

zyl-pyridin erhalten kann. Reine γ -Benzylbase⁹⁾ wurde mit 1 Mol. Benzylchlorid auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines dicken Krystallbreies erwärmt, dann etwas Kupferpulver zugesetzt und 4 Stdn. auf 250° erhitzt. Der säure-lösliche Teil der dunklen Reaktionsmasse gab beim Destillieren unter 13 mm um 140—155° als Hauptfraktion die Ausgangsbasis, um 225° folgte, einen ganz geringen Rückstand hinterlassend, in 20% Ausbeute das Dibenzylamin (ber. C 88.03, H 6.61; gef. C 87.79, H 6.62), das durch das Pikrat (Schmp. 159°, Mischprobe) als fast einheitliche α, γ -Verbindung diagnostiziert wurde.

Viel weniger leicht ist das Erfassen des α, α' -Dibenzylpyridins. Wenn man das Filtrat vom α, γ -Dibenzylpyridin-Pikrat auf die darin enthaltene Base verarbeitet und das an α, γ -Produkt nunmehr viel ärmere Gemisch nach dem Überdestillieren längere Zeit stark abkühlt, so setzt es einen Krystallbrei ab, der nach scharfem Absaugen und Abpressen auf Ton bei 73—75° schmilzt und sich einheitlich erweist.

0.1561 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

Ber. C 88.03, H 6.61. Gef. C 88.27, H 6.70.

Das im Vergleich zum α, γ -Pikrat viel leichter in Alkohol lösliche pikrinsaure Salz schmilzt bei 177° und gibt mit der α, γ -Verbindung eine Depression auf 142°, das etwas hygroskopische Chlorhydrat bei 162° (Mischprobe mit α, γ - bei 139—146°), das Jodmethylat bei 142° (Mischprobe mit α, γ - bei 129—136°).

Die Ausbeute an der α, α' -Verbindung ist nur eine geringe. Es wird im Bedarfsfall voraussichtlich möglich sein, das von ihr befreite ölige Isomeren-Gemisch von neuem mit Pikrinsäure auf die α, γ -Verbindung und dann durch Abkühlen auf die α, α' -Verbindung zu verarbeiten.

289. Deodata Krueger und Erich Tschirch: Über die Acetylierung der Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 20. Mai 1931.)

Seit Franchimont ist die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure häufig angewandt worden, um organische Verbindungen in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur zu acetylieren, als dies mit Essigsäure-anhydrid allein möglich wäre. Die weitaus am besten untersuchte Reaktion dieser Art ist die Acetylierung der Cellulose. Während Cellulose bekanntlich durch siedenden Eisessig nur sehr langsam und unvollständig, durch Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Na-Acetat auch bei 110° nur bis zum „Monoacetat“ acetyliert wird (Croß

⁹⁾ In guter Ausbeute erhielt La Forge (l. c.) reines γ -Benzylpyridin durch Oxydation der α - und γ -Benzyl-Mischung zum Gemisch der Phenylpyridylketone, Trennung durch die Pikrate und Rückwärtsreduktion der γ -Ketoverbindung. Wie wir feststellten, läßt sich die reine γ -Verbindung, wenn auch in schlechterer Ausbeute fassen, wenn man das Gemisch der Monobenzylverbindungen im Vakuum einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Birektifikator unterwirft: die höher siedende Fraktion (146—149°₁₃) erweist sich rein (Schmp. des Pikrats 138°, Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden Pikrat der α -Verbindung 118—123°).

und Bevan), gelingt es nach dem grundlegenden Patent von Bayer & Co¹⁾, unvorbehandelte Cellulose durch ein Gemisch von 4 Tln. Essigsäure-anhydrid, Eisessig und 0.1 Tl. konz. Schwefelsäure auf 1 Tl. Cellulose in 12—24 Stdn. bei Temperaturen unter 50° bis praktisch zum Triacetat zu acetylieren. Der Grund für die zahlreichen Arbeiten, die sich seither mit der Acetylierung der Cellulose in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere Schwefelsäure, beschäftigt haben, liegt darin, daß der Charakter der Cellulose einerseits als polymeres Kohlehydrat, das acetylierbar, gleichzeitig aber auch acetolysierbar ist, und andererseits als Naturstoff mit wechselnden morphologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften gewisse Eigentümlichkeiten und Schwierigkeiten bei der Acetylierung mit sich brachte, deren Aufklärung und Behebung für die technische Gewinnung guter Cellulose-acetate erforderlich war. Die deswegen im Anschluß an die damals vorliegenden Patente durch Schwalbe, Knoevenagel, Ost u. a. ausgeführten und durch die spätere wissenschaftliche und technische Literatur im wesentlichen bestätigten Untersuchungen haben nun zu folgenden Ergebnissen und Schlußfolgerungen geführt:

1. Die Schwefelsäure ist der bei weitem wirksamste unter allen für die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäure-anhydrid oder Gemischen von Essigsäure-anhydrid und Essigsäure vorgeschlagenen Katalysatoren.

2) Maßgebend für die Wirksamkeit eines sauren Katalysators ist seine Fähigkeit, lösend auf die Cellulose zu wirken, wie ja auch konz. wäßrige Lösungen von Schwefelsäure oder Chlorzink tatsächlich Lösungsmittel für Cellulose sind (Böeseken, van der Berg und Kerstjens²⁾, Heuser³⁾).

3. Die mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellten Cellulose-Primär-acetate enthalten stets eine geringe Menge Schwefelsäure als Sulfoacetat; der Gehalt an gebundener Schwefelsäure nimmt mit fortschreitender Acetylierung ab (Ost). Die Schwefelsäure wirkt somit nicht als echter Katalysator, sondern tritt selbst in das Reaktionsprodukt ein. Hierfür spricht auch die beträchtliche Menge Schwefelsäure, die bei den typischen Acetylierungs-Vorschriften angewandt wird. So gibt Ost⁴⁾ an, daß „0.05 Tle. Schwefelsäure auf 1 Tl. Cellulose noch völlig ausreichen, geringere Mengen aber nur unter besonderen Bedingungen genügend beschleunigen.“ Noch weniger wäre aber eine echte Katalysator-Wirkung bei den schwächeren Katalysatoren, wie Chlorzink, in Betracht zu ziehen, die noch in erheblich größerer Menge angewandt werden als Schwefelsäure.

4. Die Acetylierung der Cellulose verläuft relativ langsam, wenn Temperatur und Katalysator-Menge so niedrig gehalten werden, als zur Vermeidung stärkerer acetolytischer Nebenreaktionen erforderlich ist.

Es soll im folgenden über Versuche über die Acetylierung der Cellulose mit Perchlorsäure als Katalysator berichtet werden, durch die die im vorstehenden zusammengestellten Tatsachen teils widerlegt, teils ihnen eine allgemeine Bedeutung für das Verständnis der Acetylierung der Cellulose in Gegenwart saurer Katalysatoren genommen wird.

1. Ein Katalysator, der die Schwefelsäure bei der Acetylierung der Cellulose unter Umständen an Wirksamkeit weit übertrifft, ist die Perchlorsäure⁵⁾. So wurde z. B. durch 2-stdg. Verrühren vor 10g

¹⁾ Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 159 524.

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 35, 320 [1916].

³⁾ „Lehrbuch der Cellulose-Chemie“, [2. Aufl., 1923], S. 66.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 66 [1919].

⁵⁾ vergl. Krüger u. Höhn, Dtsch. Reichs-Pat. 519 877; Eastman Kodak comp., Amer. Pat. 1 645 915.

Baumwoll-Linters, die vorher in 1-n. wäßriger Perchlorsäure-Lösung eingeweicht und auf 13.8 g abgepresst worden waren, mit einem Gemisch von 150 ccm Essigsäure-anhydrid und 340 ccm Benzol bei 0° ein Essigsäure-Gehalt von 60% erreicht, während bei Verwendung von Schwefelsäure unter sonst gleichen Bedingungen in 5 Stdn. 0%, in 20 Stdn. nur 24.6% Essigsäure aufgenommen wurde. Die außerordentliche starke katalytische Wirkung der Perchlorsäure ermöglicht, die Acetylierung mit geringeren Katalysator-Mengen und bei niedrigerer Temperatur durchzuführen als bei Verwendung von Schwefelsäure oder anderen bekannten Katalysatoren. Sie hängt wahrscheinlich mit der alle gewöhnlichen anorganischen Säuren übertreffenden Fähigkeit der Perchlorsäure zur Ausnutzung schwacher Affinitäten unter Bildung oxoniumsalz-artiger Verbindungen zusammen.

2. Schwefelsäure und in noch höherem Grade Perchlorsäure wirken bei der Acetylierung der Cellulose schon in sehr geringen Konzentrationen stark beschleunigend. So genügt z. B. schon ein Zusatz von 15 mg Perchlorsäure zu einem Gemisch von 20 ccm Essigsäure-anhydrid und 20 ccm Eisessig, um Baumwoll-Linters (5 g) in 24 Stdn. bei 32° bis praktisch zur Stufe des Triacetats zu acetylieren (61% Essigsäure). Die zur ausreichenden Katalyse der Cellulose-Acetylierung erforderlichen Säure-Mengen sind somit von gleicher Größenordnung, wie die bei der Acetylierung anderer organischer Verbindungen erwähnten Minimalwerte⁶⁾. Bei sehr kleinen Säure-Konzentrationen erhält man allerdings bei fortschreitender Acetylierung nicht die üblichen klaren, mehr oder minder zähflüssigen Lösungen, sondern zähe Gallerten, die mitunter noch die Struktur der ursprünglichen Fasern, allerdings in mehr oder minder gequollenem Zustande, erkennen lassen. Die Bildung von Lösungen ist kein Kriterium für die Vollständigkeit der Acetylierung, sondern der Ausdruck einer durch höhere Katalysator-Konzentrationen bewirkten „Depolymerisation“ der Cellulose bzw. ihres Esters unter Steigerung der Löslichkeit im Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Eisessig. Es fehlt jeder experimentelle Beweis dafür, daß Schwefelsäure oder Perchlorsäure, die zwar in hochkonzentrierter wäßriger Lösung Cellulose unter Zersetzung auflösen, in dem aus Essigsäure-anhydrid und Eisessig bestehenden Acetylierungs-Medium in den sehr kleinen Konzentrationen, in denen sie bereits die praktisch vollständige Acetylierung der Cellulose in mäßigen Zeiten und bei mäßigen Temperaturen gestatten, eine merkliche Lösungswirkung auf die Cellulose ausüben, bzw. daß ihre lösende Wirkung größer ist als bei anderen starken anorganischen Säuren, wie Phosphorsäure, oder bei Salzen, wie Chlorzink, die erst in viel größerer (ca. 100-facher) Konzentration eine ähnliche Acetylierungs-Geschwindigkeit ergeben. Die überragende katalytische Wirkung der Schwefelsäure und Perchlorsäure bei der Acetylierung der Cellulose und anderer organischer Verbindungen⁷⁾ dürfte vielmehr auf spezifischen, strukturell bedingten Eigenschaften der beiden Säuren beruhen.

3. Die bei der Acetylierung von Cellulose in Gegenwart von Schwefelsäure beobachtete Bildung von Misch-Estern, die sowohl Acetatgruppen als auch Gruppen der Katalysator-Säure enthalten, ist kein allgemeines Charakteristikum für die Acetylierung der Cellulose in Gegenwart von sauren

⁶⁾ Skraup, Monatsh. Chem. **19**, 458 [1898].

⁷⁾ Smith u. Orton, Journ. chem. Soc. London **95**, 1060 [1909].

Katalysatoren. Bei der Verwendung von Perchlorsäure als Katalysator sind sowohl die im homogenen als auch die im heterogenen System gewonnenen Cellulose-Primär-acetate perchlorsäure-frei, auch wenn die Perchlorsäure-Mengen die zur vollständigen Acetylierung der Cellulose notwendigen weit übersteigen. Die Prüfung auf gebundene Perchlorsäure erfolgte mittels der a. a. O.⁸⁾ beschriebenen mikrochemischen Methyleneblau-Methode; die Reaktion gestattet, bei der angegebenen Arbeitsweise noch 0.01% HClO_4 in Cellulose-acetaten nachzuweisen.

Mikrochemische Prüfung von Cellulose-acetaten auf Perchlorsäure mit Methyleneblau: 2.5 g Cellulose-acetat werden entsprechend der Methode von Knoevenagel und Koenig $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50—60° mit 50 ccm 75-proz. Alkohol quellen lassen, 125 ccm 0.5-n. NaOH zugesetzt, eben auf 50° erwärmt und 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Dann wird ein Stückchen Lackmuspapier in den Kolben gegeben, mit Essigsäure schwach angesäuert, zur Neutralisation des von der Cellulose festgehaltenen Alkalis noch kurze Zeit unter Umschütteln im Wasserbade erhitzt, abgesaugt und der Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 5 ccm Wasser digeriert. 1 Tropfen der erhaltenen Lösung wird dann auf dem Objektträger eingedampft, 1 Tropfen 0.2-proz. Methyleneblau-Lösung zugesetzt und bei schwacher (100-facher) Vergrößerung beobachtet. Bei Gegenwart von Perchlorsäure entstehen blau bis blauviolette, spießförmige Krystalle und Nadeln, die häufig zur sog. Sonnenform zusammentreten.

Acetylierung der Cellulose mit Perchlorsäure als Katalysator im homogenen System: 2.25 g Baumwoll-Linters wurden mit 17.8 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Essigsäure-anhydrid und Eisessig unter Zusatz von 0.0560 g Perchlorsäure (70-proz.) 23 Stdn. bei Zimmer-Temperatur acetyliert, mit Eisessig verdünnt, mit Wasser gefällt und in fließendem Wasser gewaschen. Methyleneblau-Reaktion negativ.

Acetylierung der Cellulose mit Perchlorsäure als Katalysator im heterogenen System: 5 g Baumwoll-Linters wurden in 1-n. Perchlorsäure eingeweicht, auf 6.63 g abgepreßt und 2.5 Stdn. bei 0° mit 75 ccm Essigsäure-anhydrid und 170 ccm Benzol acetyliert. Methyleneblau-Reaktion negativ.

Der Abwesenheit von gebundener Perchlorsäure entspricht die gute Stabilität der mit Perchlorsäure als Katalysator unter geeigneten Bedingungen hergestellten Primär-acetate.

4. In Gegenwart von Perchlorsäure als Katalysator verläuft die Acetylierung der Cellulose bei niedrigen Temperaturen mit einer bisher nicht beobachteten Geschwindigkeit. Behandelt man z. B. im Anschluß an das 3. Beispiel des Patentes der Bad. Anilin- & Sodafabrik⁹⁾ gereinigte Ramiefasern (10 g) 5 Min. mit 150 ccm 0.62-mol. HClO_4 , preßt auf 13.8 g ab und acetyliert bei 0° unter Rühren mit einem Gemisch von 150 ccm Essigsäure-anhydrid und 340 ccm Benzol, so steigt der Essigsäure-Gehalt nach einer „Induktionsperiode“, deren Bedeutung a. a. O.

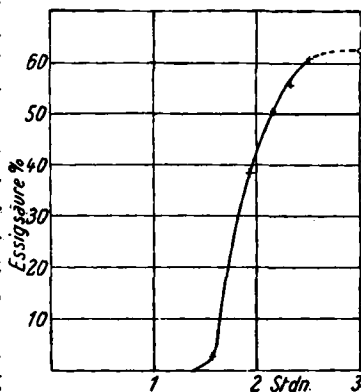


Fig. 1.

Acetylierung von Cellulose im heterogenen System in Gegenwart von Perchlorsäure als Katalysator.

⁸⁾ D. Krüger u. E. Tschirch, Ztschr. analyt. Chem. (im Druck).

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 184201 [1904].

diskutiert werden wird, innerhalb 30 Min. von praktisch 0 bis auf 50%, in einer weiteren halben Stunde bis praktisch auf denjenigen des Triacetates empor (vergl. Fig. 1). Ähnliche Kurven wurden bei anderen Cellulose-Materialien erhalten, wobei natürlich die Geschwindigkeit von der Art des betreffenden Präparates beeinflusst wird.

Eine ausführliche Besprechung dieser kinetischen Untersuchungen wird an anderer Stelle erfolgen. Hier sei nur folgendes hervorgehoben: Bernoulli, Schenk und Hagenbuch¹⁰⁾ haben auf Grund von Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Acetylierung der Cellulose mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid ohne Katalysator Schlüsse auf die Reaktions-Zugänglichkeit der einzelnen OH-Gruppen im Cellulose-Molekül gezogen und Versuche bei Gegenwart von Katalysatoren als Grundlage für solche Betrachtungen abgelehnt, weil hier „die Erscheinungen der Hydrolyse den reinen Acetylierungs-Vorgang so stark überlagern, daß es nicht möglich ist, über dessen Verlauf etwas auszusagen“. Verfasser halten diese Auffassung nicht für zutreffend. Es erscheint nicht gerechtfertigt anzunehmen, daß die glatte Acetylierung der Cellulose zu hochviscosen Acetaten, die in Gegenwart hochaktiver Katalysatoren, wie HClO₄, schon bei kleinsten Säure-Konzentrationen und bei niedrigen Temperaturen gelingt, mehr durch Nebenreaktionen gestört ist, als die Acetylierung mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid allein, die hohe Temperaturen und lange Acetylierungs-Zeiten erfordert und nicht zu hochmolekularen, wertvollen Cellulose-acetaten geführt hat. Die Möglichkeit, aus dem zeitlichen Verlauf der Acetylierung Schlüsse strukturchemischer Art zu ziehen, wäre überhaupt nur dann gegeben, wenn außer dem eigentlichen Acetylierungsvorgang auch die durch den heterogenen Charakter der Reaktion bedingten Komplikationen, wie der Einfluß der Wachstums-Struktur der Fasern, Benetzungs-, Diffusions- und Quellungs-Vorgänge u. a. in Rechnung gesetzt werden könnten.

Für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse sprechen wir Hrn. Prof. Freundlich unsern herzlichsten Dank aus.

290. Roland Scholl und Oskar Böttger: Über freie organische Radikale, 10. Mitteil.¹⁾: Die „Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle“ als neuartige, stickstoff-haltige, einheitlich krystallisierte, freie Radikale mit einwertigem Sauerstoff und als Bildner von Molekülverbindungen mit Methan-Kohlenwasserstoffen.

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 5. Juni 1931.)

Aus den gelben Monoximen von Aryl- α -anthrachinonylketonen entstehen, wie in den Mitteilungen 5–7 berichtet worden ist²⁾, mit Zinkstaub und alkohol. Ammoniak violettblaue Verbindungen von guter Krystallisationsfähigkeit, die in organischen Mitteln tiefgefärbt, zum Teil lebhaft fluoreszierende, luft-beständige, aber licht-empfindliche Lösungen bilden und durch Molekulargewichts-Bestimmungen in schmelzendem Campher (176⁰) und gefrierendem Nitro-benzol (6⁰), sowie durch den Verbrauch einer

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta. **13**, 534 [1930].

¹⁾ 9. Mitteil.: B. **64**, 1170 [1931]. ²⁾ B. **60**, 1236, 1685 [1927], **61**, 968 [1928].