

126. H. Berl und Watson Smith jun.:
Zur Kenntnis der Celluloseester.

(Eingegangen am 20. Februar 1907.)

Durch die Publikation des Patentes 179947 von Leonhard Lederer »Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen« sehen wir uns veranlaßt, über Untersuchungen zu berichten, die bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen waren. Durch die Arbeiten von Cross und Bevan¹⁾ über Acetylcellulosen schien die Existenz einer Tetraacetylcellulose, bezogen auf das Molekül $C_6H_{10}O_5$, resp. einer 16-fach acetylierten Cellulose, bezogen auf $C_{24}H_{40}O_{26}$, wahrscheinlich gemacht, während die Untersuchungen der Salpetersäureester eine maximale Nitrierungsstufe, die annähernd einer Trinitrocellulose, bezogen auf $C_6H_{10}O_5$ resp. einer 12-fach nitrierten Cellulose ($C_{24} \dots$) ergaben²⁾. Dieses verschiedene Verhalten der Essigsäure einerseits, der Salpetersäure andererseits bezüglich des maximalen Ersatzes von Hydroxylgruppen der Cellulose veranlaßte uns, nach gemischten Acetonitraten zu suchen, um auf diese Weise eine Erklärung für das abweichende Verhalten der beiden Säuren zu finden. Unterdeß erschien die wichtige Arbeit von Ost³⁾, »Studien über Celluloseacetate«, welche den Beweis erbrachte, daß der Essigsäure, ebenso wie der Salpetersäure die Fähigkeit zukommt, im Maximum nur Trisubstitutions- resp. Dodekasubstitutionsprodukte der Cellulose zu bilden.

Unsere Untersuchungen sind eine Bestätigung der Befunde von Ost, denn in keinem Falle gelang es uns, eine höhere Substitution als jener Forscher nachzuweisen.

Die Darstellung der Acetyl-nitro-cellulosen wurde in der Weise vorgenommen, daß je 6 g einer Nitrocellulose vom Stickstoffgehalt 12.90 %, mit Eisessig durchtränkt und hierauf mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen wurde. Nach einiger Zeit ist eine dickflüssige, durchscheinende Masse entstanden, welche indeß auch bei längerem Stehen keine merkbare Veränderung des Ausgangsproduktes erkennen läßt. Essigsäureanhydrid wirkt unter diesen Bedingungen nur als inertes Lösungsmittel, denn eine Probe ergab nach dreitägigem Stehen und hierauf erfolgreicher Ausfällung des Produktes durch Ein-

¹⁾ D. R. P. 85329 [1894] und 86368 [1895].

²⁾ Lunge und Bobie, Ztschr. für angew. Chem. 14, 513 [1901]; Hoitsemma, Ztschr. für angew. Chem. 11, 173 [1898].

³⁾ Ztschr. für angew. Chem. 19, 993 [1906]; s. a. Green, Ztschr. für Farben- und Textilindustrie 3, 309 [1904].

gießen in viel kaltes Wasser fast den gleichen Stickstoffgehalt als das Ausgangsprodukt. Es resultiert der Salpetersäureester in Form eines weißen, zerreiblichen Produktes, das ebenso wie das Ausgangsprodukt in Aceton, zum Unterschiede von diesem aber auch in Chloroform löslich war.

Stickstoffbestimmung im Nitrometer:

0.1188 g Sbst.: 27.2 ccm N (18°, 719.5 mm).

Ber. auf 1 g 203.3 ccm NO (reduz.) = 12.74 % N.

Wird aber zur gelatinösen Lösung etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt, so erfolgt eine überaus heftige Reaktion, die, wenn nicht für starke Kühlung gesorgt wird, zum Absieden von Essigsäureanhydrid führt, und die mit einem teilweisen Ersatz der Salpetersäurereste durch Acetylreste verbunden ist. Wird nach Ablauf einiger Zeit die Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich das Reaktionsprodukt als weißer, flockiger Niederschlag ab, der leicht filtrierbar und auswaschbar ist, wenn die Temperatur bei der Zugabe der Schwefelsäure nicht zu hoch gestiegen war. Man erhält nach dem Trocknen ein weißes, krümeliges Produkt, das nach mehrmonatlichem Aufbewahren schwach nach Essigsäure riecht, trotzdem das Waschen noch nach dem Verschwinden der letzten Säurespuren im Waschwasser fortgesetzt wurde.

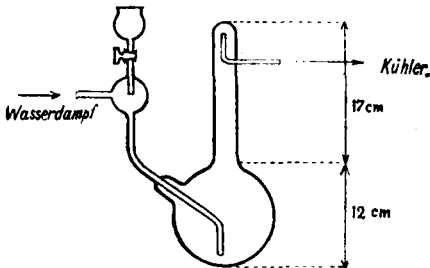
Wir haben durch Variation der Zeit vom Zusatz der Schwefelsäure bis zum Unterbrechen der Reaktion durch Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser gerechnet, Produkte mit stark variablem Verhältnis von gebundener Essigsäure und Salpetersäure dargestellt.

Über die Veränderung der Molekulargröße durch Abbau, über die durch die Messung der Viscosität der Lösung ein Urteil erlangt werden kann, soll im Verein mit ferneren Ergebnissen an anderer Stelle bald ausführlicher berichtet werden.

Die erhaltenen Produkte sind in Essigäther und Aceton besonders leicht, in Chloroform und Äther-Alkohol weniger leicht löslich. Während die Lösungen in Chloroform und Aceton pulvrigen Rückstand beim Eintrocknen zurücklassen, ergeben vorzüglich die Lösungen in Essigäther sehr zähe und durchsichtige Filme, so daß in der Tat auf diesem Wege, wenn auf die Einhaltung niederer Reaktionstemperaturen gesehen wird, technisch wertvolle Nitroacetylcellulosen erhalten werden können, welche sich zum Verspinnen zu künstlicher Seide, zu Herstellung von Isolationsmaterial usw. vorzüglich eignen. Die Produkte sind kaum stärker brennbar, als reine Acetylcellulose selbst, da der geringe Gehalt an gebundener Salpetersäure die Entzündlichkeit und Brennbarkeit nicht wesentlich beeinflusst. Mit Phenylhydrazin ergeben sie schwach gelb gefärbte Verbindungen.

Analyse.

Zur Analyse wurde die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure der in einem Glühlampenvakuumsiccator bei 40° über Phosphorpentaoxyd getrockneten Produkte einerseits im Nitrometer zersetzt, andererseits durch



Destillation mit Wasserdampf die frei gemachte Salpetersäure und Essigsäure gemeinsam bestimmt durch Auffangen in $\frac{1}{5}$ -Natronlauge und Zurücktitration der unverbrauchten Lauge. Durch Subtraktion der aus dem Stickstoffgehalt berechneten ccm $\frac{1}{5}$ -Natronlauge für die Neutralisation der Salpetersäure vom Gesamtalkaliverbrauch ergibt sich der Gehalt an gebundener Essigsäure.

Mit Vorteil haben wir uns eines in vorstehender Figur abgebildeten Destillationskolbens bedient, der mittels der Ludwigschen Platinrohrdichtung¹⁾ an den Kühler angeschlossen war. Bei Verwendung von Kautschukverschlüssen erhielten wir keine guten Resultate, während bei deren Vermeidung befriedigende Ergebnisse erzielt werden konnten²⁾.

Beleganalysen.

Kollodiumwolle mit 11.07 % Stickstoff (im Nitrometer bestimmt) wurde in ca. 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in den Destillationskolben gebracht und die flüchtigen Säuren durch 3 $\frac{1}{2}$ Stunden dauernde Destillation mit Wasserdampf (aus kohlenstofffreiem Wasser) übergetrieben und die überschüssige Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert.

a) Anwendung der Platinrohrverbindung:

0.5341 g brauchen 21.74 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, entsprechend 11.39 % N.

b) Anwendung von Gummischlauchverbindung:

0.6033 g brauchen 21.83 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, entsprechend 10.13 % N.

Die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, erhalten durch Variation der Reaktionsdauer, ist aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Angewandt: 6 g Nitrocellulose, 100 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig, nach vollzogener Lösung in das gekühlte Produkt 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen.

¹⁾ Diese Berichte 1, 232 [1868]; Ztschr. für angew. Chem. 19, 812 [1906].

²⁾ Bei der Destillation der mit Wasser verdünnten Lösung von 100 g Cellulose in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde ein schwach sauer reagierendes Filtrat erhalten, das Fehlingsche Lösung reduzierte. Es bilden sich mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren, vornehmlich Ameisensäure, welche die Gesamtmenge der bei der Analyse der Nitroacetylcellulose übergeführten Salpetersäure und Essigsäure etwas zu hoch erscheinen lassen. Ost (loc. cit.) machte die gleiche Beobachtung.

Reaktionszeit in Stunden	1 g Substanz					Berechnet für
	ccm NO (reduz.) im Nitrometer	% N	ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH für HNO ₃ und CH ₃ COOH	ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH für CH ₃ COOH	% CH ₃ COOH	
$\frac{1}{2}$	67.06	4.19	43.97	29.02	34.84	C ₂₄ H ₃₁ O ₁₁ (O.NO ₂) ₃ (O.COCH ₃) ₉ CH ₃ .COOH = 34.79 » N = 4.06 %
1	63.55	3.97	41.73	27.57	33.10	C ₂₄ H ₃₁ O ₁₁ (O.NO ₂) ₃ (O.COCH ₃) ₉ CH ₃ .COOH = 34.79 » N = 4.06 »
2	72.64	4.54	50.23	34.03	40.86	C ₂₄ H ₂₉ O ₈ (O.NO ₂) ₄ (O.COCH ₃) ₈ CH ₃ .COOH = 41.24 » N = 4.81 »
4	77.78	4.86	51.64	34.30	41.22	C ₂₄ H ₂₈ O ₈ (O.NO ₂) ₄ (O.COCH ₃) ₈ CH ₃ .COOH = 41.24 » N = 4.81 »
12	42.22	2.64	49.19	39.77	47.74	C ₂₄ H ₂₉ O ₉ (O.NO ₂) ₂ (O.COCH ₃) ₉ CH ₃ .COOH = 48.39 » N = 2.51 »

Es gelingt auf diese Weise nicht, sämtliche Salpetersäurereste durch Acetylreste zu ersetzen. Wir haben versucht, einerseits durch Kochen der Lösungen, andererseits durch beträchtliche Vermehrung der zugesetzten Schwefelsäuremenge zu reinen Acetylcellulosen zu kommen. In beiden Fällen resultieren beim Eingießen der Reaktionsgemische in Wasser schleimige Fällungen, welche nur durch reichlichen Zusatz von Kochsalz in filtrierbarer Form erhalten werden können. Sie enthalten keinen Stickstoff mehr, stellen jedoch schon stark abgebaute Acetylprodukte der Cellulose vor, ähnlich wie sie schon von mehreren Forschern¹⁾ untersucht worden sind. Es ist nun indeß gelungen, auf andersartigem Wege eine vollständige Substitution der Salpetersäurereste unter Bildung von hochacetylierten Produkten zu erreichen, über den später berichtet werden soll.

Über Formyl-cellulose.

Bis jetzt sind die Celluloseester der Ameisensäure noch nicht beschrieben worden. In Hinsicht darauf, daß reine Ameisensäure billig im Handel zu haben ist, schien es nicht ausgeschlossen, daß Formylcellulosen, soweit sie technisch wertvolle Eigenschaften besäßen, teilweise an Stelle der teuren Acetylcellulosen treten könnten. Wir

¹⁾ Franchimont, diese Berichte **12**, 1941 [1879]. H. Skraup, diese Berichte **32**, 2413 [1899]. Skraup und König, diese Berichte **34**, 1115 [1901].

haben versucht, Formylcellulosen darzustellen, bis jetzt ist es uns erst gelungen niedrig formylierte Derivate zu erhalten.

Es war naheliegend, in gleicher Weise wie bei den eben beschriebenen Versuchen von Nitrocellulose auszugehen und durch Zusatz von 100-proz. Ameisensäure und etwas konzentrierter Schwefelsäure einen Ersatz der Salpetersäurereste durch Formylreste zu erzielen. Indeß erwies sich auch nach 14-tägigem Stehen die Nitrocellulose (mit 12.96 % N) in ihrer Struktur ungeändert, und die Analyse ergab, daß die Ameisensäure ohne Einwirkung gewesen ist.

0.1826 g ergaben im Nitrometer 42.0 ccm NO bei 17° und 730 mm, entsprechend einen Stickstoffgehalte von 13.02 %.

Die Darstellung der Ameisensäureester gelang ausgehend von der Hydrocellulose, durch Einwirkung entweder von 100-proz. Ameisensäure und etwas Schwefelsäure oder des gemischten Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrids auf das gleiche Ausgangsprodukt.

1. Einwirkung von 100-proz. Ameisensäure auf Hydrocellulose.

6.5 g Hydrocellulose (nach Girard) wurden in 100 g wasserfreier Ameisensäure eingetragen und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 4 Tagen war fast vollständige Gelatinierung eingetreten. Von den ungelösten Anteilen durch Filtrieren über Glaswolle abgetrennt, wurde das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser eingegossen und die ausgeschiedenen, weißen Flocken sehr lange mit Wasser gewaschen, bis auch nach längerem Stehen keine saure Reaktion im Waschwasser nachweisbar war. Das nach dem Trocknen resultierende weiße Pulver ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für Acetylcellulose, Aceton, Chloroform, Alkohol-Äther nicht löslich, in Pyridin geht es teilweise in Lösung.

Mit Natronlauge verseift, vom Rückstand abfiltriert wird beim Erwärmen des Filtrats mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein starker Silberspiegel erhalten, während die Kontrollprobe, mit dem heißen, wäßrigen Extrakt angestellt, ergebnislos verlief.

Analyse.

a) 0.6250 g mit Phosphorsäure verseift, die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf in $\frac{2}{3}$ -NaOH destilliert, verbrauchen 13.74 ccm $\frac{2}{3}$ -NaOH, entsprechend einem Gehalte von 20.23 % H.COOH.

b) Eine abgewogene Menge des Formylesters wurde in eine mit einem 3-fachen Gummistopfen verschene kleine Glasflasche eingefüllt, durch luftfreie Kohlensäure die Luft verdrängt und nun konzentrierte Schwefelsäure hinzuließen gelassen. Es erfolgt Lösung des Formylderivats unter Kohlenoxydentwicklung. Das Kohlenoxyd wurde mittels des Kohlendioxyds in ein Schiffsches Azotometer, das mit Kalilauge gefüllt war, übergeführt und nach-

dem das Volumen sich nicht mehr vermehrte, dieses abgemessen. Das Gas wurde in eine mit alkalischer Pyrogalllösung gefüllte Drehschmidt'sche Pipette gedrückt und das aus dem gefundenen Sauerstoffvolumen berechnete Luftvolumen von der Gesamtmenge in Abzug gebracht. Diese Methode muß zu kleineren Werten für gebundene Ameisensäure führen, da ein Teil des Kohlenoxyds in der konzentrierten Schwefelsäure gelöst bleibt. Erwärmen der Lösung ist zu vermeiden, da schon bei 50° eine Kohlenoxydentwicklung einsetzt, bedingt durch die oxydative Wirkung der Schwefelsäure auf die Cellulose, wobei sie zu Schwefeldioxyd reduziert wird¹⁾.

0.3120 g ergaben 27.78 cem CO (reduz.), auf 1 g berechnet 89.20 cem CO, entsprechend 18.31 % gebundener Ameisensäure.

2. Einwirkung des gemischten Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrids auf Hydrocellulose.

Das nach Béhal²⁾ dargestellte Ameisensäure-Essigsäureanhydrid vormag nach Zufügung eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure Hydrocellulose nach zweiwöchentlichem Stehen fast vollständig in Lösung zu bringen. Man erhält eine hellbraune, dickflüssige Masse, die, vom Ungelösten über Glaswolle filtriert und in Wasser eingegossen, das Reaktionsprodukt in Form gelbbraun gefärbter Flocken ergibt. Sie lassen sich ziemlich gut filtrieren und auswaschen, und stellen Formylverbindungen einer jedenfalls stark abgebauten Cellulose vor.

Mit Alkali verseift, vom Ungelösten abgetrennt, ergibt das Filtrat beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel, während auch hier die Kontrollprobe, mit dem wäßrigen Auszug allein vorgenommen, keine Spiegelbildung erkennen ließ.

Hrn. Professor Dr. G. Lunge danken wir für das unseren Untersuchungen entgegengebrachte Interesse.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums. Februar 1907.

¹⁾ 0.5 g Hydrocellulose wurden im gleichen Apparate in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 50° erwärmt. Es wurden 50 cem Kohlenoxyd erhalten, und beim Öffnen des Reaktionsgefäßes war starker Geruch nach schwefeliger Säure wahrnehmbar.

²⁾ C. r. 128, 1460.