

### 309. Erich Gebauer-Fülneegg, William H. Stevens und Otto Dingler: Schwefelsäure-ester aus Cellulose. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Princeton (N. J., U. S. A.) u. d. Laborat. für Chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Die ausgedehnten Arbeiten über Versuche zur Darstellung von Schwefelsäure-estern der Cellulose waren bis vor kurzem von geringem Erfolg begleitet, da die für die Reaktion angewendete Schwefelsäure zu mehr oder minder weitgehendem Abbau des Polysaccharides geführt hatte. Erst in allerletzter Zeit ist es W. Traube und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gelungen, einen Tri-schwefelsäure-ester der Cellulose zu erhalten, der durch Behandlung von wohlgetrockneter Cellulose mit einem schwach mit Schwefelsäure-anhydrid beladenen Luftstrom dargestellt und als ein die Ebene des polarisierten Lichtes nur schwach drehendes Produkt von geringem Reduktionsvermögen beschrieben wurde.

Im Vorliegenden soll kurz über Beobachtungen berichtet werden, die bereits zum Teil längere Zeit zurückliegen<sup>2)</sup> und sich mit der Reaktion zwischen einem aus Chlor-sulfonsäure und überschüssigem Pyridin dargestellten Reagens und Cellulose beschäftigen<sup>3)</sup>.

Diese Reaktion scheint von allgemeinem Interesse zu sein; vor allem dadurch, daß die Veresterung in überschüssigem Pyridin erfolgt, wodurch ein Weg zur Zurückdrängung der in allen Fällen unerwünschten, die Cellulose abbauenden Wirkung der Säure gegeben ist. Das Chlor-sulfonsäure-Pyridin-Gemenge stellt allerdings als Verbindung einer starken Säure mit einer verhältnismäßig schwachen Base noch nicht das bestmögliche Reagens dieser Reihe dar. Versuche über Veresterung von Cellulose unter Variation des Säure-Anteils im überschüssigen Pyridin sind im Gange. Weiter wird geprüft, inwieweit Pyridin durch andere Basen ersetzbar ist.

Wird nun sorgfältig getrocknete Watte oder Filtrierpapier mit einem aus Chlor-sulfonsäure und überschüssigem Pyridin unter Eiskühlung bereiteten Reagens behandelt und dann am Wasserbade erhitzt, so tritt bald Quellung der Cellulose ein: Die Reaktion ist beendet, wenn ein durchaus homogenes, gelatinöses, in der Hitze zähflüssiges Produkt entstanden ist. Von der Cellulose sich ableitende Anteile werden aus der kolloidalen, klaren, wäßrigen Lösung beispielsweise I. durch Ausfällen mit Alkohol (nötigenfalls unter Zusatz von Äther), II. durch Alkohol unter Zusatz von Natriumchlorid, III. durch Lauge mit und ohne Alkohol, IV. durch Salzsäure in Gegenwart von Alkohol abgeschieden. Sämtliche so erhaltenen

<sup>1)</sup> B. 61, 754 [1928].

<sup>2)</sup> Dissertat. von William H. Stevens zur Erlangung des Titels eines Chemical Engineers, Universität Princeton (N. J., U. S. A.), 1927.

<sup>3)</sup> Prof. W. Traube, an den wir uns, unter Mitteilung unseres Verfahrens, um Überlassung einer Probe seines Tri-schwefelsäure-esters zu Vergleichszwecken wandten, hatte die Liebeshwürdigkeit uns darauf aufmerksam zu machen, daß ihm von dritter, uns nicht genannter Seite, ein (offenbar nicht publiziertes) Verfahren zur Überprüfung zur Verfügung gestellt worden war, das ebenfalls auf der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Cellulose bei Gegenwart von Pyridin beruhen soll.

Produkte liefern kolloidale Lösungen, die bei den angewendeten Versuchsbedingungen die Ebene des polarisierten Lichtes nicht drehen, beim Einengen höchst viscose Lösungen und beim Eintrocknen verhältnismäßig klare Filme ergeben. Die Produkte sind im festen Zustande rein weiß, sehr hygroskopisch und zeigen kein Reduktionsvermögen. Ein nach Verfahren I abgeschiedenes Präparat stellt offenbar ein Pyridin-Salz eines Schwefelsäure-esters aus Cellulose dar. Mit Natriumhydroxyd kann unter Abspaltung des Pyridins das entsprechende Natriumsalz gewonnen werden, das mit den nach Weg II und III erhältlichen Körpern identisch ist. Nach IV wird ein Rohprodukt von wechselndem Pyridin-Gehalt gefaßt, das von gummi-artiger Beschaffenheit ist und auch bei Trockenversuchen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal annähernd entwässert werden kann. Beim Trocknen im Vakuum bei 100° wurde oft, offenbar infolge der veraschenden Wirkung der sich abspaltenden Schwefelsäure-Reste, Verkohlung beobachtet. Über die Veränderung dieses Produktes, welche bereits in der Kälte eintritt, soll noch berichtet werden. Die nach I—III erhaltenen Produkte, sowie das auf Weg IV dargestellte — in frisch bereitetem Zustande — geben mit Bariumsalzen einen wasser-unlöslichen Niederschlag<sup>4)</sup>, der auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung geht, um dann bei neuerlicher Zugabe von Bariumsalz wieder zu entstehen. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, und dieser Niederschlag scheint von der Konzentration der Barium-Ionen der wäßrigen, eventuell sauren Lösung abhängig zu sein. Es dürfte sich in diesem Falle nicht um eine fällungsverhindernde Wirkung des Cellulose-schwefelsäure-esters handeln, wie dies Traube bei seinen Produkten beobachtet hat<sup>5)</sup>. Einmal isoliert, zeigt das Bariumsalz keine Tendenz zur Löslichkeit in Wasser oder irgendeinem anderen Lösungsmittel. Selbst kochende Alkalien verändern es nur äußerst schwach. Salzsäure ruft erst nach langem Kochen Zersetzung hervor. Die nach I—III (IV) erhältlichen Produkte geben in Wasser schwer lösliche Niederschläge mit Blei-, Eisen- und Calciumsalzen, sowie eine charakteristische Fällung mit löslichen Benzidin-Salzen; letztere zeigt photochemische Eigenschaften: Die bei Licht hervorgerufene Verfärbung geht im ersten Stadium in der Dunkelheit noch zurück.

Die Analysen der nach I—III dargestellten Produkte weisen auf das Vorliegen eines Tri-schwefelsäure-esters der Cellulose hin. Die Werte stimmen jedoch nicht bei allen Versuchen mit der Theorie überein. Vielmehr hängt es sehr von der Art der Leitung der Reaktion ab, ob man sich den theoretisch erwarteten Zahlen nähert. Dies ist auch der Grund, warum ursprünglich das erhaltene Produkt nicht als ein Tri-schwefelsäure-ester angesprochen, sondern auf Grund der errechneten Verhältnisse C:S:Ba die bei parallelen, gleichgeleiteten Versuchen konstant sind, eine Formulierung versucht wurde.

Es war nun wichtig festzustellen, ob es sich in dem vorliegenden Schwefelsäure-ester 1. noch um ein Derivat der Cellulose handelte, oder 2. ob ein

<sup>4)</sup> Stern, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 80 [1895], fand bei einem Sulfolysen-Versuch der Cellulose, daß bei der Neutralisation mit Bariumcarbonat am Bariumsulfat-Niederschlag organische Substanz haften, welche aus demselben nicht entfernt werden konnte. Es wäre denkbar, daß es sich hierbei ebenfalls um das vorliegende, schwer lösliche Bariumsalz gehandelt hat.

<sup>5)</sup> Auch hierüber soll noch berichtet werden.

weitgehender Abbau erfolgt war, bzw. 3. ob etwa abgebautes Cellulose-Material durch das Reagens neuerlich polymerisiert wurde. Die große Anzahl von Hydrolysen-Versuchen, welche zur Klärung dieser Frage vorgenommen wurden, hatte gezeigt, daß es weder durch Säuren, noch Alkalien möglich ist, die Schwefelsäure-Reste ohne gleichzeitige weitgehende Zerstörung des Cellulose-Anteils abzuspalten. Erst bei Verwendung von methylalkoholischer Salzsäure wurde ein in Wasser unlösliches, schwefel-freies Produkt erhalten, welches in der Hauptmenge offenbar die dem Ester zugrunde liegende Substanz darstellt<sup>6)</sup>. Wir sind damit beschäftigt, dieselbe zu acetylieren, nitrieren und methylieren. Aus den hierbei zum Teil bereits erhaltenen, zum Teil noch zu erwartenden Resultaten wird eine Entscheidung bezüglich der Konstitution des Esters getroffen werden können. Hierüber, sowie über Schlüsse, welche aus den Analysen und Entwässerungskurven der verschiedenen Produkte gezogen werden können, wird ebenfalls noch berichtet werden.

Ob und wie weit der hier aufgefundenene Ester aus Cellulose mit dem von W. Traube und Mitarbeitern beschriebenen verwandt ist, kann vorläufig noch nicht gesagt werden; wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß selbst unter Annahme, daß beide Schwefelsäure-ester tatsächlich Derivate der Cellulose sind, die Verschiedenheiten ihrer Reaktionen durch den prinzipiell anders gearteten Vorgang beim Quellen und Lösen in Säure einerseits und der Einwirkung von überschüssigem alkalischem Medium andererseits erklärt werden könnten, wie dies erst kürzlich Kurt H. Meyer und H. Mark<sup>7)</sup> zusammenfassend festgestellt haben.

### Versuchsteil.

Es sei hier nur die Darstellung des Pyridin-Salzes, sowie des charakteristischen Bariumsalzes beschrieben<sup>8)</sup>: In 27.4 g Pyridin wurden 11.5 g Chlor-sulfonsäure unter Eiskühlung eingetropfelt und 2–3 g Watte hinzugegeben; dann wurde 1½ Stdn. auf dem kochenden Wasserbade unter Feuchtigkeits-Ausschluß erwärmt. Die in 200 ccm Wasser ausgegossene Masse wird durch wiederholtes Umfällen mit Alkohol (und Äther) abgetrennt. Nach dem Trocknen im Vakuum stellt sie weiße, hygroskopische, amorphe Fasern von asbest-artiger Struktur dar. Die wäßrige Lösung ist viscos, zeigt keine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes, keine Reduktion Fehlingscher Lösung und liefert nach dem Eindunsten einen optisch verhältnismäßig klaren Film. Das Salz geht durch Alkalien in das entsprechende Alkalisalz des Cellulose-schwefelsäure-esters über. Durch wasserlösliche Bariumsalze wird das Bariumsalz des Esters gefällt. Dasselbe kann frisch bereitete noch durch Salzsäure in Lösung gebracht werden, um bei neuerlichem Zusatz von weiteren Mengen Bariumsalz wieder auszufallen. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden; er stellt kein „Aussalzen“ dar, da mit anderen Salzen die kein Barium-Ion enthalten, der Niederschlag nicht entsteht. Die Trennung des Niederschlages von der überstehenden Lösung wird vorteilhaft durch Zentrifugieren bewerkstelligt.

<sup>6)</sup> Methylalkoholische Lauge dürfte wohl auch bei dem Traubeschen Ester die SO<sub>3</sub>H-Reste abspalten, wodurch der gesuchte direkte Beweis seiner Konstitution erbracht werden könnte. <sup>7)</sup> B. 61, 610 [1928].

<sup>8)</sup> Diese Versuche sind einer großen Anzahl von Experimenten entnommen.

Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird nach dem Trocknen ein weißes, hygroskopisches Pulver erhalten, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Die hohe Viscosität des Pyridin-Salzes einerseits und die Unlöslichkeit des vorgenannten Produktes andererseits veranlaßten uns zu versuchen, aus demselben faden-artige Gebilde darzustellen. Wird eine Lösung des Pyridin-Salzes zu diesem Zweck aus Spinnbüsen unter Druck in ein Bariumchlorid- oder -nitrat-Bad gepreßt, so entstehen schöne Fäden, die aber recht spröde sind. Zu ähnlichen unlöslichen Produkten kann man auch durch Fällen einer Pyridinsalz-Lösung mit wasserlöslichen Blei-, Eisen- und Calciumsalzen gelangen, ebenso wie z. B. eine wäßrige Benzidin-acetat-Lösung einen schwerlöslichen Niederschlag gibt. Letzterer zeigt übrigens ein interessantes photochemisches Verhalten. In frischem Zustand rein weiß, verändert er im Sonnenlicht allmählich seine Farbe in rosa, hellgrün und schließlich dunkelblau. Im Anfangsstadium ist dieser Vorgang bei längerer Aufbewahrung des Produktes im Dunkeln noch reversibel. Weiter spaltet dieses Salz beim Kochen mit Alkalien (oder Säuren) leicht wieder den Benzidin-Rest ab und gibt dann nach Fällung mit Alkohol wieder das vorerwähnte Alkalisalz des Schwefelsäure-esters.

Es seien an dieser Stelle einige Analysen des Bariumsalzes angeführt, welche zeigen, daß auf ein  $C_6$ -Molekül annähernd 3  $SO_3H$ -Reste entfallen.

0.1875 g Sbst.: 0.8303 g  $CO_2$ , 0.2848 g  $H_2O$ . — 4.950 mg Sbst.: 2.209 mg  $CO_2$ , 0.796 mg  $H_2O$ . — 0.2228 g Sbst.: 0.2376 g  $BaSO_4$ . — 0.1875 g Sbst.: 0.1995 g  $BaSO_4$ . — 5.780 mg Sbst.: 3.378 mg  $BaSO_4$ . — 0.4670 g Sbst.: 0.2709 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_7O_{14}S_3Ba^{1/2}$ . Ber. C 11.90, H 1.17, S 15.89, Ba 34.04.

Gef. C 12.17, 12.08, H 1.80, 1.70, S 14.65, 14.61, Ba 34.39, 34.13.

Aus diesen Analysen errechnet sich das Verhältnis von C:S:Ba = 6:2.78:1.48. Im ersten Reaktionsgang treten also nur schwierig 3  $SO_3H$ -Reste ein. Dies kann jedoch tatsächlich erreicht werden, wenn ein derartiges Produkt neuerlich der Einwirkung des Chlor-sulfonsäure-Pyridin-Reagens ausgesetzt wird. Über die diesbezüglichen Versuche wird noch berichtet werden.

Dem International Education Board sind wir für die Unterstützung eines Teiles dieser Arbeit, sowie für die Möglichkeit einer diesbezüglichen Besprechung mit J. C. Irvine, dem auch hier bestens gedankt sei, zu großem Dank verpflichtet.

### 310. L. Zechmeister und P. Tuzson: Zur Kenntnis des Xanthophylls, I.: Katalytische Hydrierung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Nachdem die Anzahl der Doppelbindungen im Carotin,  $C_{40}H_{56}$ , durch katalytische Hydrierung festgelegt und die Entfärbung während der Wasserstoff-Aufnahme mit Hilfe des Colorimeters verfolgt worden war<sup>1)</sup>, schien es von Interesse, die Versuche auf das zweite Carotinoid des Blattgrüns auszudehnen. Krystallisiertes Xanthophyll,  $C_{40}H_{56}O_2$ , wurde bekanntlich von

<sup>1)</sup> L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, z. T. mit V. Vrabély, B. 61, 566, 1534 [1928].