

Hydrierung von *ar.*-Nitro- zu *ar.*-Amino-hydrinden: Aus den isolierten Nitroverbindungen wurden die Aminoderivate wiederum durch Hydrieren mit Nickel im Rühr-Autoklaven gewonnen. 1430 g *ar.*- β -Nitrohydrinden mit ca. 50 g Katalysator nahmen bei 125–135° und 40–60 Atm. Druck in $3\frac{1}{4}$ Stdn. 600 l Wasserstoff auf (entsprechend der theoretischen Menge). Das Amin wurde dem Autoklaven als weißer Krystallkuchen entnommen. Fast genau so schnell ging die Hydrierung von *ar.*- α -Nitro- zu *ar.*- α -Amino-hydrinden vonstatten. Aus letzterem wurde mit Essigsäureanhydrid die Acetyl- und mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung dargestellt.

ar.- α -Oxy-hydrinden, durch Diazotieren und Verkochen von *ar.*- α -Amino-hydrinden: Zu 100 g Amino-hydrinden in 3 l Wasser und 44 ccm Schwefelsäure (das Sulfat ist größtenteils krystallin ausgefallen) läßt man unter Kühlung und gutem Rühren eine Lösung von 60–65 g Natriumnitrit zutropfen, bis eine Probe Jodkalium-Stärke-Papier bläut. Die Lösung wird dann $\frac{3}{4}$ Stdn. auf ca. 50° gehalten, nach dem Abkühlen das Phenol in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergab 61 g *ar.*- α -Oxy-hydrinden, Sdp.₁₂ 120°; Schmp. 47–51° (aus Petroläther).

3.179 mg Subst.: 10.950 mg CO₂, 2.520 mg H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.6, H 7.4. Gef. C 80.35, H 7.58.

221. Kurt Hess und Noah Ljubitsch: Über die Acetylierung von Cellulose mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid.

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

(Eingegangen am 19. Mai 1928.)

Bis jetzt sind für die Acetylierung der Cellulose nur Verfahren bekannt geworden, bei denen von der Gegenwart von solchen Katalysatoren Gebrauch gemacht wird, die selbst unter Umständen eine energische Wirkung (hydrolytischer Art) auf die Cellulose ausüben können. In den zahlreichen Vorschriften für die Acetylierung der Cellulose sind als Katalysatoren Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure usw., saure Salze, sowie durch Hydrolyse sauer reagierende Salze (schwache Base mit starken Säuren) angegeben. Auch Chlorzink bei Gegenwart von Essigsäure, das für die Acetylierung der Cellulose oft verwendet worden ist, muß nach einer Untersuchung von H. Meerwein¹⁾ über die stark saure Natur komplexer Säuren aus Neutralsalzen und schwachen Säuren als stark saures Reagens betrachtet werden, was übrigens auch mit der bekannten Tatsache in Übereinstimmung steht, daß man mit diesem Reagens bequem eine Hydrolyse der Cellulose durchführen kann. Man ist daher zu der Auffassung gekommen²⁾, daß die Acetylierung der Cellulose ohne einhergehende hydrolysierende Wirkung nicht möglich sei.

Wir haben einen Weg gefunden, um Cellulose unter Bedingungen zu acetylieren, bei denen der hydrolytische Einfluß auf ein Minimum beschränkt ist bzw. überhaupt vollkommen fortfällt.

¹⁾ H. Meerwein, A. **453**, 16 [1927], **455**, 250 [1927].

²⁾ H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 67, 89 [1919].

Die wie üblich gereinigte Cellulose-Faser wird zunächst, je nachdem ob es eine Natur- oder Kunstfaser ist, in etwa 4-n. bzw. 2-n. Natronlauge bei Raum-Temperatur 1 Stde. bzw. 30 Min. lang eingelegt, wobei entsprechende Quellung³⁾ und Entfernung von Fremdstoffen⁴⁾ erfolgt. Das Fasermaterial wird dann bis zum vollständigen Verschwinden der alkalischen Reaktion der Faser mit Wasser gewaschen und das Wasser durch Pyridin verdrängt (genügend langes Einlegen in überschüssiges trocknes Pyridin und Erneuern des Verdrängungsmittels). Die so vorbehandelte Faser wird vom Pyridin möglichst weitgehend abgepreßt und mit einem Gemisch von 10 Tln. Essigsäure-anhydrid und 16 Tln. Pyridin versetzt. Zur möglichst gleichmäßigen Verteilung des Acetylierungsgemisches in der Faser wird der Ansatz 24 Stdn. bei Raum-Temperatur auf der Maschine geschüttelt und dann zur Reaktion in ein Bad von 40–45⁰ eingestellt.

Tabelle 1.

Cellulose-Präparat	Vorbehandlung mit Natronlauge bei 18–20 ⁰	Essigsäure-Gehalt ⁵⁾ nach Tagen in %										
		Tage 5		14	20	27	30	34	43	49	52	56
		bei 40–45 ⁰	40–45 ⁰	55 ^{0 6)}	55 ⁰	55 ⁰	55 ⁰	55 ⁰	55 ⁰	70 ⁰	70 ⁰	70 ⁰
Viscose-Seide	2-n., 30'	52.56	58.87	—	—	62.77	—	—	—	—	—	—
Kupfer-Seide	2-n., 30'	—	57.24	—	—	—	61.61	—	—	—	—	—
Linters	4-n., 1 ^h	40.76	46.20	—	—	—	53.17	54.52	54.62	—	—	54.04
„	4.5-n., 3 ^h	—	—	53.66	55.42	58.51 ⁷⁾	59.50 ⁷⁾	61.5	—	—	—	—
Zellstoff	4-n., 1 ^h	—	48.90	—	—	—	55.04	57.10	—	—	61.13	—

Wir haben die Temperatur im Verlauf der Reaktion allmählich bis auf 70⁰ gesteigert (vgl. Tabelle 1), halten es aber für möglich, daß zur Vollendung der Reaktion diese Temperatur-Steigerung grundsätzlich nicht nötig ist. Die Geschwindigkeit der Acetylierung ist je nach dem Cellulose-Präparat verschieden. Viscose-Seide, und ähnlich auch Kupfer-Seide, haben bereits nach 5 Tagen etwa 52.5% Essigsäure aufgenommen; die Acetylierung ist nach 30 bzw. 34 Tagen vollständig oder nahezu vollständig beendet. (62.7% Essigsäure, während sich 62.5% für Triacetyl-cellulose berechnen.) Das untersuchte Baumwollpräparat (Linters) hatte nach 5 Tagen etwa 40% Essigsäure aufgenommen, die sich nach insgesamt 43 Tagen auf 54.5% steigerten, während bei einem andern Versuch nach 43 Tagen fast der theoretische Wert für Triacetat erreicht war. Zellstoff war bei etwa gleicher anfänglicher Reaktionsgeschwindigkeit nach 52 Tagen nahezu vollständig acetyliert (61.1%).

Die Reaktionsansätze waren nach Beendigung der Reaktion gelblich verfärbt, die Faserstruktur war in allen Fällen vollständig erhalten. Die Fasern sind nach dem Auswaschen in Farbe und sonstigem Aussehen nicht

³⁾ vgl. J. R. Katz in Hess, Chemie der Cellulose, Akad. Verlag, G. m. b. H., Leipzig 1928, S. 737ff.

⁴⁾ K. Hess, E. Messmer und N. Ljubitsch, A. **444**, 295ff. [1925].

⁵⁾ Alle Acetyl-Bestimmungen wurden nach der Vorschrift von Hess und Weltzien, A. **435**, 64ff. [1923], **443**, 110 [1925], ausgeführt.

⁶⁾ Die höhere Temperatur gilt jeweils vom Tage der vorangehenden Kolumne ab.

⁷⁾ bei 70⁰.

von dem Ausgangsmaterial zu unterscheiden. Die Präparate mit dem auf Triacetyl-cellulose stimmenden Gehalt an Essigsäure⁶⁾ erwiesen sich gegenüber allen bisher beschriebenen Triacetyl-cellulosen als vollkommen oder nahezu vollkommen unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die Präparate quellen begrenzt in Tetrachlor-äthan, ferner in Chloroform und Pyridin.

Bei Beurteilung dieses Verhaltens gegen organische Lösungsmittel, das in einem auffallenden Gegensatz zu dem der bis jetzt beschriebenen Triacetyl-cellulosen steht, ist zu berücksichtigen, daß die Lösungen der bekannten Triacetyl-cellulosen micellarer Natur sind und nicht so beurteilt werden können, wie echte Lösungen, die durch ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung definiert sind. Die micellaren Lösungen der Triacetyl-cellulosen sind als Endzustände oder nahezu als Endzustände von Übergängen begrenzter zu unbegrenzter Quellung zu betrachten, die unbekanntes Gesetzen folgen. Ein in dieser Hinsicht verschiedenartiges Verhalten muß durchaus nicht auf chemische Verschiedenheit zurückgeführt werden. Nachdem wir bereits gut definierte Acetyl-cellulosen kennen, die sich in ihren Lösungszuständen durch die Viscosität wesentlich unterscheiden, in ihren chemischen Eigenschaften und optischen Konstanten aber praktisch nahezu vollkommen übereinstimmen, liegt es nahe, auch die hier neu aufgefundene Form der Triacetyl-cellulose nicht als chemisch grundsätzlich verschieden von den früher beschriebenen Formen (Triacetyl-cellulose von Ost⁷⁾, Triacetyl-cellulose A von Hess und Weltzien⁸⁾, sowie die faserigen, aber leicht löslichen, nach dem Deutsch. Reichs-Pat. 184201 der Bad. Anilin- und Sodafabrik⁹⁾ mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Benzol dargestellten Acetate) anzunehmen. Wir neigen zu der Auffassung, daß die Ursache für die „Unlöslichkeit“ der unlöslichen Acetyl-cellulose in dem der natürlichen Cellulose-Faser gegenüber vollständig erhaltenen micellaren Aufbau zu suchen ist, und sich wahrscheinlich so durch ein festes micellares Gefüge des neuen Faser-Acetats gegenüber den bekannten löslichen Acetaten zwanglos erklären lassen dürfte. Wahrscheinlich ist die fast völlig fehlende Dispergierbarkeit in organischen Solvenzien im besonderen auch noch darauf zurückzuführen, daß bei der Reaktion Acetolysen-Produkte überhaupt nicht gebildet werden. Aus zahlreichen Beobachtungen der Chemie der Cellulose und ihr verwandter Stoffe geht hervor, daß auffallend geringe Mengen von Fremdsubstanzen, wenn sie nur gleichmäßig verteilt sind, die Dispergierbarkeit weitgehend beeinflussen können¹⁰⁾.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

⁶⁾ Übrigens waren auch die minderacetylierten Präparate völlig unlöslich.

⁷⁾ H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 68 [1919].

⁸⁾ K. Hess und W. Weltzien, A. **435**, 62ff. [1923]; K. Hess und G. Schultze, A. **455**, 97 [1927].

⁹⁾ vergl. die Vorschrift bei Hess und Schultze, A. **455**, 94 [1927].

¹⁰⁾ z. B. **455**, 98, 185 [1927].