

**275. Emil Heuser und Fritz Schneider:
Über Kohlensäure-ester der Cellulose.**

[Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 11. Juli 1924.)

Fassen wir die Cellulose als einen aliphatischen Alkohol auf, so sollte es möglich sein, wie jenen auch diese in Kohlensäure-ester überzuführen. Ein solcher Ester sollte also entstehen, wenn man z. B. Chlor-ameisensäure-ester auf Cellulose — zweckmäßig in Form ihrer Alkaliverbindung — einwirken läßt. Über die Anzahl der in die Cellulose eingeführten Kohlensäureester-Reste ($\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot$) kann man sich, wie bei den entsprechenden Estern der einfachen aliphatischen Alkohole, dadurch unterrichten, daß man sie der Verseifung unterwirft, oder daß man den Methoxyl-Gehalt bestimmt. Die Verseifung würde unter Rückbildung von Cellulose Methylalkohol und Kohlensäure entstehen lassen, und diese wäre gewichts- oder maßanalytisch zu bestimmen. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erfaßt nur die Methoxyl-Gruppe, außer Methyljodid entsteht auch hier wieder Kohlendioxyd.

Als Ausgangsmaterial ist die von Knoevenagel und Busch¹⁾ aus Viscose-cellulose gewonnene Hydro-cellulose sehr geeignet. Diese ist überdies in verd. (8-proz.) Natronlauge löslich, in solcher Lösung angewandt also besonders reaktionsfähig, außerdem bildet sie leicht, wie Heuser und Eisenring²⁾ gezeigt haben, eine Alkaliverbindung. Läßt man nun nach Art der Schotten-Baumanschen Benzoylierungs-Methode das Veresterungsmittel unter Kühlung und im Überschuß auf die in Natronlauge gelöste Hydro-cellulose einwirken, so erhält man in der Tat die gesuchten Ester. Die Kohlensäure-Werte kommen einem zweifachen Kohlensäure-ester der Cellulose sehr nahe. Wir fanden 30.35—31.20% CO_2 , während sich für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3)_2$ 31.60% berechnen. Allerdings haben wir auch niedrigere Werte erhalten, solche von 28—26%, woraus wir indessen nur schließen können, daß der Ester leicht zersetzlich ist, und daß sich diese Instabilität schon während des Darstellungsprozesses zeigt, derart, daß höhere Stufen des Esters durch Wasser und Lauge zum Teil wieder verseift werden. Die Ausbeute betrug etwa 20% der angewandten Hydro-cellulose.

Was die Charakterisierung der Produkte durch Methoxyl-Abspaltung anbelangt, so entspricht einem Di-kohlensäureester bei einem Kohlendioxyd-Wert von 31.60% ein Methyl-Wert (CH_3) von 10.79%. Bleibt der Kohlendioxyd-Wert infolge Rückverseifung oder anderer Ursachen unter dem theoretischen Wert, so muß dies auch mit dem Methyl-Wert der Fall sein, und das richtige Zusammenstimmen beider Zahlen ist ein Kriterium für die Richtigkeit der einen oder der anderen Werte. So mußte das von uns dargestellte Produkt mit nur 27.05% CO_2 einen Methyl-Wert (CH_3) von 9.20%, das mit 26.75% CO_2 einen solchen von 9.14% ergeben. In der Tat erhielten wir 9.20% im ersten und 9.05% im zweiten Falle. Damit glauben wir unsere Produkte als Kohlensäure-ester der Cellulose genügend charakterisiert zu haben.

¹⁾ Knoevenagel und Busch, „Cellulose-Chemie“ **3**, 42 [1922].

²⁾ Heuser und Eisenring, ebendort **4**, 13 u. 25 [1923].

Die so gewonnenen Ester stellen eine weiße, amorphe, meist körnige Masse dar, die, da wir von strukturloser Cellulose ausgingen, keine Faserstruktur aufweisen; sie sind unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, völlig löslich dagegen (zur klaren Lösung) in Pyridin; daraus mit Wasser wieder fällbar, und zwar in gut filtrierbarer körniger Form, wenn die Pyridin-Lösung an Ester genügend konzentriert ist. Anderenfalls erhält man nur eine kolloide Lösung, aus der sich die kolloidgelöste Substanz aber durch Reiben der Gefäßwand (mit einem Glasstab) oftmals in die feste Form überführen läßt. In Chloroform löst sich der Ester ebenfalls, indessen mit einer schwachen Trübung. Äther fällt die Substanz aus der Chloroform-Lösung wieder aus. Auch in Eisessig löst sich der Ester nur mit einer Trübung auf, läßt sich aber aus dieser Lösung wiederum mit Wasser körnig ausfällen. Läßt man das Lösungsmittel verdunsten, so bleibt der Ester in Form eines durchsichtigen, bei Verwendung von Pyridin und Eisessig, farblosen Films zurück.

Schon durch Wasser wird der Ester angegriffen; allerdings bleibt die Zersetzung mit kaltem Wasser innerhalb geringer Grenzen: 5-stdg. Schütteln des Esters mit kaltem Wasser bewirkte eine Abnahme des Kohlensäurewertes um 0.8%. Wesentlich stärker wirkte kochendes Wasser: es gelingt allmählich, sämtliche Kohlensäure abzuspalten.

Diese leichte Verseifung des Esters tritt naturgemäß noch leichter in Gegenwart von Natronlauge ein: Bei 60–70° verseift 10-proz. Natronlauge den Ester innerhalb 15–30 Min. Im übrigen kann man die Verseifungsreaktion schon äußerlich sehr gut verfolgen auf Grund der Tatsache, daß der Ester in Natronlauge unlöslich, die Hydro-cellulose aber darin löslich ist: In dem Maße, wie die Verseifung fortschreitet, löst sich also die jeweils regenerierte Hydro-cellulose in der zur Verseifung verwendeten (10-proz.) Natronlauge auf. Die Verseifung ist beendet, wenn alle Substanz gelöst ist. Aus dieser Lösung läßt sich die Hydro-cellulose mittels Säuren oder mittels Alkohols in unveränderter Form wieder ausfällen.

Zur Darstellung der Ester verfährt man in der Weise, daß man zu der eiskühlten Lösung der Hydro-cellulose in 8-proz. Natronlauge aus einem Tropfrichter das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch auf die Hydroxyle berechneten Menge Chlor-ameisensäure-ester zutropfen läßt, während man die Lösung durch einen Rührer in starke Bewegung versetzt. Um eine zu starke und schnelle Temperatursteigerung zu vermeiden, läßt man — abgesehen von der Eiskühlung — den Chlor-ameisensäure-ester möglichst langsam zutropfen (10 g in 1 Stde.). Hat man alles zugegeben, so rührt man noch so lange weiter, bis der Geruch nach Chlor-ameisensäure-ester nicht mehr wahrzunehmen ist. Der Ester fällt als weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung verdünnt man nun mit Wasser, um die Natronlauge möglichst unwirksam zu machen und filtriert durch ein Sieb (Milchsieb), wobei ein schleimiger Anteil entfernt wird, während das gewünschte körnige Produkt auf dem Siebe verbleibt. Dieses wird mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kein Alkali und kein Chlor mehr anzeigt und dann im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das Abnutschen (an Stelle des Absiebens) sollte man vermeiden, da wegen des dann nur langsam vorsichgehenden Filtrierens der Ester zu lange mit Natronlauge in Berührung ist und teilweise verseift wird. Man kann die Reaktionsmischung auch in der Weise aufarbeiten, daß man sie vor oder nach der Verdünnung mit Wasser mit Chloroform extrahiert. Hierin löst sich der Ester und kann aus diesem wieder ausgefällt werden.

In der Tabelle sind die unter Variation der Bedingungen gefundenen Werte zusammengestellt.

Abgesehen von den bereits oben diskutierten Ergebnissen, ersieht man aus der Tabelle, daß weder die Veränderung der Konzentration der Natron-

lauge, noch auch deren Menge, noch die Änderung des Verhältnisses von Chlor-ameisensäure-ester zur Hydro-cellulose wesentlich andere Ergebnisse hervorbringen, jedenfalls keine besseren, als sie die Versuche 1 und 2 zeigen.

Nr.	Angew. Menge Hydro- cellulose g	Konzentrat. und Menge der Lauge		Chlor- ameisen- säure-ester g	Ausbeute %	CO ₂ %	Methyl (CH ₃) %
		%	ccm Lauge				
1	7.00	8	100	18.00	—	30.35	—
2	7.00	8	100	25.00	18.80	31.20	—
3	14.00	8	200	35.00	16.90	27.05	9.20
4	7.00	8	100	20.00	18.80	26.75	9.05
5	7.00	15	100	20.00	19.80	26.15	—
6	7.00	20	100	25.00	18.80	26.65	—
7	7.00	25	150	25.00	11.30	28.15	—
8	7.00	20	100	25.00	17.90	26.45	—

Beschreibung der Versuche.

Verseifung der Ester.

Um die erforderlichen Unterlagen für die Analyse der Cellulose-ester zu gewinnen, erprobten wir die Methoden zunächst an einfacheren Verbindungen, und zwar am Kohlensäure-diäthylester, Äthyl-isobutyl-carbonat und Chlor-ameisensäure-äthylester. Zur Verseifung dieser Ester und Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure verfahren wir im allgemeinen nach E. Fischers Vorschrift³⁾, indem wir die Verseifung mit 10-proz. kohlensäure-freier Natronlauge durchführten. Die gewichtsanalytische Bestimmung aber ersetzten wir durch eine gasvolumetrische nach Lunge und Rittner⁴⁾, welche schneller und bequemer durchzuführen ist.

Wir verfahren wie folgt: Ein Reagensglas, welches zur Aufnahme des zu untersuchenden Esters diente, war mit einem Zuleitungsrohr für den Wasserstoff und einem Kühler versehen; an diesen schloß sich ein Tropfenzähler, der mit Wasser gefüllt war und von außen mit Wasser gekühlt werden konnte.

0.14—0.25 g der zu untersuchenden, im Kugelhörchen genau abgewogenen Esters versetzten wir mit 10 ccm kohlensäure-freier Natronlauge und erwärmten nun auf 40—50°, während wir Wasserstoff in langsamem Strome durchleiteten. Nach Beendigung der Verseifung wurde die die abgespaltene Kohlensäure enthaltende Natronlauge in die Lunge-Rittners Apparatur überführt.

Wir fanden folgende Werte:

	Gef. CO ₂	Ber. CO ₂
Diäthyl-carbonat	36.50	37.20
Äthyl-isobutyl-carbonat	29.35	30.10
Chlor-ameisensäure-äthylester	39.80	40.80

In derselben Weise wurden auch die Verseifungen und die Bestimmung der Kohlensäure bei den Cellulose-estern ausgeführt:

³⁾ E. Fischer, B. 45, 927 [1912].

⁴⁾ Lunge-Berl, Taschenbuch für die Soda-Industrie, S. 217.

Angewandt g	gef. % CO ₂	Mittel	Angewandt g	gef. % CO ₂	Mittel
0.1739	30.10	30.35	0.1677	26.4	26.15
	30.60		0.1811	25.9	
0.1328	31.4	31.20	0.1649	26.8	26.65
0.0853	31.0		0.1581	26.5	
0.1935	27.15	27.05	0.1555	27.9	28.15
0.1834	26.9		0.1926	28.4	
0.1443	26.9	26.75	0.1329	26.7	26.45
0.1752	26.6		0.1652	26.2	

Die Methoxyl-Bestimmung geschah in üblicher Weise nach Zeisel und Stritar:

- a) Bestimmung des Esters aus Versuch Nr. 3: 0.1912 g Ester ergaben 0.2817 g AgJ = 9.4 % CH₃. — 0.1590 g Ester ergaben 0.2233 g AgJ = 8.99 % CH₃. — Mittel = 9.20 % CH₃.
 — b) Bestimmung des Esters aus Versuch Nr. 4: 0.1744 g Ester ergaben 0.2471 g AgJ = 9.05 % CH₃.

276. Fritz Stather: Über das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 4. Juli 1924.)

Bei der Untersuchung von nur teilweise acylierten Glyceriden gibt häufig die erschöpfende Acylierung nach dem schonenden Pyridin- oder Chinolin-Verfahren wertvolle strukturelle Aufschlüsse. Man hat allerdings nicht versäumt, darauf hinzuweisen, daß bei solchen Acylierungen die Möglichkeit struktureller Verschiebungen prinzipiell nicht ausgeschlossen ist¹⁾. Derartige theoretische Bedenken schienen bestätigt und sogar noch übertroffen zu werden durch einen Befund, den K. H. Bauer²⁾ im Juni-Heft dieser „Berichte“ mitgeteilt hat. Er glaubte beim Versuch, in das α -Monobenzoyl-glycerin nach dem Chinolin-Verfahren 2 Mol. *m*-Nitro-benzoesäure mit Hilfe ihres Chlorids einzuführen, an Stelle des gesuchten α -Benzoyl- α' , β -di-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerins das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin erhalten zu haben. Sein Produkt schmolz bei 161° und war identisch mit einem Stoff, den derselbe Forscher aus Glycerin und *m*-Nitro-benzoylchlorid mit wäßriger Lauge erhielt. So kam Bauer zu der Überzeugung, daß bei der Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf das α -Benzoyl-glycerin gleichzeitig mit der Veresterung der beiden Hydroxyle des Monoglycerids ein Austausch der Benzoyl-Gruppe durch die *m*-Nitro-benzoyl-Gruppe stattfindet. Wegen der Wichtigkeit eines solchen Befundes habe ich ihn auf Veranlassung von Hrn. Prof. M. Bergmann nachgeprüft und das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin nach dem Chinolin-Verfahren hergestellt.

1.2 g Glycerin wurden mit 5.0 g Chinolin (3 Mol.) und 2 ccm Chloroform versetzt, und unter möglichst sorgfältigem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit in mehreren Portionen 7.2 g (3 Mol.) frisch bereitetes *m*-Nitro-benzoylchlorid zugefügt. Auch alle anderen Reagenzien waren sorgfältig von Wasser befreit und frisch destilliert. Beim Schütteln in verschlossenem Gefäß trat bald unter Selbsterwärmung Lösung zu einer klaren, dicken Flüssigkeit ein, die noch 6 Stdn. bei 40° aufbewahrt, dann in Chloroform gelöst und mit verd. Schwefelsäure und Wasser sorgfältig gewaschen wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms unter vermindertem Druck wurde mit 25 ccm Äther versetzt,

¹⁾ vergl. M. Bergmann, B. 54, 947 [1921]; H. 137, 34 [1924].

²⁾ B. 57, 897 [1924].