untersucht, dessen wäßrige Lösungen bisher als indifferent gegen Cellulose galten. Im folgenden sei zunächst kurz über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Cellulose berichtet, bei der das Gitter der Cellulose starke Veränderungen erleidet.

Läßt man über Kaliumhydroxyd sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas auf trockne Cellulose bei —77° bis —80° einwirken, so kondensiert sich das Ammoniak über der Faser, ohne daß eine äußere Veränderung der Faser (Quellung) erkennbar ist. Wird das Ammoniak von der Faser abdestilliert (wiederum unter Vermeidung von Feuchtigkeit), so hinterbleiben scheinbar unveränderte Fasern, die aber ein gegenüber dem Ausgangsmaterial völlig verändertes Röntgen-Faserdiagramm zeigen (Fig. 1).

<sup>8)</sup> Nichols, Jahresber. Chem. 1870, 645.

<sup>1)</sup> Wir werden zu dieser vorläufigen Mitteilung durch ein soeben erschienenes kurzes Referat eines Vortrages auf der Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in New York vom 22.—27. April 1935 veranlaßt; vergl. F. C. Peterson, A. J. King u. A. J. Barry, Cellulose-Chem. 16, 64 [1935], Heft 7, erschienen am 29. September 1935.

<sup>1a)</sup> C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 387 [1931].

Röntgen-Faser-Diagramme von Ramie nach Einwirkung von flüssigem Ammoniak.

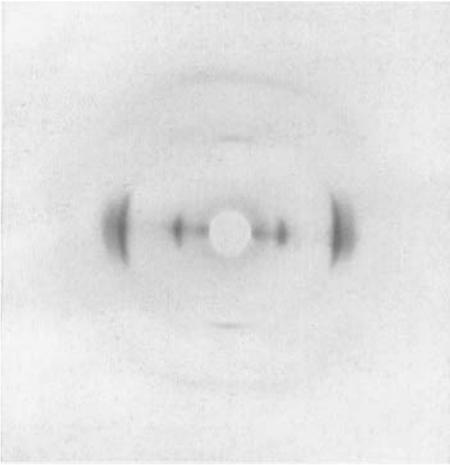


Fig. 1. Nach dem langsamen Abdunsten des Ammoniaks (Cellulose III).

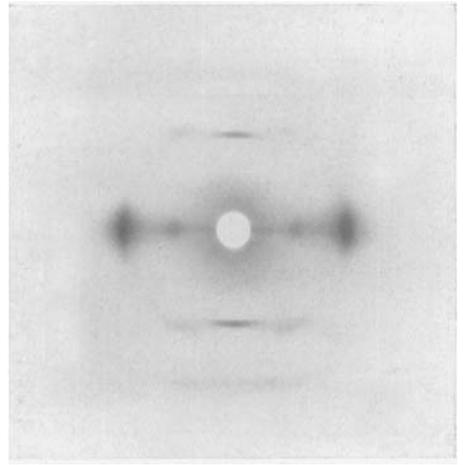


Fig. 2. Nach Abdunsten des Ammoniaks und Behandeln mit Methanol.

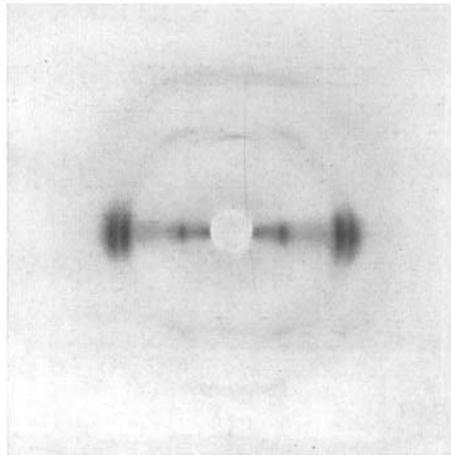


Fig. 3. Nach Abdunsten des Ammoniaks, unter konz. wäßrigem Ammoniak aufgenommen.

In Tabelle 1 sind die Interferenzlagen dieses Röntgen-Diagrammes angegeben und mit denen der natürlichen Cellulose und der Hydrat-cellulose verglichen. Es geht daraus hervor, daß eine Verwechslung des neuen Diagrammes mit denen der bisher bekannten beiden Cellulose-Formen nicht in Frage kommen kann. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellt möglicherweise eine ammoniak-arme Ammoniak-Cellulose oder eine dritte Cellulose-Modifikation dar, die wir vorläufig Cellulose III nennen und deren nähere Untersuchung wir uns vorbehalten.

Tabelle 1. Vergleich der Äquator-Interferenzen des Röntgen-Faserdiagrammes der Cellulose III mit den Äquator-Interferenzen der natürlichen Cellulose (Cellulose I) und der Hydrat-cellulose (Cellulose II).

Präparat	Äquator-Interferenzen					
	A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		A <sub>3</sub>	
	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität
Cellulose I . . . . .	5.94	m. st.	5.40	m. st.	3.92	s. st.
Cellulose II . . . . .	7.38	st.	4.43	s. st.	4.08	s. st.
Cellulose III . . . . .	8.90	st.	4.45	s. st.	4.17	m. st.
						— schw.

Führt man die mit flüssigem Ammoniak behandelte Faser nach dem Abdunsten des Ammoniaks in Wasser, Methanol oder in konz. wäßriges Ammoniak über, so ergibt sich in keinem Falle das Röntgen-Diagramm der ursprünglichen Faser. Bei Verwendung von Methanol tritt das Röntgen-Diagramm der Fig. 2, bei Verwendung von wäßrigem Ammoniak das der Fig. 3 auf, die auch beide nicht mit dem der Fig. 1 übereinstimmen. In Tabelle 2 sind die charakteristischen Äquator-Interferenzen beider Faser-Diagramme angegeben. Ob diesen Diagrammen weitere Cellulose-Modifikationen oder Additionsverbindungen von Cellulose mit den Flüssigkeiten zugrundeliegen, kann erst durch neue Versuche entschieden werden. Jedenfalls zeigt die leichte Veränderlichkeit des Röntgen-Bildes nach Behandlung der Fasern mit Flüssigkeiten wie Wasser und Methanol, daß in dem nach dem Abdunsten des Ammoniaks zurückbleibenden Faser-Präparat eine auffallend reaktionsfähige Cellulose-Form vorliegt.

Tabelle 2. Vergleich der Äquator-Interferenzen der Reaktionsprodukte von Cellulose III mit Methanol und konz. Ammoniak.

Präparat	Äquator-Interferenzen					
	A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		A <sub>3</sub>	
	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität
Cellulose III . . . . .	8.90	st.	4.45	s. st.	4.17	m. st.
unter Methanol . . . . .	7.61	m. st.	4.22	s. st.	—	—
unter 22-proz. wäßrig. Ammoniak . . . . .	8.90	st.	4.47	s. st.	3.97	s. st.

Wenn auch die Röntgen-Untersuchung der Fasern unter flüssigem Ammoniak noch nicht durchgeführt ist, so geht aus der Tatsache, daß sich das Röntgen-Bild nach dem Abdunsten des Ammoniaks als völlig verändert

erweist, mit Sicherheit hervor, daß  $\text{NH}_3$  in das Gitter der Cellulose einzudringen vermag. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine Ammoniak-Verbindung der Cellulose, die sich aber von den von uns früher beschriebenen Diamin-Cellulosen<sup>2)</sup> dadurch unterscheidet, daß bei ihrer Bildung kein Wasser zugegen ist.

Zur Beurteilung der beschriebenen Reaktionsprodukte ist zu bemerken, daß die Interferenzlagen und in noch stärkerem Maße der Habitus (Linienbreite) der Diagramme von der Abdunst-Geschwindigkeit des Ammoniaks beeinflußt werden (unscharfe Diagramme bei größerer Abdunst-Geschwindigkeit). Die Erscheinung bestätigt die Annahme, daß unter flüssigem Ammoniak primär eine Verbindung entsteht, die nicht mit Cellulose III identisch ist. Weiterhin hängt die Lage der Interferenz  $A_1$  der Cellulose III im Gebiet geringen Ammoniak-Gehaltes vom Abdunst-Grad des Ammoniaks in dem Sinne ab, daß sich  $A_1$  mit steigendem Abdunst-Grad in Richtung kleineren Netzebenen-Abstandes verschiebt ( $8.9 \text{ \AA} - 7.6 \text{ \AA}$ ).

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### 387. Karl Freudenberg und Emil Braun: 2.3.6-Trimethylglucose-anhydrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. Juli 1935.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit geben K. Hess und Fritz Neumann<sup>1)</sup> an, die von uns<sup>2)</sup> mitgeteilte Synthese des für die Cellulose-Chemie wichtigen 2.3.6-Trimethylglucose-anhydrids sei nicht reproduzierbar. Wir haben bereits auf einen früheren ähnlichen Vorwurf von K. Hess und O. Littmann<sup>3)</sup> geantwortet<sup>4)</sup>, daß das Gelingen der Reaktion von der Beschaffenheit der Methyl-cellulose abhängig ist, die wasserunlöslich sein muß. Damals, wie auch jetzt wieder, verwenden K. Hess und seine Mitarbeiter andere Präparate von Methyl-cellulose. Bei Einhaltung unserer Vorschriften sind unsere Versuche durchaus reproduzierbar.

In ihrer Mitteilung sprechen K. Hess und F. Neumann die Vermutung aus, unser 2.3.6-Trimethylglucose-anhydrid sei möglicherweise ein Derivat der Idose. Wir müssen auch dieser Behauptung nachdrücklich entgegenreten; denn unser Anhydrid liefert bei der Hydrolyse reine 2.3.6-Trimethylglucose, die durch Schmelzpunkt (Mischprobe), Anfangs- und Enddrehung identifiziert wurde. Die Gegenwart eines Idose-Derivates ist ausgeschlossen.

---

<sup>2)</sup> Die Untersuchung der Einwirkung wasser-freier Diamine soll gelegentlich nachgeholt werden.

<sup>1)</sup> B. **68**, 1360 [1935].

<sup>2)</sup> A. **460**, 288 [1928].

<sup>3)</sup> B. **66**, 774 [1933].

<sup>4)</sup> B. **66**, 780 [1933].

---