

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 28.

12. Juli 1912.

Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose.

Von FRIEDR. KLEIN.

(Mitteilung aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Hannover.)

(Eingeg. 12. 4. 1912.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Stettin habe ich unter anderem eine kurze Mitteilung über verbesserte Methoden zur Darstellung von Celluloseacetat und Cellulosedextrinacetaten gemacht¹⁾. Über diese und weitere Studien auf dem bezeichneten Gebiete möchte ich nunmehr zusammenhängend berichten. Einen Teil der nachstehend beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. J. Madsen ausgeführt, der auch mit der weiteren Bearbeitung des Gegenstandes beschäftigt bleibt.

Frühere Untersuchungen.

Celluloseoktacetat wurde zuerst von Franchimont²⁾ dargestellt, aber auf Grund unrichtiger Essigsäurebestimmungen als elffach acetylierte Triglucose angesprochen. Er erhielt es in einer Ausbeute von etwa einem Drittel des Gewichts der angewandten Cellulose, das ist etwa 16% der theoretischen Ausbeute (20%). Skraup³⁾, der die wahre Natur des Acetats erkannte und ihm den Namen gab, erhielt es in einer Ausbeute von etwa 31% des Gewichts der angewandten Cellulose, das sind etwa 15% der Theorie. Maquenne und Godwin⁴⁾ wollen nach einer verbesserten Herstellungweise bis zu 40 bzw. 19% Ausbeute bekommen sein. W. Schliemann⁵⁾ bestätigte die Angaben Skraups, konnte aber nach dem Verfahren von Maquenne nicht mehr als 33 bzw. 18% Ausbeute erhalten.

Die außer dem Celluloseacetat entstehenden Produkte der „Acetolyse“ konnten bisher nur schwer, jedenfalls aber nicht quantitativ gefällt werden. Franchimont⁶⁾ erwähnt das Vorkommen von Glucosepentacetat in den Acetylierungsprodukten, auch beschreibt er eine Reihe von Acetaten, die nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Essigsäuregehalt (auch Drehung⁷⁾ zwischen dem Celluloseacetat und dem Glucoseacetat stehen sol-

len. Skraup⁷⁾ und später v. Hardt-Stremayr⁸⁾ haben Acetate beobachtet, die einen höheren Essigsäuregehalt besitzen, als dem eigentlichen Celluloseacetat zukommt, aber kein Celluloseacetat sind. W. Schliemann⁹⁾ wandte der Darstellung und Untersuchung dieser „Zwischenprodukte“ besonderes Interesse zu.

Ich habe es unternommen, seine diesbezüglichen Beobachtungen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzustellen, um direkte Vergleiche mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit zu ermöglichen. Tabelle 1 (S. 1410) berichtet über folgende Versuche Schliemanns:

1. Watte wurde nach D. R. P. 159 524 (Bayer u. Co.) 24 Stdn. acetyliert. „Ziemlich elastischer Film.“

2. Watte wurde nach demselben Verfahren 20 Tage acetyliert. „Sehr spröder Film.“

3. Filterpapier wurde mit einem Gemisch von zwei Dritteln Essigsäureanhydrid und einem Drittel Chlorzink längere Zeit auf 130° erhitzt. Aus dem Rohacetat wurden durch Auskochen mit Alkohol die Fraktionen 3a bis 3d erhalten.

4. Ein Acetylierungsgemisch nach Maquenne wurde, eben verflüssigt, rasch auf 90° erhitzt und sofort in Wasser gegossen. Aus der alkoholischen Lösung des Rohacetats schieden sich beim Erkalten Niederschläge ab, die Neigung zum Zusammenfließen besaßen. 4a und 4b sind Acetate, die bei gleicher Arbeitsweise erhalten wurden. Aus der Mutterlauge wurde das Acetat 4c durch Petroläther gefällt.

5. Rohprodukte normaler Acetylierungen nach Maquenne wurden mit kaltem Alkohol ausgezogen und die Lösungen mit Wasser gefällt. Das Rohprodukt (Acetat 5a) wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt (Acetat 5b). Nur ein kleiner Teil der fremden Acetate konnte auf diese Weise gefaßt werden.

6. Cellulose- α -oktacetat.

W. Schliemanns Befunde stehen im Einklang mit den durch die allgemeine Theorie des Aufbaues einer Polyhexose geforderten Gesetzmäßigkeiten. Konnte er auch kein lückenloses Bild des acetolytischen Abbaus der Cellulose geben, so hat er doch bewiesen, daß zwischen Molekulargröße und Eigenschaften der Cellulosedextrinacetate, insbesondere deren Essigsäuregehalt und Drehung, ein Zusammenhang besteht. Von besonderer Bedeutung erscheint, daß er aus dem Essigsäuregehalt der Acetate 5a und 5b den Schluß zieht, bei der Acetolyse entstanden auch Acetate anderer Biosen.

¹⁾ Diese Z. 24, 1127 (1911).

²⁾ Ber. 12, 1941 (1879).

³⁾ Wiener Monatshefte 22, 1011 (1901).

⁴⁾ Bll. Soc. Chim. [3] 31, 854 (1904).

⁵⁾ Liebigs Ann. 378, 366 (1910) und Dissertation, Hannover 1910.

⁶⁾ Rec. Trav. Chim. 18, 472 (1899); Ber. 14, 1290 (1881).

⁷⁾ Ber. 32, 2413 (1899).

⁸⁾ Wiener Monatshefte 28, 65 (1907).

⁹⁾ Siehe Fußnote 5.

Tabelle 1 (nach W. Schliemanns Untersuchungen zusammengestellt).

Nr.	Acetat löslich in:	Schm.-P.:	Essigsäure-gehalt:	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform:	Löslichkeit in siedendem 95%igem Alkohol:
1.	Chloroform		55,2 54,3	— 18	Alkohol unlöslich
2.	"		60,9	— 14	" "
3a.	"	über 250	62,8	— 11	" "
3b.	Alkohol	etwa 200	63,4	— 10 — 9,7	Weniger als " 1,85 g
3c.	"	225	64,1		Weniger als 4 g
3d.	"	205—210	64,7 65,0 65,3		Etwa 4 g
4a.	"	120—180	66,3	+ 14,5	In heißem Alkohol löslich
4b.	"	205—210	67,3	+ 18	"
4c.	"	100—150	68,3 68,6	+ 18	In kaltem Alkohol leicht löslich
5a.	"	90—100	70,5	+ 18	" " " " "
5b.	"	95—100	70,5	+ 18	"
6.	"	221 $\frac{1}{2}$ —222	69,8 71,8	+ 41,5	Siedender Alkohol löst 1,85 %

Neue Untersuchungen.

W. Schliemann hob selbst hervor, daß die Acetolyse der Cellulose nach Skraup bzw. Maquenne sehr unbefriedigend verläuft; die Ausbeute an Oktacetat ist gering, Zwischenprodukte sind schwer zu fassen, und selbst bei gleicher Arbeitsweise erhält man Körper von verschiedenen Eigenschaften. Bei weitem der größte Teil der angewandten Cellulose wird zerstört, oder es entstehen Produkte, die sich infolge ihrer unerquicklichen Eigenschaften zur Untersuchung nicht eignen.

Die Ursache dieses unwillkommenen Verlaufes der Acetolyse nach den genannten Methoden ist zweifellos die hohe Acetylierungstemperatur im Verein mit der hohen Säurekonzentration (bei beiden Verfahren wird ein Gemisch von etwa 80 Gew.-Prozent Essigsäureanhydrid und 20% konz. Schwefelsäure angewandt). Da nicht zu erwarten war, daß bei der bisherigen Arbeitsweise noch etwas Erstaunliches herauskäme, versuchte ich, durch Anwendung niedrigerer Temperaturen, geringerer Säuremengen und Ausnutzung der Zeit als Reaktionsfaktor bessere Ergebnisse zu erzielen. Folgende Arbeitsweise erwies sich schließlich als die beste.

Auf je 10 g Cellulose wurden 50 g eines Acetylierungsgemisches angewandt, das 80% Essigsäureanhydrid und 20% konz. Schwefelsäure enthielt. Die Cellulose wurde in einem dickwandigen Standglas mit eingeschliffenem Deckel, welches in einer Kältemischung stand, mit etwa zwei Dritteln des Anhydrids übergossen. Die berechnete Menge Schwefelsäure wurde unter Kühlung in den Rest des Anhydrids eingetropft, die auf 0° abgekühlte Mischung auf die Cellulose gegossen und mit Hilfe eines dicken Glasstabes rasch und innig mit dieser verarbeitet. Bei einiger Übung gelingt es, Temperaturerhöhungen über 30° dabei zu vermeiden. Nachdem die Masse breiig geworden ist, was man durch zeitweiliges Herausnehmen des Gefäßes aus der Kühlung beschleunigt, sind lokale Überhitzungen, die teilweise Verkohlungen herbeiführen können, nicht mehr zu befürchten, und man kann die Temperatur ohne

Gefahr vorübergehend auf etwa 60° steigen lassen, doch wurde die Temperatur meist unter 35° gehalten. Noch besser bekommt man die Regelung der Anfangstemperatur in die Gewalt, wenn man die Cellulose nicht mit einem Teile des Anhydrids tränkt, sondern trocken in das gesamte eiskalte Acetylierungsgemisch einträgt. Nach Erreichung der gewünschten Höchsttemperatur überläßt man das mehr oder weniger dünflüssige Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst. Das Gemisch nimmt bald eine charakteristische rotbraune Farbe an und erstarrt je nach dem Grade der Endtemperatur nach 2—4 Tagen zu einem dicken Krystallbrei. Nach bestimmter Zeit wird, um eine flockige Fällung zu erzielen, mit Eisessig verdünnt und in etwa 1 l Wasser gegossen. Das Fällungsprodukt ist rein weiß, die wässrige Fällungslauge schwach gelb gefärbt. Das abgesaugte und getrocknete Rohacetat wurde aus der dreißigfachen Menge 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Das Cellobioseacetat in seiner reinsten Form bildet dünne, weiche, sich verfilzende Nadeln, welche bis zu 5 mm lang werden. Zuweilen wurde auch das Auftreten lanzettförmiger, glänzender Blättchen beobachtet.

Bei Versuchen mit weniger Schwefelsäure ist die Reaktionswärme entsprechend geringer, derartige Gemische vertragen auch höhere Temperaturen, ohne daß merkliche Zerstörungen eintreten. Die Krystallisation erfolgt um so später, je weniger Säure angewendet wurde, und je niedriger die Temperatur war. Bei Anwendung von weniger als 3,5% Säure tritt bei Zimmertemperatur selbst innerhalb vier Wochen keine Krystallisation ein. Andererseits erfolgt bei einer Säurekonzentration von über 30% keine Krystallisation mehr.

Die Acetylierung gelingt mit Watte ebenso gut wie mit Filtrierpapier, bei einiger Übung kann man 100 g Watte auf einmal ansetzen. „Hydrocellulose“ wurde lediglich wegen ihrer pulverigen Beschaffenheit verwandt; sie läßt sich nach der zuerst angegebenen Methode besonders bequem acetylieren, verhält sich aber im übrigen wie gewöhnliche Cellulose.

Tabelle 2 berichtet über einige Versuche:

Tabelle 2.

Nr.	Ausgangsmaterial:	Konzentration der Schwefelsäure:	Unterbrochen nach:	Rohausbeute: %	Celluloseacetatausbeute und Schmelzpunkte. (In Prozenten d. Gew. d. angew. Cellulose)			
					Kristallisation Nr.:			
					I. Sch.-P.	II. Sch.-P.	III. Sch.-P.	
1.	Filtrerpapier	18%	7 Tage	126%	63	—	58 221 $\frac{1}{2}$	— —
2.	Watte	18 „	15 „	102 „	61	—	54 221 $\frac{1}{2}$	— —
3.	„	13 „	7 „	137 „	79	—	57 —	52 221 $\frac{1}{2}$
4.	„	8 „	15 „	173 „	94 186	48 219	44 221	
5.	„	5 „	15 „	185 „	— —	— —	23 220	
6.	Hydrocellulose	13 „	7 „	135 „	57	52 221 $\frac{1}{2}$	— —	
7.	„	8 „	15 „	164 „	90	54 —	46 221	

Hiernach erhält man bei Anwendung von weniger Säure eine größere Rohausbeute, also mehr Zwischenprodukte, aber weniger Celluloseacetat als bei der Acetylierung mit mehr Säure. Auch sind im ersteren Falle die Produkte der ersten Kristallisation Gemenge von Celluloseacetat und Dextrinacetaten; diese Erscheinung gab Veranlassung zu der irrtümlichen Mitteilung, es sei gelungen, über 40% der Cellulose in Cellulose überzuführen¹⁾. In Wirklichkeit ist die höchste, auf diesem Wege zu erhaltende Ausbeute etwa 60% des Gewichts der angewandten Cellulose, das sind etwa 29% der Theorie. Zieht man die unvermeidlichen Verluste in Betracht, so kann man wohl sagen, das mindestens ein Drittel der Monosen der Cellulose in Cellulosebindung verknüpft ist.

Die anderen Produkte der Acetolyse.

In den Rohacetaten sind außer dem Celluloseacetat noch erhebliche Mengen fremder Acetate enthalten; ein großer Teil der angewandten Cellulose wurde überhaupt nicht in fester Form gewonnen, er muß als unbekannte Verbindung in den wässrigen Fällungslösungen enthalten sein. Da es bei vorliegenden Untersuchungen in erster Linie auf die quantitative Acetolyse der Cellulose ankam, wurde der Untersuchung dieser Produkte besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Über die Untersuchungsmethoden sei folgendes berichtet:

Schmelzpunkt: Dieser ist bei allen Präparaten mit Ausnahme des Celluloseacetats sehr unscharf. Die angegebenen Zahlen bezeichnen den Punkt des beginnenden Sinterns bzw. den Punkt des Zusammenfließens einzelner Teilchen zu Tröpfchen; manchmal ist auch nur das Mittel aus beiden angegeben.

Wassergehalt: Der Wassergehalt der über etwa 90° schmelzenden Acetate läßt sich zuverlässig durch vier- bis sechsstündiges Erhitzen im gewöhnlichen Trockenschrank auf 110—115° bestimmen, ohne daß auffällige Gewichtsabnahme oder sonstige Anzeichen von Zersetzung zu beobachten wären. Auch durch 24stündiges Trocknen im P_2O_5 -Vakuum läßt sich die Wasserbestimmung befriedigend ausführen. Acetate, die unter etwa 90° schmelzen, müssen durch Trocknen im P_2O_5 -Vakuum bei nicht mehr als 90° getrocknet werden, wozu 2—3 Tage erforderlich sind. Celluloseacetate und Cellulosedextrinacetate enthalten lufttrocken 1,5—3,5% Wasser. Celluloseacetat gab im ge-

wöhnlichen Trockenschrank bei 125° 0,35%, bei 115° 0,23%, im P_2O_5 -Vakuum bei 100° in 24 Stdn. 0,16%, in 72 Stunden 0,31%, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen selbst in 14 Tagen kein Wasser ab.

Spezifisches Drehungsvermögen.

Da fast alle Acetate wasserhelle Chloroformlösungen lieferten, konnte die Bestimmung fast immer in 40 cm-Rohr erfolgen. In den wenigen Fällen, wo gelbliche Lösungen mit Blutkohle und Kieselgur nicht genügend entfärbt werden konnten, wurde im 30er oder 20er Rohr gearbeitet. Die Konzentration betrug 1,5—2%, das Drehungsvermögen war bei Anwendung von Konzentrationen von 0,5 bis 3% da selbe. Die Wasserbestimmung geschah in besonderen Proben.

Essigsäuregehalt.

Die Analyse erfolgte durch Verseifung der Acetate mit reiner Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, und Titrieren der im Wasserdampfstrom übergetriebenen Essigsäure mit $\frac{1}{5}$ -n. Barytwasser. Über die Methode wird an anderer Stelle ausführlich berichtet. Hier sei erwähnt, daß zahlreiche Bestimmungen des Essigsäuregehalts reinen Celluloseacetats einen maximalen Fehler von 0,5% anzeigen.

Reduktionsvermögen und Wasserlöslichkeit der freien Dextrine.

Zur Ermöglichung dieser Bestimmungen muß alkalisch verseift werden. Über die Verseifung mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischem Natron wird an anderer Stelle berichtet. Die Verseifung erfolgt überraschend schnell, Celluloseacetat wird in 6—8 Stunden völlig verseift; durch Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Alkalis nach dieser Zeit erhält man Werte, die mit dem theoretischen genügend übereinstimmen. Die Verseifung der Dextrinacetate erfolgte mit großem Alkaliüberschluß, um die Verseifung zu beschleunigen und so Nebenreaktionen des Alkalis mit teilweise verseitem oder freiem Dextrin nach Möglichkeit auszuschalten. Es wurde 12—18 Stdn. verseift. Der durch alkalische Verseifung gefundene Essigsäurewert ist nach dieser Zeit um 1—3% höher als der bei der Destillationsmethode gefundene.

Die Wasserlöslichkeit der freien Dextrine wurde durch Vergleich des unlöslichen Verseifungsrückstandes mit dem aus dem Essigsäuregehalt berechneten Kohlenhydratgehalt ermittelt. Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Schwalbe's Methode wurde entweder die Gesamtverseifungsmenge oder der unlösliche Rückstand oder

¹⁾ Diese Z. 24. II27 (1911).

das Filtrat direkt mit Fehling'scher Lösung gekocht. Daß die direkte Verwendung der alkoholhaltigen Verseifungsflüssigkeit oder des Filtrats zur Reduktionsbestimmung unbedenklich ist, zeigten blinde Versuche, bei denen 50 ccm $1/2$ -n. alkoholisches Natron, 50 ccm $1/2$ -n. Schwefelsäure und 15 ccm $1/2$ -n. Essigsäure mit 50 ccm Fehling'scher Lösung eine Viertelstunde gekocht wurden. Es wurden im Mittel 0,003 g Kupfer gefunden. Die Kupferzahlen sind auf die theoretischen Kohlenhydratgehalte der Flüssigkeiten bezogen und, falls nötig, durch Abzug des oft nicht unbeträchtlichen „Hydratkupfers“, welches ich als „Restkupfer“ bezeichnen möchte, „korrigiert“.

Darstellung der freien Dextrine.

Die wasserunlöslichen Dextrine können leicht durch Verseifung mit alkoholischem Natron gewonnen werden. Die wasserlöslichen werden dabei im Gemenge mit Salzen erhalten, so daß diese Methode ungeeignet erscheint. Besser geschieht daher die Verseifung durch Schütteln mit Barytwasser, Ausfällen des Barytes und Eindampfen im Vakuum.

Untersuchung der durch kaltes Wasser gefällten Dextrinazetate.

Das Produkt der ersten Krystallisation von Versuch 4, Tabelle 2, enthielt außer dem Cellobioseacetat noch etwa 4,5 g fremde Acetate, von denen es durch nochmaliges Umkristallisieren zum größten Teil befreit wurde. Die Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation wurde auf etwa 15% Gehalt eingedampft, mit kaltem Wasser gekühlt, der ausfallende zähe Teig herausgehoben, und die Mutterlauge ein zweites Mal auf gleiche Weise behandelt. Beide Fällungen wurden vereinigt, getrocknet, gewogen und aus 10%iger Lösung umkristallisiert. Beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung bildete sich ein Niederschlag, der aus mikroskopischen Kugelchen von 3–5 μ Durchmesser bestand und

beim Arbeiten in eisgekühlten Lösungen und Waschen mit Äther als lockeres feines Pulver erhalten werden konnte (Fraktion I). Aus den vereinigten Mutterlauen wurde durch Ausscheidenlassen aus 15%iger Lösung eine zweite, jedoch bedeutend zerfließlichere Fraktion erhalten (Fraktion II). Die letzte Mutterlauge wurde mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation (des Rohacetats) vereinigt. Aus der stark eingedickten Lösung schied sich nach einigen Wochen eine geringe Menge von Cellobioseacetatkristallen aus, von der sie durch Verdünnen mit absolutem Alkohol und Absaugen befreit wurde. Das Filtrat wurde in dünner Schicht zur Trockne verdampft und wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht, wobei die Acetatmasse zusammenschmolz, so daß die Lösung leicht abgegossen werden konnte. Die erste Extraktion enthielt Essigsäure und Spuren Schwefelsäure, wurde daher verworfen. Aus 8 g Acetat wurden durch je einhalbständiges Kochen mit je 0,5 l Wasser folgende Mengen herausgelöst:

Tabelle 3.

Kochung Nr.	Gelöste Menge Acetat	Prozentgehalt der Lösung	Fraktion Nr.
1.	1,37	0,3	
2.+3.	2,02	0,2	
4.+5.	0,98	0,1	...
6.+7.	0,64	0,06	
8.+9.	0,30	0,06	IV.
10.	0,28	0,05	
Rest	1,8		III.

Auch aus den wässrigen Lösungen scheiden sich die Acetate in Form winziger Kugelchen aus, die aber milchig suspendiert bleiben. Die Lösungen schmecken, wie auch die alkoholischen Lösungen der niederen Acetate, intensiv bitter. Die Intensität des Geschmackes wächst mit der Löslichkeit. Zur Untersuchung wurden die Eindampfungsrückstände der einzelnen Auszüge gruppenweise vereinigt. Tabelle 4 berichtet über die Eigenschaften der Fraktionen I–VI. Fraktion VI ist Cellobioseacetat.

Tabelle 4.

Fraktion Nr.:	Schmelzp.:	Ausbeute:	Essigsäure- gehalt:	$[\alpha]_{D}^{20}$: in Chloroform	Löslichkeit in 100 ccm 95%igem Alkohol bei etwa 5°:
I.	108–116	13		+ 11,3	Weniger als 10 g
II.	85–104	8	67,9	+ 20,3	Mehr als 10 g und weniger als 15 g
III.	95–103	10		+ 19,5	
IV.	78–83	7		+ 27,2	
V.	etwa 50	10	68,4	+ 34,2	
VI.	222	21	70,4	+ 41,7	

In der dritten Spalte ist angegeben, wieviel Prozent der angewandten Cellulose selbst in den betreffenden Acetaten enthalten sind. Es konnten demnach etwa 70% der Cellulose in Form von Acetaten untersucht werden, etwa 15% Verluste entstanden bei den Fraktionierungen, der Rest scheint sich in der wässrigen Fällungslauge zu befinden.

Untersuchung der wässrigen Fällungsläugen.

Bei Acetylierungen mit 18% Säure wird, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ein erheblicher Teil der

Cellulose, über 40%, in wasserlösliche Stoffe umgewandelt. Um auch diese Stoffe zu fassen, wurde die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert und der überschüssige Baryt genau ausgefällt. Aus der klaren, schwachgelben Flüssigkeit konnten durch Kochsalz erhebliche Mengen eines gelben, kleberigen, intensiv sauer-bitter schmeckenden Körpers ausgesalzen werden. Ausschütteln der Lösung mit Äther lieferte reichliche Mengen eines gelben Sirups, der aber viel Essigsäure enthielt. Als einfachste Arbeitsweise ergab sich indessen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad und weiteres

Einengen bei etwa 40° in einem Vakuumverdampfapparat nach H a u s m a n n. Auf diese Weise wurden die gesuchten Stoffe ohne Zersetzung als sehr hygroskopisches, braungelbes, sprödes Harz erhalten, welches in absolutem Alkohol schwer, in Chloroform und Äther unlöslich ist und durch Fällen seiner Lösung in verd. Alkohol mit Äther gereinigt werden kann. Wenn man mit Quarzsand eindampft, kann man die trockene gepulverte Masse durch Extraktion mit Äther von Essigsäure befreien. Eine vorläufige Untersuchung der durch Äther gefällten Masse ergab die Anwesenheit wesentlicher Mengen gebundener Schwefelsäure und Essigsäure; die wässrige Lösung reagierte stark sauer. Die Ausbeute an diesen Stoffen ist sehr gut, so daß die quantitative Acetolyse der Cellulose verwirklicht zu sein scheint. Die weitere Untersuchung muß lehren, ob die Vermutung, daß es sich hier um Schwefelsäure-Essigsäureester von Cellobiose, Glucose oder anderer letzter Bausteine der Cellulose handelt, richtig ist.

Darstellung höherer Acetate.

Um auch höhere Acetate, die bei vorstehenden Untersuchungen nicht erhalten wurden, unter-

suchen zu können, wurden Versuche mit weniger als 5% Schwefelsäure und Eisessig als Verdünnungsmittel angesetzt. Es ist bekannt, daß bei Anwendung von etwa 2,5% Schwefelsäure und Eisessig als Verdünnungsmittel bei Zimmertemperatur und Unterbrechung nach 5—10 Stunden alkohol- ja wasserlösliche Cellulose-Acetosulfate erhalten werden. Zur Darstellung schwefelsäurefreier, abgebauter Acetate muß man entweder die Acetylierungstemperatur oder die Acetylierungsdauer erhöhen. Da bei Anwendung höherer Temperaturen der Abbau ungleichmäßig verläuft und zu Zerstörungen führt, was auch aus der schlechten Ausbeute hervorgeht, zog ich längere Acetylierungsdauer vor. Um auch das Anfangsglied der Acetatreihe zu untersuchen, wurde ein Celluloseacetat hergestellt, das bei möglichst weitgehender Acetylierung einen Film lieferte, der die typischen Eigenschaften der „normalen“ Cellulose, nämlich Festigkeit und Elastizität, noch möglichst vollständig besaß. Bei diesem Versuch (1) bestand das Acetylierungsgemisch aus drei Vierteln Anhydrid und einem Viertel Eisessig, bei den übrigen Versuchen aus der Hälfte Anhydrid und der Hälfte Eisessig.

Tabelle 5.

Nr.	Dauer:	Säure- menge: %	Roh- aus- beute: %	[α] _{D²⁰} : in Chloro- form	Alko- hol- lös- licher Teil: %	Essig- säure- gehalt: %	Alkoholunlöslicher Teil			Alkohollöslicher Teil		
							[α] _{D²⁰} : in Chloro- form	Kupfer- zahl des wasser- löslich- Teils des Versei- fungs- pro- duktes:	Wasser- lös- licher Teil des Versei- fungs- pro- duktes:	[α] _{D²⁰} : in Chloro- form	Wasser- lös- licher Teil des Versei- fungs- pro- duktes:	Kupfer- zahl des selben:
1.	24 Std.	1,2	175	+	0	60,9	— 22,7	4,8	Spuren	—	—	—
2.	7 Tge.	1,2	176	— 16,8	4	62,1	— 17,3	14,6	2—3%	—	—	—
3.	4 Wch.	1,2	172	— 11,4	22	62,9	— 14,4	17,7	4%	65,1	± 0	85%
4.	6 Wch.	2,5	179	+	5,3	86	62,7	— 12,8	—	69%	65,8	± 8,7
												72,6

Zu den Versuchen ist folgendes zu bemerken:

Die theoretische Ausbeute für Celluloseacetat beträgt 178%.

Sämtliche Acetate waren völlig chloroformlöslich. Zur besonderen Reinigung wurde Acetat 1 und 2 aus der Chloroformlösung durch Äther gefällt. Acetat 1 und 2 zersetzen sich bei etwa 300°, ohne zu schmelzen. Der alkoholunlösliche Teil von Acetat 3 schmolz bei 270°, ohne sich zunächst zu zersetzen. Alle anderen Acetate schmolzen bei Temperaturen von 130—250°. Die Acetylierungsgemische wurden bei längerem Stehen honiggelb bis braun, die Fällungen waren aber schneeweiß, und die wässrigen Laugen schwachgelb.

Zerlegung alkohollöslicher Acetate durch fraktionierte Krystallisation.

Ein Rohprodukt „(A)“ nach Versuch 4, Tabelle 5, wurde mit kaltem Wasser fein zerrieben, dekantiert, abgesaugt, getrocknet und zehnmal mit 95%igem Alkohol ausgekocht. Die letzte Lösung enthielt nur noch 0,02% Acetat, welches sich schon bei 40° fast vollständig ausschied.

Der Rückstand, völlig chloroformlöslich, bil-

dete Fraktion (A) 1, die Lösung enthielt Fraktion (A) 2 und wurde auf 10% Gehalt eingedampft. Der sich beim Erkalten ausscheidende Niederschlag, Fraktion (A 2) 1, ließ sich leicht absaugen, ohne zu verkleben. Die Mutterlauge mit der Fraktion (A 2) 2 wurde auf 15% Gehalt eingedampft; es schied sich beim Erkalten die Fraktion (A 2) 2 als zerfließender Niederschlag aus, der aber durch Arbeiten in Eiskühlung und Waschen mit kaltem Äther noch pulverig erhalten werden konnte. Die Mutterlauge mit Fraktion (A 2) 2, aus der sich bei weiterem Eindampfen, Kühlen usw. nur schleimige Massen ausschieden, wurde zur Trockne gebracht (Cellobioseacetat wurde nicht beobachtet) und viermal mit je 0,5 l heißem Wasser ausgekocht. Die Wasserlöslichkeit war 0,1—0,03%. Die Extraktionen mit Ausnahme der ersten wurden vereinigt. Rückstand: Fraktion (A 2) 2.

Die Fraktion (A 2) 1 wurde zu 5% in heißem Alkohol gelöst. Der sich beim Erkalten ausscheidende Niederschlag war, wie alle folgenden, sehr leicht abzusaugen und nicht klebend. Niederschlag: Fraktion (A 2) 1, Mutterlauge (A 2) 2. Durch

weiteres Umkristallisieren des Niederschlag aus 3- bzw. 1%iger Lösung wurden erhalten:

3% : Fraktion (A 2 1 1) 1 und 2.

1% : Fraktion (A 2 1 1 1) 1 und 2.

Das Schema Tabelle 6 mit eingefügten Zahlenwerten berichtet über vorstehende Untersuchungen.

Tabelle 6.

Bezeichnung der Fraktionen:	Schmelz. P. etwa:	Essig-säure-gehalt:	$[\alpha]_D^{20}$: Chloroform	Ausbeute in Proz. des Roh-acetats:
(A) (Rohacetat)	—	—	+ 5,3	—
(A) 1	250	62,7	-12,8	14
(A) 2	—	65,5	+ 8,7	—
(A 2) 1	135	64,3	+ 1,1	—
(A 2 1) 1	140	—	- 2,9	—
(A 2 1 1) 1	150	63,4	- 5,2	—
(A 2 1 1 1) 1	160	62,8	- 7,2	18
(A 2 1 1 1) 2	—	—	—	5
(A 2 1 1) 2	115	—	+ 14,1	7

Bezeichnung der Fraktionen:	Schmelz. P. etwa:	Essig-säure-gehalt:	$[\alpha]_D^{20}$: Chloroform	Ausbeute in Proz. des Roh-acetats
(A 2 1) 1	115	66,0	+ 14	13
(A 2) 2	—	—	—	—
(A 2 2) 1	130	66,5	+ 12,9	14
(A 2 2) 2	—	—	—	—
(A 2 2 2) 1	95	67,5	+ 21,2	16
(A 2 2 2) 2	60	—	+ 25	4

Die Leichtigkeit, mit der die Trennung gelingt, läßt die Hoffnung berechtigt erscheinen, Acetate bestimmter Dextrine isolieren zu können, wenigstens in dem Gebiete von etwa -5 bis etwa +20°. Die Endfraktionen des Schemas Tabelle 6 sind noch weiter spaltbar, bei ferner Versuchen soll von größeren Mengen ausgegangen werden.

Einige auf ähnlichen Wege gewonnene Dextrinacteate wurden näher untersucht. Besonders sollte Reduktionsvermögen und Wasserlöslichkeit der Verseifungsprodukte festgestellt werden.

Tabelle 7.

Nr.	Schmelz. P.	Essig-säure-gehalt:	$[\alpha]_D^{20}$: Chloroform	Wasserlöslicher Teil des Verseifungsproduktes:	Gesamt-reduktions-vermögen:	Reduktionsvermögen des unlöslichen Teils:	löslichen Teils:
1.	140—145	63,7	- 2,7	48%	—	32	65
2.	135—140	65,8	+ 4,8	82%	64	38	69

Unterbrechung der Acetolyse vor Beginn der Krystallisation.

Solche Versuche wurden unternommen, um die unmittelbaren Vorläufer des Celluloseacetats zu isolieren. Je nach Art des Ansetzens des Gemisches wurden dabei verschiedene Produkte erhalten. Im ersten Stadium der Reaktion entstehen Schwefelsäure-Essigsäureester, die je nach dem Gehalt an Schwefelsäure wasserlöslich oder alkoholöslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch Äther oder Chloroform gefällt werden können; besonders letztere Eigenschaft verrät die Anwesenheit von gebundener Schwefelsäure. Mit fortschreitender Acetylierung wird die Schwefelsäure abgespalten, und es entstehen allmählich die aus den vorstehenden Untersuchungen bekannten Stoffe. Das erste deutliche Auftreten von Celluloseacetat wurde nach 72 Stunden beobachtet. Seine Menge nahm dann rasch zu und erreichte schon nach 96 Stunden fast ihren Höhepunkt. Da außer dem Celluloseacetat andere als die bereits bekannten Acetate nicht beobachtet wurden, aus ihnen aber, wie die Versuche des nächsten Abschnittes zeigen, Celluloseacetat bei weiterer Acetolyse nicht entsteht, ist anzunehmen, daß dessen eigentliche Vorläufer Schwefelsäure-Essigsäureester sind, die bei der Fällung mit Wasser gelöst bleiben. Fällungen mit Äther oder Chloroform können hier, neben der Untersuchung der wässrigen Fällungslauge, Aufklärung bringen.

Acetolyse von Acetaten.

a) Celluloseacetat.

Watte wurde nach D. R. P. 159 524 acetyliert, und das Acetat nach 6 Tagen ausgefällt. Das trok-

kene Pulver, 16,3 g aus 9,4 g wasserfreier Watte wurde in der erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäuremischung versetzt, so daß der Schwefelsäuregehalt 20% betrug. Im Gegensatz zur Acetylierung von Watte erfolgt dabei keine Wärmeentwicklung. Die Lösung nahm bald die bekannte rotbraune Farbe an, Krystallisation trat aber selbst nach dem Impfen nicht ein. Die Ausbeute nach siebentägigem Stehenlassen betrug 11 g, also etwa 117% des Gewichts der angewandten Cellulose. Etwa 6% des Acetats waren noch alkoholunlöslich. Das Produkt der ersten Krystallisation enthieilt viel höhere Acetate, nach dreimaligem Umkristallisieren wurde nur 1 g, das ist etwa 5% der Theorie an Celluloseacetat erhalten. In den alkoholischen Mutterlaugen konnten Fraktionen bis zur Drehung von -8° (nach links) nachgewiesen werden; der alkoholunlösliche Rückstand hatte die Drehung -10°. Aus den wässrigen Mutterlaugen wurden bei der oben beschriebenen Arbeitsweise ähnliche Stoffe erhalten wie bei normalen Acetylierungen.

b) Celluloseextrinacetate.

Alkoholische Mutterlaugen normaler Acetylierungen wurden zur Trockne gebracht und in derselben Weise angesetzt wie das Celluloseacetat unter a. Der größere Teil des angewandten Acetats war nach 14 Tagen wasserlöslich geworden. Celluloseacetat wurde nicht beobachtet.

c) Celluloseacetat.

Celluloseacetat wurde in beschriebener Weise angesetzt. Das anfangs größtenteils ungelöste bzw. sich wieder ausscheidende Acetat ging im Verlauf

einiger Tage zum großen Teil in Lösung. Nach 14 Tagen wurde unterbrochen. Das Rohacetat, etwa die Hälfte der angewandten Menge, war fast reines Zelluloseacetat. Die aus der wässerigen Fällungslauge gewonnenen Stoffe schienen, nach vorläufiger Untersuchung, ebenfalls Schwefelsäure-Essigsäureester zu sein.

Schlus.

Die von W. Schliemann ausgesprochene Vermutung, bei der Acetylyse der Cellulose entstanden „Acetate anderer Biosen“, hat sich nicht bestätigt; Stoffe, wie die von ihm beschriebenen Acetate 5a und 5b (Tabelle 1) wurden nicht beobachtet. Auch Glucosepentacetat, dessen Entstehen bei seiner allerdings nicht näher beschriebenen Arbeitsweise Franchimont erwähnt, konnte bei vorstehenden Versuchen nicht erhalten werden, trotzdem danach gefahndet wurde. Im übrigen aber bestehen keine erheblichen Widersprüche zwischen den Ergebnissen vorliegender Untersuchung und denen der Arbeiten früherer Forscher. Namentlich konnten die grundlegenden Beobachtungen von W. Schliemann bestätigt und durch Anwendung verbesserter Methoden wesentlich erweitert werden.

Es ist als erwiesen zu betrachten, daß mindestens ein Drittel der Monosen der Cellulose paarweise nach Art der Cellobiose verknüpft ist. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß die übrigen Monosäuren nicht in dieser Weise verbunden sein können, noch weniger, daß sie etwas anderes sein müssen als d-Glucose. Die aus der alkoholischen Mutterlauge erhaltenen Acetate mit der spezifischen Drehung von etwa $+11^\circ$ bis zu etwa $+34^\circ$ sind zweifellos Zwischenprodukte des Abbaues der Cellulose auf dem Wege zur Cellobiose, bei denen die Hydrolyse aus zunächst unbekannten Gründen zum Stillstand kam. Das regelmäßige Ansteigen der Drehung und des Essigsäuregehaltes vom Celluloseacetat bis zum Cellobioseoktacetat machen es bei nahe zur Gewißheit, daß die beobachteten Dextrinacetate die alleinigen Zwischenglieder des Abbaues sind, dann kann man aber aus ihren Eigenschaften auf die Art der Gesetzmäßigkeit der Verknüpfung von d-Glucose zu Cellobiose und endlich zu Cellulose schließen. Derartige Schlüsse sollen an anderer Stelle gezogen werden.

Über die Natur der in den wässerigen Mutterlauen enthaltenen Stoffe ist noch nichts sicheres bekannt, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie Schwefelsäure-Essigsäureester der Cellobiose, d-Glucose oder vielleicht auch anderer Bausteine der Cellulose sind. Es spricht ja manches für das Vorhandensein von Ketosegruppen in der ursprünglichen Cellulose; der regelmäßige Verlauf der Abbaureihe der Dextrinacetate könnte allerdings dagegen sprechen.

Es entstehen also bei dem vorzugsweise angewandten Prozeß der Acetylyse mit 20% Schwefelsäure in der Hauptsache drei Gruppen von Produkten. Diese ungleichmäßige Veränderung der Cellulose kann verursacht werden:

1. durch lokale Verschiedenheiten im Reaktionsverlauf;
2. durch die verschiedene Geschwindigkeit von Hydrolyse und Acetylyierung;

3. durch die an sich ungleichmäßige Hydrolyse der Cellulose.

Daß die erste Ursache eine bedeutende Rolle spielen kann, lehrt der Augenschein; der zuerst in Lösung gehende Teil der Cellulose findet ein anderes, insbesondere schwefelsäurereicheres Acetylierungsgemisch vor, als die später zur Lösung kommenden Teile; erstere werden daher schneller und ausgiebiger hydrolysiert, aber vermutlich auch in verstärktem Maße in die beschriebenen wasserlöslichen Ester übergeführt als letztere, bei denen umgekehrt die Acetylierung der Hydrolyse vorausseilen dürfte. Ob ganz allgemein Hydrolyse der Acetylierung vorausgeht, oder ob das Umgekehrte der Fall ist, muß dahingestellt bleiben, das Ergebnis von Versuch 1, Tabelle 5, lehrt jedenfalls, daß bei der Acetylierung nach dem D. R. P. 159 524 die Hydrolyse, die an sich verhältnismäßig gering sein muß, mit weit geringerer Geschwindigkeit erfolgt, als die Acetylierung. Wie dem auch sei, sicher ist, daß die eingetretene völlige Acetylierung eine weitere Hydrolyse bedeutend erschwert. Bei den Acetaten fehlt zunächst jede Möglichkeit der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kohlenhydrat, vermutlich kann erst nach Entfernung der in der Nähe der Sauerstoffbrücken befindlichen Acetylgruppen (durch Verseifung mit Schwefelsäure) weitere Hydrolyse stattfinden, sie erfolgt aber langsam und nur bei Anwendung starker Mittel. Wie die Versuche zeigen, bilden sich dabei mit Vorliebe die erwähnten wasserlöslichen Ester, so daß aus acetylierten Spaltungsprodukten der Cellulose auf dem beschriebenen Wege nennenswerte Mengen von gesättigten Acetaten der Cellobiose oder der letzten Bausteine der Cellulose nicht erhalten werden können.

Bei der Bildung von Cellobioseacetat muß also die Hydrolyse oder ein einleitender, sie auch nach teilweiser Acetylierung noch leicht und glatt ermöglichender Prozeß der völligen Acetylierung vorausgegangen sein. Genannter Prozeß ist vermutlich die esterartige Bindung von Schwefelsäure in unmittelbarer Nähe von Sauerstoffbrücken, wodurch diese in großer Zahl für die weitere Hydrolyse „offengehalten“ werden. [A. 72.]

Leuchtgas, Kokerei, Generatorgas im Jahre 1911.

Von Dr. ARTHUR FÜRTH, Leipzig.

(Schluß von S. 1371.)

Verwendung des Leuchtgases zur Beleuchtung und Beheizung.

Das Gas hat in seiner Verwendung einen großen Konkurrenten gefunden, der ihn sowohl, was die Beleuchtung als auch — in schwächerem Maße — was die Beheizung anlangt, das Feld streitig macht: den elektrischen Strom. Es würde zu weit führen, wollte man alle die polemischen Schriften, die auf beiden Seiten zur Propaganda dienen sollen, hier registrieren. Es sei hier nur der Aufsatz von F. Schäfer¹⁶⁸ (1911), dem temperamentvollen Vor-

¹⁶⁸ J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 54, 422 bis 425; diese Z. 24, 1541 (1911).