

109. R. Wolfenstein und E. Oeser: Über Cellulose-xanthogenate. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 30. Januar 1923.)

Die Cellulose-xanthogenate bilden sich allgemein aus Alkali-cellulose und Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung:



wobei X den Cellulose-Rest $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5]$ bedeutet. Das Cellulose-Molekül reagiert also hierbei — auch bei einem beliebigen Überschuß an Alkali — nur mit zwei freien Hydroxylgruppen. Das ist bei der größeren Anzahl der tatsächlich in der Cellulose vorhandenen Hydroxylgruppen auffallend, und man muß zum Verständnis dieses Reaktionsverlaufes wohl annehmen, daß durch die Einwirkung des Alkalis bei der Herstellung der Natron-cellulose freie Hydroxylgruppen ätherartig geschlossen werden.

Diese Annahme bietet viel Wahrscheinlichkeit, wenn man die Verhältnisse, wie sie bei den Acetyl-cellulosen vorliegen, mit heranzieht. Hier sind drei reaktionsfähige Hydroxylgruppen an der Bildung der Cellulose-acetate beteiligt, während man auch hier den Eintritt einer größeren Zahl von Acetylgruppen nach der Konstitution der Cellulose voraussetzen sollte. Auch dabei dürfte durch die Einwirkung des Acetylierungsmittels der Verschuß von ursprünglich freien Hydroxylgruppen stattgefunden haben.

Jedenfalls sind in den Acetyl-cellulosen drei substituierte Hydroxylgruppen vorhanden, während in den Cellulose-xanthogenaten nur zwei in Erscheinung treten. Es sollte daher Aussicht vorhanden sein, bei Benutzung von Cellulose-acetaten als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Xanthogenaten in das Cellulose-Molekül eine größere Zahl von Xanthogenatgruppen, wie bisher bekannt, einzuführen.

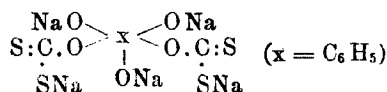
In der Tat ergab ein Vorversuch, daß aus Acetyl-cellulose durch die Einwirkung des Alkalis — wie es bei der Xanthogenat-Darstellung verwandt wird — die Acetylgruppen abgespalten werden, was sich dadurch nachweisen läßt, daß beim Ausfällen der Natron-cellulose mit Alkohol das gebildete essigsäure Natrium in dem alkoholischen Filtrat enthalten ist.

Die Darstellung des neuen Xanthogenates geschah aus einer Acetyl-cellulose (10 g), die mit reiner Natronlauge (80 ccm, spez. Gew. 1.2) und Schwefelkohlenstoff (12 ccm) 3 Tage gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Hierbei bildete sich eine sirupartige, dunkelbraune Flüssigkeit eines Cellulose-xanthogenates, welche nach ca. 10 Tagen bei Zimmertemperatur koagulierte. Zur Fällung des entstandenen

Xanthogenates wurde diese Flüssigkeit in 95-proz. Alkohol gegossen, wodurch sich das Xanthogenat als dunkelbräuner, gummiartiger Niederschlag isolieren ließ. Nach 3-maligem Auswaschen mit Alkohol und darauf folgendem Waschen mit Äther wurde der Niederschlag im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht.

An Cellulose-acetaten wurden verschiedene aceton-lösliche Acetyl-cellulosen verwandt, die teils im Laboratorium hergestellt, teils technische Produkte waren. Alle diese Acetyl-cellulosen verhielten sich bei der vorliegenden Reaktion gleichartig. Indes waren die aus Acetyl-cellulose gewonnenen Xanthogenate durch ihr Äußeres, ihr Verhalten bei der Alkohol-Fällung und durch die Analyse von den Xanthogenaten aus gewöhnlicher Alkali-cellulose ungemein verschieden. Während für die gewöhnlichen Xanthogenate sich z. B. ein Cellulose-Gehalt von 45.4% ergibt, zeigte sich hier ein solcher von nur ca. 15% Cellulose.

Das weist ohne weiteres darauf hin, daß in den vorliegenden Xanthogenaten eine viel größere Zahl von Xanthogenatgruppen vorhanden sein muß als in dem bisher bekannten Cellulose-xanthogenat, und zwar decken sich die gefundenen Zahlen am besten mit einem Cellulose-xanthogenat, welches aus einer Cellulose mit fünf aktiven Hydroxylgruppen entsteht. Tatsächlich war auch bei der Herstellung obiger Xanthogenate die angewandte Menge Natronlauge zur Freilegung von 5 OH-Gruppen berechnet:



	Berechneter Wert für Xanthogenat aus Alkali-cellulose $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Na}_2\text{S}_2$ %	Berechneter Wert für Xanthogenat aus Acetyl-cellulose $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}_2\text{S}_4$ %	Gefundener Wert	
			I. Xanthogenat aus techn. Acetyl-cellulose %	II. Xanthogenat aus i. Laborat. dargest. Acetyl-cellulose %
Cellulose	45.4	18.2	15.6	15.4
Schwefel	22.7	30.2	26.9	28.9
Natrium	16.3	27.1	24.7	29.0

I. 0.6360 g Xanthogenat: 0.0992 g Cellulose. — 0.4529 g Xanthogenat: 0.8860 g Ba SO_4 . — 0.2513 g Xanthogenat: 0.1916 g Na_2SO_4 .

II. 0.1327 g Xanthogenat: 0.0204 g Cellulose. — 0.1165 g Xanthogenat: 0.2450 g Ba SO_4 . — 0.0842 g Xanthogenat: 0.0755 g Na_2SO_4 .

Die vorliegenden Analysen wurden so ausgeführt, daß zur Bestimmung der Cellulose das Xanthogenat mit Salzsäure ausgefällt wurde und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs im Gooch-Tiegel bei 90° getrocknet. Der Schwefel wurde nach Carius im Schiefrohr bei 250–300° bestimmt, das Natrium durch Verrauchen des Xanthogenates mit Schwefelsäure als Natriumsulfat.

Bei Beurteilung der Genauigkeit zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist in Rücksicht zu ziehen, daß die direkt ausgefallenen Niederschläge analysiert werden müssen, da man keine Methode hat, um derartige Verbindungen besonders zu reinigen.

Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden sich die hier erhaltenen Xanthogenate schon durch ihr Aussehen von den Xanthogenaten aus Alkali-

cellulose. Während das Natriumsalz eines Xanthogenates aus Alkali-cellulose durch Alkohol lederartig und hellgelb ausfällt, kennzeichnet sich die Fällung des Xanthogenates aus Acetyl-cellulose als eine dunkelbraune gummiartige Masse. Aber nicht allein das Aussehen, sondern auch das Verhalten der aus Alkali-cellulose und Acetyl-cellulose erhaltenen Xanthogenate ist verschieden. Das äußert sich schon beim Lagern der ausgefällten Natriumsalze an feuchter Luft, wobei die aus Acetyl-cellulose dargestellten stärker Schwefelwasserstoff abspalten als die Natriumsalze der gewöhnlichen Xanthogenate. Auch die aus den Xanthogenaten der Acetyl-cellulose herstellbaren Schwermetallsalze, wie z. B. Blei- und Kupfersalze, zersetzen sich leichter zu den Metallsulfiden als die entsprechenden Salze aus den Xanthogenaten, der Alkali-cellulosen.

Die obige Mitteilung bildet nur den Auszug aus einer ausführlichen Untersuchung, die noch fortgesetzt wird, so daß wir uns dieses Gebiet vorbehalten.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.

110. N. Zelinsky: Weitere Versuche über die katalytische Dehydrogenisation von hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus d. Organ.-Chem. Laborat. an d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

Das experimentelle Material dieser Mitteilung gewann ich bereits vor Jahren als Resultat einer Untersuchung¹⁾ über den Dehydrogenisationsprozeß bei den Kohlenwasserstoffen der Cyclo-hexan-Reihe. Es wurde das Verhalten der isomeren Hexahydro-xylene und des Menthans gegen Platin- und Palladiumschwarz bei höherer Temperatur untersucht.

o-Dimethyl-cyclohexan wurde durch Reduktion eines älteren Präparats von *o*-Xylol (Kahlbaum) im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Platinschwarz erhalten: Sdp. 124.5° (korr.), $n_D^{22} = 1.4266$.

5 ccm *o*-Dimethyl-cyclohexan wurden langsam durch die Röhren mit Platinschwarz geleitet, und zwar bei 300—310°. Die theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge sollte 2400 ccm betragen. Beim ersten Durchleiten durch die Platinschwarz-Röhren wurden im Laufe von 80 Min. 1500 ccm Wasserstoff abgespalten; beim zweiten Durchleiten 400 ccm und beim dritten wiederum 400 ccm, insgesamt also 2300 ccm. Das dehydrogenisierte *o*-Dimethyl-cyclohexan zeigte ein Brechungsvermögen $n_D^{22} = 1.4962$, während das als Ausgangsmaterial benutzte *o*-Xylol $n_D^{22} = 1.5034$ hatte. Die Dehydrogenisation erwies sich somit als nahezu vollständig.

m-Dimethyl-cyclohexan vom Sdp. 121—121.5° (korr.) und $n_D^{22} = 1.4239$ wurde durch Hydrogenisation von *m*-Xylol über Palladiumschwarz erhalten. 7.7 ccm des Kohlenwasserstoffs wurden über Platinschwarz bei 310° geleitet, wobei ca. 3750 ccm Wasserstoff zu erwarten waren.

¹⁾ B. 44, 3121 [1911]. 45, 3677 [1912].