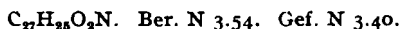


hergestellt und zeigte den Sdp._{760} 255° . Zur Spaltung des Aldehyds in seine optischen Komponenten wurden 42 g [2-Oxy-naphthyl-1]-phenyl-aminomethan in 1340 ccm lauwarmem 95-proz. Alkohol gelöst und 27.7 g des in wenig Alkohol gelösten Aldehyds zugesetzt. Schon nach einigen Stunden begann das Kondensationsprodukt, sich als farbloser, krystallinischer Niederschlag abzuscheiden, der nach Verlauf eines Tages filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurde. So wurden 53 g einer offenbar noch nicht optisch reinen Verbindung erhalten, da die Hälfte der theoretischen Menge nur 33.35 g hätte sein müssen. Nach wiederholtem Extrahieren mit siedendem Alkohol blieb schließlich das Drehungsvermögen des nicht gelösten Anteils konstant. Die Verbindung schmilzt bei 120° , ist wenig (zu nur 5%) löslich in Alkohol, sehr leicht aber in Benzol.



$$[\alpha]_{\text{D}} = +43.1^{\circ} \text{ (in Benzol, } l = 2, c = 2.028).$$

Linksdrehender Aldehyd: Die eben beschriebene Verbindung wurde durch Erhitzen mit einer 10-proz. Oxalsäure-Lösung und Wasserdampf-Destillation hydrolysiert. Der in das Destillat übergegangene Aldehyd wurde mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Äthers rein erhalten.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{H}} = -2.45^{\circ} \text{ (in Chloroform, } l = 1, c = 26.844). [\text{M}]_{\text{D}} = -4.02^{\circ}.$$

Das löslichere Aldehyd-imid-Derivat wurde aus den alkohol. Mutterlaugen des vorigen Versuches erhalten. Es scheidet sich als farblose, krystallinische Substanz aus; Schmp. 120° , leicht löslich in Alkohol und Benzol.

$$[\alpha]_{\text{D}} = +40.3^{\circ} \text{ (in Benzol, } l = 2, c = 2.007).$$

Der rechtsdrehende Aldehyd wurde aus der eben beschriebenen Verbindung unter denselben Versuchs-Bedingungen wie der linksdrehende Aldehyd gewonnen:

$$[\alpha]_{\text{D}} = +2.52^{\circ} \text{ (in Chloroform, } l = 1, c = 4.75). [\text{M}]_{\text{D}} = +4.13^{\circ}.$$

Es sind Versuche im Gange, Butyrchloral, Glycerinaldehyd, Citronellal usw. optisch zu spalten; diese Versuche sollen nach verschiedenen Richtungen hin ausgearbeitet werden.

129. G. v. Frank und H. Mendrzyk:

Über ein krystallisiertes Produkt aus Cellulose-zimtsäure-ester¹⁾.

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

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Die noch wenig untersuchten Zimtsäure-ester der Cellulose erschienen uns eines näheren Studiums wert, da wir annahmen, daß die Gegenwart des Zimtsäure-Restes Krystallisations-Erscheinungen besonders begünstigen würde. Während es bisher nicht gelang, primäres Cellulose-cinnamat zur Krystallisation zu bringen, konnten wir aus diesem in der Tat krystallisierende Abbauprodukte erhalten.

Cellulose-tricinnamat kann man leicht durch Einwirkung von Zimtsäurechlorid und Pyridin auf Cellulose²⁾ gewinnen. Der auf

¹⁾ Dissertat. H. Mendrzyk, Universität Berlin, 1930.

²⁾ Zur technischen Darstellung von Cellulose-cinnamat wird im Engl. Pat. Nr. 289853 vom 1. V. 28 von der Kodak Ltd. die Einwirkung von Zimtsäure, Chlor-essigsäure-anhydrid und Magnesiumperchlorat auf Cellulose vorgeschlagen.

diese Weise erhaltene Ester, mit einem dem theoretischen fast entsprechenden Säure-Gehalt, stellt ein sehr leicht elektrisch erregbares Pulver dar, das von Wasser schwer benetzt wird, in kaltem Chloroform und Pyridin und in heißem Benzol löslich ist. Das Produkt zeichnet sich durch hohe thermische Beständigkeit und Schwerverseifbarkeit aus.

Durch Bromierung in Chloroform-Lösung läßt sich in fast quantitativer Ausbeute der Dibrom-hydrozimtsäure-ester gewinnen.

Zwecks Darstellung von Cellulose-dicinnamat wurde, entsprechend der bekannten Umwandlung von primärem chloroform-löslichem Celluloseacetat in sekundäres aceton-lösliches, durch verschiedene Behandlung eine partielle Abspaltung von Cinnamoylgruppen aus dem Tri-ester versucht. Um die Reaktion im homogenen System durchzuführen, wurden Lösungen des Tricinnamates in Chlor-essigsäuren und in Phenol erhitzt. In beiden Fällen, vorzugsweise beim Erhitzen mit Trichlor-essigsäure³⁾, wurden sekundäre Cinnamate gewonnen, die sich durch Löslichkeit in kaltem Benzol und in heißem Aceton auszeichneten, beim Abkühlen der heißen Aceton-Lösungen aber einen erheblichen Anteil der Substanz (bei Trichlor-essigsäure ca. 20%) krystallin abschieden.

Eingehender untersucht wurde der mit Trichlor-essigsäure erhaltene sekundäre Ester. Durch Fraktionierung mittels heißem Aceton und Methylalkohol ließ sich aus den in Lösung verbliebenen amorphen Anteilen des so behandelten Cinnamates noch ein geringer weiterer Anteil krystalline Fraktion gewinnen, die zusammen mit der anfänglich gewonnenen mehrmals umgelöst wurde. Die amorphen Anteile wurden ihrerseits durch Fällen mit Methylalkohol in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt.

Sowohl die krystallinen als auch die amorphen Fraktionen zeigten einen zwischen Di- und Tri-ester liegenden, nur wenig unterschiedlichen Esterungsgrad und annähernd dieselben Drehwerte. Größere Unterschiede ergaben sich im Reduktionsvermögen und im Sinterungspunkt. Den geringsten Reduktionswert (Kupferzahl 3) und den höchsten Erweichungspunkt zeigte die krystalline Fraktion, die Kupferzahlen der amorphen Anteile waren bedeutend höher (Kupferzahlen 7.5 und 20.5).

Der krystalline Anteil wurde verseift und ergab hierbei ein Produkt, das hauptsächlich durch seine geringere Reduktionsfähigkeit mehr Ähnlichkeit mit der alkali-löslichen Cellulose (Cellulose A von Hess) besaß als mit den Cellulose-Abbauprodukten von K. Hess⁴⁾ und M. Bergmann⁵⁾. Es war in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich, in verd. Natronlauge löslich und gab das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose. Durch konz. Salzsäure wurde das Produkt vollständig zu Glucose gespalten.

Dieses Verseifungsprodukt wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in ein Triacetat umgewandelt, das keine Tendenz zum Krystallisieren zeigte; aus der Lösung erhielt man beim Eindunsten spröde Filme. Im Hinblick auf seine Unlöslichkeit in heißem Benzol-Alkohol und in heißem Methylalkohol, den Drehwert von $\alpha_D = -20.6^\circ$ und den hohen Schmelzpunkt scheint auch das Acetat aus der krystallisierten Frak-

³⁾ Von der I.-G. Farbenindustrie wird nach dem Engl. Patent Nr. 284298 vom 27. V. 29 das Erhitzen mit Trichlor-essigsäure benützt, um schwerlösliche Cellulose-ester höherer Fettsäuren, z. B. Cellulose-stearate, leicht löslich zu machen.

⁴⁾ A. 450, 50 [1926] u. ff.

⁵⁾ A. 445, 1 [1925]; B. 68, 316 [1930].

tion dem Cellulose-triacetat näher zu stehen als den von K. Hess und M. Bergmann erhaltenen Abbauprodukten der Cellulose.

Die Krystallisationsfähigkeit des Cinnamats mit den der Cellulose ähnlichen Eigenschaften des Verseifungsproduktes war Anlaß, auf die möglichst einwandfreie Bestimmung der Teilchengrößen, und zwar sowohl des Cinnamates als auch des Acetates, besonderen Wert, zu legen.

Kryoskopische Bestimmungen des Cinnamates und des Acetates, hauptsächlich in Phenol ausgeführt, schienen auf ein Tetrosan hinzuweisen. Unregelmäßigkeiten, die bei diesen Messungen beobachtet wurden, und die Einwände, die von R. Pummerer⁶⁾, K. Freudenberg⁷⁾ u. a. gegen die Verwendung dieser Methode bei hochmolekularen Substanzen erhoben worden sind, ließen es angezeigt erscheinen, noch eine andere Bestimmungsweise anzuwenden. Wir wählten die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit in der von Oeholm⁸⁾ angegebenen Anordnung und unter Benützung verschiedener Lösungsmittel, darunter *m*-Kresol, das infolge seiner chemischen Ähnlichkeit mit dem als kryoskopisches Solvens benützten Phenol zum Vergleich besonders geeignet war.

Aus dem Diffusionskoeffizienten wurde mittels der Formel von Euler⁹⁾ die Teilchengröße berechnet, die sich im Gegensatz zu den kryoskopischen Bestimmungen sowohl für das krystallisierte Cinnamat in Pyridin und Kresol als auch für das aus dem Cinnamat dargestellte Acetat in Pyridin und in Eisessig als sehr erheblich erwies. Gleichzeitig ergab sich der Beweis für starke Hetero-dispersität der Lösungen. Man gelangt deswegen auch nicht zu strengen Ergebnissen bezüglich der Molekulargrößen. Die im experimentellen Teil benützte Rechnung führt für die kinetischen Einheiten des Cinnamates schätzungsweise zu Teilchen von 25—50 Glucose-Resten. Dieses Resultat steht mit den physikalischen Eigenschaften des regenerierten Saccharides und seines Acetates in gutem Einklang.

Es bleibt vorerst unentschieden, ob die Hetero-dispersität auf höhere Assoziation oder Aggregation von Makro-molekülen in den konzentrierteren Schichten oder auf die Anwesenheit eines Gemisches verschieden großer Makro-moleküle in unserer krystallisierten Substanz zurückzuführen ist. Im letzteren Falle läge ein neues Beispiel dafür vor, daß Krystalle aus einem Gemisch Polymer-homologer bestehen können, wie dies H. Staudinger und J. Hengstenberg¹⁰⁾ bereits beim Poly-oxymethylen und Paraffin angeben haben. Diese Frage wird weiter verfolgt.

Von K. Freudenberg¹¹⁾ wurde auf Grund des Reduktionsvermögens von Cellulose-Abbauprodukten eine Schätzung ihrer Molekulargröße vorgenommen. Führt man diese Berechnung, die auf der Annahme aldehydischer Struktur für die Enden der Makro-moleküle beruht, in vorliegendem Falle aus, so wird man zu einer Zahl von der Größenordnung von etwa 100 Glucose-Resten geführt. Dem Unterschied gegenüber dem Ergebnis der Diffusions-

⁶⁾ B. 62, 2628 [1929].

⁷⁾ B. 62, 3078 [1929], 63, 535 [1930]. ⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 50, 309 [1904].

⁹⁾ Wied. Ann. 63, 273 [1897]. Diese Berechnungsart wurde benützt, weil sie jedenfalls zu Minimalzahlen führt. Berechnet man die Teilchengröße auf Grund der Einsteinschen Gleichung und des Molekularvolumens, wie dies R. O. Herzog (Ztschr. Elektrochem. 16, 1003 [1910]) ausgeführt hat, so werden die Zahlen nicht unerheblich höher.

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927]; Ztschr. Krystallogr. 67, 583 [1928].

¹¹⁾ B. 62, 383 [1929].

messung (maximal etwa 50 Glucose-Reste) darf man wohl aber keine zu große Bedeutung beilegen, da beide Schätzungen nur recht approximativen Charakter tragen¹²⁾.

Für die Annahme einer Saccharid-Natur der krystallisierten Substanz würde in vorliegendem Falle auch sprechen, daß bei der Umwandlung des primären in das sekundäre Cinnamat durch Einwirkung der Trichlor-essigsäure eine teilweise hydrolytische Aufspaltung des Cellulose-Komplexes an sich wahrscheinlich ist. Hierzu würde schon die Gegenwart sehr geringer Mengen Wasser genügen. Nach den Versuchen von Pictet und Chavan¹³⁾ erscheint es allerdings nicht ganz ausgeschlossen, daß bei der Trichlor-essigsäure-Behandlung auch wieder eine teilweise Anhydrierung der Bruchstücke eintreten könnte.

In diesem Zusammenhange ist jedoch bemerkenswert, daß das krystallisierte sekundäre Cinnamat, in Tricinnamat zurückverestert, den für dieses charakteristischen Drehwert zeigt.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit spricht für die von K. Freudenberg im Anschluß an die Untersuchung des Cellobiosans vertretenen Anschauungen¹⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Primäres Cellulose-cinnamat.

Zur Darstellung von primärem Cinnamat wurde getrocknetes Nitrierpapier (1 Mol.) mit Lösungen von Pyridin (6 Mol.) und Cinnamoylchlorid (8 Mol.) in Nitro-benzol 7 Stdn. auf 100–120° erhitzt. Am Ende der Reaktion lag eine hochviscose Lösung vor. Durch Behandlung mit kaltem und heißem Methanol wurde das Reaktionsprodukt isoliert. Ausbeute 96% der Theorie.

Das Tricinnamat besitzt papier-ähnliches Aussehen, ist schwach gelblich gefärbt und wird selbst durch kochendes Wasser erst bei Zugabe von Alkohol benetzt. Es sintert bei 180° und wird bei 200° durchscheinend. Auch Erhitzen auf 270° bewirkt noch keine Zersetzung. Das Produkt ist löslich in kaltem Chloroform, Pyridin, Acetylen-di- und -tetrachlorid, Nitrobenzol, heißem Benzol, Eisessig, Acetessigester und Butylacetat, quellbar in Tetrachlorkohlenstoff. Aus einer Pyridin-Lösung, deren Viscosität etwa der einer gleich konzentrierten Cellit-Lösung entspricht, erhält man durch Eindunsten in trockenem Zustande spröde Filme.

Analyse: Die Verseifung mit alkohol. Natronlauge nach Woodbridge¹⁵⁾ führte erst bei Anwendung erhöhter Temperatur zum Ziel. Die Analysen-Ansätze wurden unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. bei 40° stehen gelassen. Da unter dieser Bedingung der Säure-Gehalt leicht zu hoch ausfällt, wurde der titrimetrisch gefundene Wert nach Ausschütteln mit Äther bromometrisch kontrolliert¹⁶⁾.

0.6995, 0.7019 g Sbst.: 7.72, 7.73 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, 37.91, 37.86 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Bromat-Lösg.

(C₉H₆.C₉H₈.CO)₃C₉H₇O₆. Ber. Zimtsäure 80.4. Gef. acidimetrisch 81.7, 81.5, bromometrisch: 80.2, 79.8.

$[\alpha]_D^{18} = (2.18 \times 100) : (1 \times 1.235) = +176.5^{\circ}$ (in Chloroform).

¹²⁾ Von M. Bergmann und H. Machemer wird in einer kürzlich erschienenen Mitteilung, B. 63, 316 [1930], vorgeschlagen, die gegenüber der Kupferzahl genauere Jodzähl-Bestimmung zur Berechnung der Molekulargröße von Cellulose-Abbauprodukten heranzuziehen.

¹³⁾ Helv. chim. Acta 9, 809 [1926].

¹⁴⁾ l. c., ferner A. 460, 288, 461, 130.

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 31, 1067 [1909]; Ztschr. angew. Chem. 23, 144 [1910].

¹⁶⁾ Bromierung nach Winkler mittels Bromid-Bromat-Lösung.

Kupferzahl: 0.8628 g Sbst. verbrauchten 0.37 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-Lösg. Gef. Kupferzahl 0.27.

Der Dibrom-hydrozimtsäure-ester der Cellulose wird am einfachsten erhalten, wenn man eine Chloroform-Lösung des Tricinnamates mit einer normalen Brom-Chloroform-Lösung versetzt und 24 Stdn. im Dunkeln stehen läßt. Ausbeute 98%. Der Brom-ester ist in denselben Lösungsmitteln löslich wie der Zimtsäure-ester. Er zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 210° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

0.1572 g Sbst.: 0.1618 g AgBr (nach Carius).

$[C_6H_5 \cdot C_6H_4Br_2]_3C_6H_7O_6$. Ber. Br 46.5. Gef. Br 45.8.

Darstellung sekundärer Cinnamate.

In Übereinstimmung mit den beim Cellulose-acetat vorliegenden Erfahrungen gelang es nicht, auf direktem Wege durch Veresterung mit Säurechlorid und Pyridin zu einem einheitlichen Dicinnamat zu gelangen. Wegen der Schwerverseifbarkeit des Tricinnamates waren auch Versuche erfolglos, durch Behandlung mit 95-proz. Essigsäure und Schwefelsäure eine partielle Verseifung zu erzielen.

Es kamen schließlich verseifend wirkende Lösungsmittel zur Anwendung, die die benötigte Menge Wasser enthielten. Geschmolzenes Chloralhydrat löste, verseifte aber nicht ausreichend. Als geeignet erwiesen sich Phenol und die Chlor-essigsäuren. Die verseifende und gleichzeitig abbauende Wirkung dieser Agenzien war proportional der Acidität und auch abhängig vom Wasser-Gehalt. Dementsprechend wirkte am schnellsten die Trichlor-essigsäure, langsamer die Di- und Monochlor-essigsäure und erst nach 25-stdg. Erhitzen auf 160° das Phenol. Zu den Säuren erübrigte sich ein Zusatz von Wasser, da die 0.1% Wasser, die zur Verseifung nötig sind, in den sehr hygroskopischen Chlor-essigsäuren stets vorhanden sind. Ein höherer Wasser-Zusatz erwies sich überdies als schädlich, da mit dem Anwachsen der Dissoziation der Säuren ihre hydrolysierende Wirkung zu stark wurde.

Bei den angegebenen Versuchen wurden 3- oder 5-proz. Lösungen eines Tricinnamates mit den angegebenen Lösungsmitteln so lange erhitzt, bis eine Probe mit Aceton nicht mehr ausfiel. Dann wurde mit Methanol gefällt und säure-frei gewaschen. Durch Waschen mit kochendem Wasser wurde eine weitere Reinigung von Abbauprodukten erzielt (die dabei verloren gehenden Anteile betragen nur wenige Prozent). Schließlich wurde mit Methanol und Äther entwässert.

Verseifungs- Medium	Wasser- Zugabe	Dauer in Stdn.	Temp.	Zimtsäure- Gehalt bromometr. %	Bei der Verseifung regenerierte Cellulose in %
Trichlor-essigsäure	—	11	90°	76.0	27.7
Dichlor-essigsäure	—	16	90°	75.3	29.6
Monochlor-essigsäure	—	40	90°	75.2	29.0
Phenol	2 %	25	150—160°	78.8	29.5

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das durch die Behandlung mit den Chlor-essigsäuren erhaltene sekundäre Cinnamat einen zwischen Di-ester (70.1% Zimtsäure) und Tri-ester (80.4% Zimtsäure) liegenden Veresterungs-Grad aufweist. Bedeutend geringer ist die Verseifung bei der Phenol-Behandlung.

Der mittels der Chlor-essigsäuren dargestellte sekundäre Ester enthält nur Spuren von Chlor. Er besitzt die Löslichkeit des primären Cinnamates, ist aber außerdem noch löslich in kaltem Methylacetat und Benzol und in heißem Aceton, etwas quellbar in heißem Alkohol.

Aus der heißen Aceton-Lösung des mit Trichlor-essigsäure behandelten Cinnamates fielen beim Abkühlen etwa 20% des Gelösten wieder aus, und zwar in mikroskopisch kleinen Kryställchen. Es wurden hierbei und bei Krystallisations-Versuchen aus anderen Medien sowohl sechseckige als auch nadelförmige, doppelbrechende Formen beobachtet, wobei gelegentlich der Eindruck entstand, daß letztere aus den primär gebildeten sechseckigen Formen durch Zerfall hervorgingen. Da die Krystalle beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels trüb werden und zerfallen, ist die Beteiligung von Lösungsmittel an der Krystallisation wahrscheinlich. Die Größe der beobachteten Krystalle betrug etwa 0.01 mm. Vorläufig war es noch nicht möglich, für die Röntgen-Analyse brauchbare Einkristalle zu erzielen.

Die in kaltem Aceton in Lösung bleibenden Anteile des sekundären Cinnamates waren amorph und gaben beim Eindunsten sehr spröde Filme.

Durch Lösen des Tricinnamates in geschmolzener Trichlor-essigsäure, Erhitzen während 10 Stdn. auf 95—98° und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes auf die bereits angegebene Weise gewannen wir in einzelnen Anteilen eine größere Menge sekundären Cinnamates, dessen beide Fraktionen möglichst weitgehend getrennt wurden. Der amorphe Bestandteil seinerseits wurde in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt wird bedeutend vermindert, wenn man das Tricinnamat mit Trichlor-essigsäure zu hoch oder zu lange erhitzt.

Gleichfalls zu einem krystallisierten, doppelbrechenden, vom vorstehend beschriebenen etwas abweichenden Produkt führte das Erhitzen von Tricinnamat in Phenol. Da dieses infolge seines sehr nahe am Tri-ester liegenden Säure-Gehaltes nur unvollkommen acetone-löslich war, wurde zum Fraktionieren eine heiße Mischung von 40% Chloroform und 60% Aceton benützt, aus der beim Abkühlen in 80-proz. Ausbeute der krystalline Anteil ausfiel. Der Phenol-Abbau könnte danach zur Untersuchung geeigneter scheinen als der Trichlor-essigsäure-Abbau. Da aber ersterer sich bei wiederholten Versuchen nicht immer in gleicher Weise durchführen ließ, bevorzugten wir bisher den letzteren.

Fraktionierung des sekundären Cinnamates.

Zur Fraktionierung wurde eine 5-proz. heiße Aceton-Lösung (100 g sekundäres Cinnamat in 2.5 l Aceton) heiß filtriert, das Filtrat langsam erkalten gelassen und nach 3—4 Tagen die abgeschiedenen Krystalle abgetrennt. Nach 4-maligem Umlösen aus Aceton, teilweise nach Kochen mit Tierkohle, wurde Fraktion A erhalten. Die auf ca. 300 ccm eingedampfte Mutterlauge der ersten Krystallisation wurde in der Hitze mit Methanol bis zur beginnenden Fällung versetzt. Beim Abkühlen schied sich eine ölige Schicht ab, die durch noch zur Fraktion A gehörige Krystalle getrübt war. Sie wurde abgetrennt, vollständig mit Methanol gefällt und nochmals in Aceton gelöst. Die vorhandenen Anteile der Fraktion A fielen nunmehr aus der Aceton-Lösung beim Abkühlen aus und wurden entfernt. Die ölige Schicht, die durch Zusatz von 10% Methanol nochmals gefällt wurde, enthielt jetzt keine Krystalle mehr (Fraktion B).

Nicht näher untersucht wurde eine Mittelfraktion C, die nach Zusatz von 40% Methanol beim Erkalten ausfiel. Durch Fällung des dann noch in Lösung befindlichen Restes mit überschüssigem Methanol wurde schließlich Fraktion D erhalten. Auch die Fraktionen B und D wurden vor der Untersuchung nochmals umgefällt.

Die Mengen-Verhältnisse waren etwa die folgenden: Fraktion A 15–20%, Fraktion B ca. 25%, Fraktion D ca. 10%.

Auf die Untersuchung der Fraktion C konnte verzichtet werden, weil Fraktion B und D sich in ihren Eigenschaften nicht sehr erheblich unterschieden und C demnach zwischen ihnen liegen dürfte. Nicht erfaßt wurden von der Fraktionierung die bei der Fällung und Reinigung des sekundären Cinnamates verloren gegangenen, z. T. wasser-, z. T. alkohol-äther-löslichen Anteile in Menge von 2–4%, deren Abbaugrad wohl noch höher ist als der der Fraktion D.

Untersuchung der Fraktionen A, B und D.

Die Löslichkeit der krystallisierten, völlig chlor-freien Fraktion A entsprach nicht ganz der des unfraktionierten Cinnamates; sie war löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Nitro-benzol, Acetophenon, warmem Benzol und Toluol, dagegen nur stark quellbar in Methylacetat. Der Säure-Gehalt war indessen kaum verschieden.

Bemerkenswert ist, daß bei fortschreitender Reinigung der Fraktion A durch Umlösen die Krystallisations-Erscheinung nicht verbessert werden konnte, die Krystallformen wurden eher undeutlicher. Hierfür gibt es zwei Erklärungs-Möglichkeiten: 1. die Krystallisation könnte durch eine Verunreinigung gefördert werden, die bei der weiteren Reinigung abgetrennt wird; 2. die Krystallisation ist direkt dadurch bedingt, daß eine gewisse Mischung vorhanden ist; durch Entfernung oder Verminderung eines Bestandteiles bei der Reinigung wird die Krystallisation verhindert. Eine bestimmtere Aussage wird erst möglich sein, sobald es gelungen ist, die Fraktion A durch weitere Fraktionierungen in verschiedene Bestandteile aufzuspalten. Derartige Versuche sind in Aussicht genommen.

Veresterungs-Grad, Cellulose-Bestimmung, Kupferzahl, Drehwert und Schmelzpunkt der Fraktionen A, B und D sind aus den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Säure-Bestimmung¹⁷⁾.

Frakt.	Ein- wage mg	Verbrauch	Gef.	Verbrauch	Gef.
		ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH	% Säure	ccm $\frac{1}{5}$ -n. Bromat-Lösg.	% Säure
A	571.9	5.99	77.5	29.9	77.5
	618.4	6.47	77.6	32.25	77.2
B	701.4	7.39	78.1	36.64	77.4
	704.7	7.45	78.2	36.76	77.3
D	654.8	6.82	77.1	33.29	75.3
	662.7	6.90	77.1	34.31	76.7

¹⁷⁾ Verseift wurde auch hier mit alkohol. Natronlauge, Anwendung erhöhter Temperatur war aber nicht nötig. Der acidimetrisch gefundene Wert wurde wiederum bromometrisch kontrolliert.

Bestimmung der regenerierten Cellulose.

Frakt.	Ein- wage mg	Gewogene Cellulose mg	Cellulose in %	Summe aus Säure- und Cellulose- Rest in %
A	571.9	186.9	30.2	98.4
	618.4	171.4	30.0	98.0
B	701.4	205.5	29.3	97.4
	704.7	207.6	29.5	97.5
D	654.8	175.5	26.8	93.1
	662.7	176.5	26.6	94.2

Kupferzahlen der regenerierten Cellulose¹⁸⁾.

Frakt.	Ein- wage	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-Lösg.	Kupfer- zahl ¹⁹⁾
A	1.4494	7.53	3.2
	1.9185	10.00	3.3
	0.4514	1.87	2.6 ²⁰⁾
B	0.5978	7.35	7.8
	0.5035	5.73	7.2
D	0.3958	12.4	19.9
	0.5222	16.95	21.1

Drehwerte in Chloroform-Lösung²¹⁾.

Fraktion A: $[\alpha]_D^{18} = (4.08^0 \times 100) : (1 \times 3.075) = +132.7^0$,
 „ B: $[\alpha]_D^{18} = (5.01^0 \times 100) : (1 \times 3.940) = +127.2^0$,
 „ D: $[\alpha]_D^{18} = (3.99^0 \times 100) : (1 \times 3.105) = +128.5^0$.

Schmelzpunkte²²⁾.

	Fraktion A	Fraktion B	Fraktion D
Gesintert.....	168 ⁰	155 ⁰	132 ⁰
Durchscheinend	172 ⁰	170 ⁰	150 ⁰
Klare Tröpfchen	210 ⁰	185 ⁰	155 ⁰
Braunfärbung	230 ⁰	200 ⁰	175 ⁰
Zersetzung unter Gasentwicklung	260—270 ⁰	210 ⁰	180—185 ⁰

Die Fraktionen A, B und D unterscheiden sich demnach nur in solchen Eigenschaften, die für den Abbaugrad oder die Einheitlichkeit kennzeichnend.

¹⁸⁾ Nach C. G. Schwalbe (Ztschr. angew. Chem. 23, 924 [1910], 40, 444 [1927]). Für diese Bestimmungen wurden die Präparate mit Alkohol und Äther entwässert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

¹⁹⁾ Bei Anwendung der von Weltzien-Nakamura (A. 440, 290 [1924]), für alkali-lösliche Cellulose ausgearbeiteten Kupferzahl-Bestimmung dürften die Werte etwas niedriger ausfallen.

²⁰⁾ Die beiden Versuche mit der krystallinen Fraktion wurden an zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt. ²¹⁾ Mutarotation wurde nicht beobachtet.

²²⁾ Die genauen Angaben werden gemacht, um den bekannten unscharfen Übergängen beim Schmelzen hochmolekularer Substanzen gerecht zu werden.

sind. Die Fraktion A ist noch recht wenig, B etwas mehr und Fraktion D am stärksten abgebaut.

Tricinnamat, Triacetat und Verseifungsprodukt aus der Fraktion A.

Die Fraktion A wurde in folgender Weise zu Tricinnamat verestert: 1.6 g der Fraktion A wurden in 4.74 g Pyridin und 40 ccm Nitro-benzol gelöst, mit 10.0 g Cinnamoylchlorid in 10 ccm Nitro-benzol versetzt und 6 Stdn. auf 110° erhitzt. Es wurde mit Methanol gefällt und gewaschen. Ausbeute: 1.5 g.

0.5987 g Sbst.: 32.33 ccm *n*/₁₆-n. Bromat-Lösg., entspr. 79.9 % Zimtsäure.

$[\alpha]_D^{25} = (3.32 \times 100) : (0.5 \times 3.761) = +176.6^\circ$ (in Chloroform) (primäres Tricinnamat: $[\alpha]_D^{25} = +176.5^\circ$).

Verseifung der Fraktion A.

Zur Verseifung wurde der Ester mit einem reichlichen Überschuß von alkohol. Natronlauge 15 Stdn. stehen gelassen und dann 4–8 Stdn. geschüttelt. Nach dem Ansäuern wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und das Wasser mit Alkohol-Äther verdrängt. Zur Entfernung der letzten Spuren Zimtsäure wurde entweder die Behandlung mit alkohol. Natron wiederholt oder aus 2-n. Natronlauge umgefällt.

Das Verseifungsprodukt ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Pyridin stark quellbar, löslich in Kupfer-ammin-Lösung und in 8-proz. Natronlauge, aus der es durch Säure wieder gefällt wird. Ferner läßt es sich viscosieren. Durch heißes Alkali wird es verändert. Das Röntgenogramm stimmt mit dem der Hydrat-cellulose überein. Doppelbrechung wurde nicht beobachtet. Beim Erhitzen tritt bei 250° Beginn einer Dunkelfärbung ein. Die Hydrolyse verläuft erst bei Anwendung von überkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister²³⁾ vollständig.

4.731 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 4.583 mg Sbst.: 7.475 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₈H₁₀O₆. Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.15, 44.48, H 6.29, 6.45.

35.4 mg Sbst. verbrauchten nach 2¹/₂ Tagen 11.95 ccm ¹/₁₀-n. Permanganat, Cu₂O gef. 76.01 mg, entspr. 39.2 mg Glucose; ber. 39.3 mg Glucose; gef. 99.8 % der Theorie.

Darstellung des Acetats.

Eine vollständige Acetylierung des auf vorstehend beschriebene Weise aus Fraktion A erhaltenen Verseifungsproduktes mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid gelingt erst bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Zur Erleichterung der Veresterung wurde Trocknung und damit verbundene Verhornung des Ausgangsmaterials vermieden.

2 g der verseiften Fraktion A wurden in 2-n. Natronlauge gelöst, die Lösung rasch durch ein Glasfilter filtriert und mit Essigsäure neutralisiert. Die ausgefallene gequollene Masse wurde durch Digerieren mit warmem und kaltem Wasser und anschließendes Zentrifugieren von Natriumacetat befreit, mit Alkohol und Äther entwässert und, ohne zu trocknen, mit Pyridin versetzt, das nach einiger Zeit abgossen und durch frisches ersetzt wurde. Nach Zugabe von 30 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäure-anhydrid zu der

²³⁾ B. 46, 2403 [1913].

pyridin-feuchten Substanz wurde schließlich 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Die durch ein Glasfilter filtrierte Lösung wurde hierauf in Eiswasser gegossen. Die Ausbeute an durch Zentrifugieren mit Wasser gereinigtem und mit Alkohol und Äther getrocknetem Acetat betrug, insbesondere wegen der Verluste beim Umfällen aus Natronlauge, nur 2.3 g.

Acetyl-Bestimmung nach Hess und Weltzien²⁴⁾: 0.2185, 0.1503 g verbrauchten 22.68, 15.58 ccm n_{10} -Natronlauge, entspr. 62.31, 62.23% Essigsäure. Für Cellulose-triacetat ber. 62.51% Essigsäure.

$$[\alpha]_D^{25} \text{ in Chloroform} = -(0.943^{\circ} \times 100) : (2 \times 2.279) = -20.69^{\circ}.$$

Beim Erhitzen im Schmelzpunkts-Röhrchen sinterte das Acetat bei 235°, schmolz bei 240° zu Tröpfchen, die bei 260° zu einer dunkelbraunen, klaren Schmelze zusammenflossen. Oberhalb 260° trat Zersetzung ein.

Das Acetat ist löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Acetylen-di- und -tetrachlorid und in Phenol, schlecht löslich in Eisessig, quellbar in Aceton, unlöslich in heißem Benzol-Alkohol und heißem Methylalkohol.

Beim Eindunsten der Lösungen erhält man spröde Filme. In krystallisiertem Zustande konnte das Acetat nicht erhalten werden. Auch Doppelbrechung wurde nicht beobachtet. Das Debye-Scherrer-Diagramm stimmt mit dem der Triacetyl-cellulose überein.

Bestimmung der Teilchengrößen.

Kryoskopische Bestimmungen in Phenol.

Die Lösung der Fraktionen des sekundären Cinnamats in Phenol erfolgte langsam und wurde daher durch Erwärmen beschleunigt. Das zur Gefrierpunkts-Bestimmung verwendete Phenol wurde unter Verwerfung eines beträchtlichen Vorlaufs direkt in das zur Bestimmung benutzte Gefäß destilliert. Nach der Destillation sinkt infolge Luft-Absorption der Gefrierpunkt des Phenols langsam und wird erst nach ca. 24 Stdn. konstant.

Frakt.	Phenol- Einwage in g	Substanz- Einwage in mg	Konzentrat. in %	ΔT°	Mole- kular- gewicht	
A	35.5	181.8	0.54	0.021°	1886	} Mittel 1882
	35.5	257.9	0.77	0.030°	1873	
	35.3	501.6	1.42	0.055°	1886	
B	37.9	140.4	0.37	0.014°	1932	} Mittel 1823
	37.9	323.5	0.86	0.034°	1860	
	37.9	463.5	1.15	0.049°	1677	
D	37.3	230.6	0.62	0.030°	1505	

Molekulargewicht ber. für Tetrosan-dicinnamat 1688, Tetrosan-tricinnamat 2208.

Durch Erhitzen mit Phenol erhaltenes sekundäres Cinnamat in Phenol:

Phenol- Einwage in g	Substanz- Einwage in mg	Konzentrat. in %	ΔT°	Mole- kular- gewicht
22.0	51.9	0.23	0.012°	1446
23.2	189.6	0.82	0.023°	2594
23.2	448.6	1.93	0.003°	— ²⁵⁾

²⁴⁾ A. 443, 110 [1925].

²⁵⁾ Bei höherer Konzentration wird hier, wie bereits mehrfach beobachtet, das Molekulargewicht unendlich groß.

Acetat aus Fraktion A (aus Chloroform umgefällt) in Phenol:

Phenol- Einwage in g	Substanz- Einwage in mg	Konzentrat. in %	ΔT°	Mole- kular- gewicht
25.2	92.4	0.37	0.0248 ^o	1079
25.2	178.6	0.71	0.0476 ^o	1087

Molekulargewicht ber. für Tetrosan-triacetat 1152.

Fraktion A in Acetophenon: 0.1556 g Stbst. in 29.1 g Acetophenon (c = 0.54 %):
 $\Delta T = 0.010^\circ$, Molekulargewicht 3020.

Das Acetat der Fraktion A gab bei der kryoskopischen Untersuchung in Eisessig teilweise unregelmäßige und schwankende Werte, teilweise überhaupt keine Depression. Ebenso wurde beim Auflösen der Fraktion A in Benzol keine Gefrierpunkts-Depression beobachtet.

Diffusionsmessungen: Nach Oeholm²⁶⁾ wird in einem zylindrischen Gefäß reines Lösungsmittel mit einer etwa 1–2-proz. Lösung des zu untersuchenden Körpers unterschichtet und der Verlauf der Diffusion gegen die Schwerkraft in der Weise beobachtet, daß nach einer gewissen Zeit die Konzentrations-Verteilung in der in 4 Schichten zerlegten Lösung bestimmt wird.

Für ein bestimmtes Lösungsmittel läßt sich für jede Schicht der Diffusionskoeffizient D berechnen nach der Formel:

$$D = \frac{h^2 \cdot \eta}{4 \cdot x t \cdot \eta w'}$$

worin h die Schichthöhe in cm, t die Diffusionszeit in Tagen, x den der Konzentration in der betreffenden Schicht entsprechenden Wert aus den Stefanschen Tabellen²⁷⁾, η und $\eta w'$ endlich die Viscositäten des Lösungsmittels bei der Versuchs-Temperatur bzw. von Wasser bei 20° bedeuten. Aus dem so ermittelten Diffusionskoeffizienten ergibt sich das Molekulargewicht M des gelösten Stoffes mittels der empirischen Gleichung von Euler²⁸⁾:

$$D \sqrt{M} = K.$$

Eine Berechnung des Molekulargewichts aus dem Diffusionskoeffizienten ist bei der vorliegenden Anordnung nur dann möglich, wenn mit Hilfe der Stefanschen Tabellen für jede der 4 Schichten die gleichen Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Findet man dagegen eine Steigerung des Koeffizienten von der unteren gegen die oberste Schicht zu, wie bei unseren Versuchen, so weist dies auf Hetero-dispersität hin: in der konzentrierteren Schicht sind die kinetischen Einheiten größer als in der verdünnteren. Die Berechnung dieses Falles setzt verschiedene Annahmen voraus, auf die hier nicht eingegangen werden kann, jedenfalls ist es nicht zulässig, das Molekulargewicht aus dem für jede Schicht ermittelten Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Um aber immerhin eine Orientierung über den wahrscheinlichen größten Wert der Teilchengröße zu gewinnen, führen wir in den Tabellen das für die unterste Schicht berechnete Molekulargewicht an²⁹⁾.

²⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 50, 309 [1904], 70, 378 [1910].

²⁷⁾ Ber. Wien. Akad. 79, Abt. II, 161 [1879]; Wied. Ann. 52, 185 [1894].

²⁸⁾ Wied. Ann. 63, 273 [1897].

²⁹⁾ Die zweite Schicht von unten fällt bei den Kolloiden erfahrungsmäßig stets heraus. Dies hängt wohl mit dem Quellungs Vorgang an der Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel zusammen, worauf in Arbeiten unseres Instituts wiederholt hingewiesen wurde.

Die Konstante der Eulerschen Gleichung beträgt für Wasser, *m*-Kresol und Eisessig $K = 7$, für Pyridin $K = 9.2$.

Die Diffusionslösung des Cellulose-cinnamates in Pyridin war etwa 2-proz.. Da in der untersten Schicht am Ende der Diffusion eine Abnahme der Konzentration um ca. 40% stattgefunden hat, ist diese Konzentration direkt vergleichbar mit den Konzentrationen der kryoskopischen Versuche.

Die Cinnamat-Menge in den 4 Schichten wurde durch Fällung mit Methylalkohol bestimmt. Der Niederschlag wurde bis zum Verschwinden des Kresol- bzw. Pyridin-Geruches mit heißem Methylalkohol extrahiert, bei 105° getrocknet und gewogen. Eine Kontrolle ergab sich dadurch, daß die Summe der Substanz-Mengen in den 4 Schichten mit der in der Original-Lösung enthaltenen Cinnamat-Menge übereinstimmen mußte.

Fraktion A in Pyridin³⁰⁾.

Versuch I: $K = 9.2$, $h^2/4 = 0.323$, Dauer 13.96 Tage, Temp. 15.1°, $\eta = 0.0106$.

Schicht	mg Subst.	%	α	D	Mol.-Gew.
I	291.3	58.64	0.439	0.055	28000
II	84.9	22.70	—	—	—
III	38.0	10.09	0.381	0.063	—
IV	36.7	9.81	0.181	0.133	—

Versuch II: $K = 9.2$, $h^2/4 = 0.288$, Dauer 13.96 Tage, Temp. 15.1°, $\eta = 0.0106$.

Schicht	mg Subst.	%	α	D	Mol.-Gew.
I	212.0	56.69	0.393	0.055	28000
II	89.0	23.80	—	—	—
III	38.9	10.40	0.369	0.058	—
IV	36.1	9.67	0.164	0.131	—

In diesen Versuchen ist der Unterschied der Diffusionskoeffizienten für die erste und dritte Schicht nicht sehr erheblich. Die starke Abweichung in der vierten Schicht dürfte durch eine niedrigermolekulare Komponente der Fraktion A verursacht sein.

Zur Diffusion in *m*-Kresol wurde ebenfalls eine 2-proz. Lösung von Fraktion A in *m*-Kresol bereitet. Infolge der hohen Viscosität des Kresols erstreckte sich der Diffusionsversuch über 70 Tage³¹⁾.

Fraktion A in *m*-Kresol.

$K = 7$, $h^2/4 = 0.288$, Dauer 70 Tage, Temp. 14.45°, $\eta = 0.2682$.

Schicht	mg Subst.	%	α	D	Mol.-Gew.
I	351.4	78.47	1.74	0.063	12000
II	83.6	18.67	—	—	—
III	7.4	1.65	1.210	0.090	—
IV	5.4	1.2	0.443	0.243	—

Der letzte Versuch zeigt, daß die in *m*-Kresol in der untersten Schicht vorliegende Teilchengröße bedeutend niedriger ist als die in Pyridin ermittelte. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: Die Dispersionsfähigkeit

³⁰⁾ Die Diffusionsversuche wurden im Tiefkeller des Instituts ausgeführt. Die Temperatur-Schwankungen betrugennicht mehr als $\pm 0.1^\circ$.

³¹⁾ Die lange Dauer bedingte eine Temperatur-Schwankung während dieses Versuches um $\pm 0.5^\circ$.

des Kresols für das sekundäre Cinnamat könnte diejenige des Pyridins über treffen. Es ist aber auch möglich, daß infolge der erheblichen Dauer des Diffusionsversuches eine chemische Einwirkung unter Teilchen-Verkleinerung stattgefunden hat, in analoger Weise, wie bei hoher Temperatur durch Phenol ein Abbau des primären Cinnamats bewirkt wird. Beim Kresol-Versuch weisen ferner die voneinander abweichenden Diffusionskoeffizienten auf starke Hetero-dispersität hin. Der Diffusionskoeffizient der vierten Schicht zeigt das Vorhandensein niedrigmolekularer Substanzen in sehr geringer Menge an.

Zu den Diffusionsversuchen mit dem Acetat aus Fraktion A wurden die in Pyridin und in Eisessig in der Kälte löslichen Anteile des Acetates benützt³²⁾. Der unlösliche Anteil betrug bei Pyridin 28%, bei Eisessig 2.4%. Die Diffusionslösungen der folgenden Versuche besaßen eine Konzentration von 1.7%.

Diffusionsversuch vom Acetat der Fraktion A in Pyridin³³⁾.

$K = 9.2$, $h^2/4 = 0.323$, Dauer 13.96, Temp. 15.1° , $\eta = 0.0106$.

Schicht	mg Sbst.	%	x	D	Mol.-Gew.
I	146.2	56.93	0.398	0.060	23000
II	52.6	20.47	—	—	—
III	27.6	10.75	0.338	0.071	—
IV	26.1	10.16	0.158	0.152	—

Diffusionsversuch vom Acetat der Fraktion A in Eisessig.

$K = 7$, $h^2/4 = 0.295$, Dauer 13.96 Tage, Temp. 15.1° , $\eta = 0.0132$.

Schicht	mg Sbst.	%	x	D	Mol.-Gew.
I	206.4	67.81	0.760	0.036	38000
II	64.4	21.16	—	—	—
III	14.9	4.89	0.671	0.041	—
IV	11.8	3.88	0.280	0.098	—

In der hohen Teilchengröße des Eisessig-Versuchs kommt die geringe Dispersionsfähigkeit des Eisessigs für das Triacetat zum Ausdruck. Auch der Pyridin-Versuch liefert einen höheren Wert als sich bei der Umrechnung des für das Cinnamat in Pyridin gefundenen Wertes auf Acetat ergibt. Es ist aber zu bedenken, daß bei der Isolierung des Acetats die Abtrennung niedermolekularer Anteile möglich erscheint.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. R. O. Herzog für die Anregung zu dieser Arbeit und seine mannigfache Unterstützung unsern besten Dank auszusprechen.

³²⁾ Die für das Acetat am besten geeigneten chlor-haltigen Lösungsmittel konnten keine Anwendung finden, da ihre Dichte diejenige des gelösten Körpers übersteigt, so daß die Teilchen bei dem Diffusionsversuch nach Oeholm bei der Unterschichtung einen Auftrieb erfahren würden.

³³⁾ Die Konzentrations-Bestimmung in den 4 Schichten wurde durch Fällung mit Methylalkohol ausgeführt.