

**120. Wilhelm Traube, Bruno Blaser und Erich Lindemann: Über Cellulose-Schwefelsäure-ester (II. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1932.)

Vor etwa 4 Jahren<sup>1)</sup> teilten wir mit, daß Cellulose durch sehr vorsichtige Behandlung mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd in einen sauren Schwefelsäure-ester übergeführt wird, der auf eine Sechskohlenstoff-Gruppe der Cellulose genau drei Schwefelsäure-Reste enthält. Die Verbindung wurde in Gestalt ihres ziemlich schwer löslichen neutralen Kaliumsalzes,  $C_6H_7O_6(SO_3K)_3$ , isoliert.

Etwas später berichteten Gebauer-Füllnegg, Stevens und Dingler<sup>2)</sup>, daß saure Cellulose-sulfate auch bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure in Gegenwart von Pyridin auf Cellulose bei Wasserbad-Temperatur sich bilden; wobei aber nicht ein einheitliches Cellulose-trisulfat entsteht, sondern ein Ester bzw. ein Ester-Gemisch, das auf 6 Kohlenstoffe der Cellulose höchstens 2.7—2.8 Schwefelsäure-Reste enthält.

Bereits im Mai 1926 hatte die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, ein Verfahren zum Patent angemeldet, das gleichfalls die Gewinnung saurer Cellulose-Schwefelsäure-ester mit Hilfe von Chlor-sulfonsäure und Pyridin zum Gegenstande hatte. Dieses letztere Verfahren unterscheidet sich von dem von Gebauer-Füllnegg, Stevens und Dingler beschriebenen dadurch, daß die Reaktions-Bedingungen schonender für die Cellulose sind, indem es einerseits eine Temperatur von nur 80°, andererseits aber einen größeren Überschuß von Pyridin vorschreibt. Dementsprechend bewahrt hier das Reaktionsprodukt noch eine gewisse Faserstruktur, während Gebauer-Füllnegg, Stevens und Dingler das Reaktionsprodukt als eine homogene, gelatinöse Substanz beschreiben.

Wir sind der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zu großem Dank verpflichtet, daß sie uns mit ihrer Patentanmeldung bereits vor deren Veröffentlichung bekannt gemacht und sich damit einverstanden erklärt hat, daß ihr Verfahren und die danach dargestellten Produkte von uns nach verschiedenen Richtungen untersucht wurden. In dieser Hinsicht war es uns vor allem wichtig, eine Vergleichung der Eigenschaften unseres Cellulose-trisulfates mit denen der Produkte vorzunehmen, die nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. erhalten werden. Auch nach der Arbeitsvorschrift des letzteren Verfahrens werden durch Chlor-sulfonsäure in Gegenwart von Pyridin nicht mehr als etwa 2.5 Schwefelsäure-Reste in eine  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe eingeführt. Wir versuchten unsererseits, auf diesem Wege die Überführung in ein einheitliches Trisulfat dadurch zu erzwingen, daß wir die Einwirkungsdauer des Sulfonierungsgemisches auf mehrere Wochen verlängerten. Die Menge der in das Cellulose-Molekül eintretenden Schwefelsäure-Reste stieg hierbei auch tatsächlich an, und wir erhielten Produkte, bei denen das Verhältnis der auf eine  $C_6$ -Gruppe eingeführten  $SO_3H$ -Reste etwa dem Verhältnis 1 : 2.9 entsprach. Wir können auf Grund der Analysen-Resultate aber noch nicht behaupten, daß die Relation 1 : 3 bei den von uns auf diesem Wege dargestellten Cellulose-sulfaten wirklich erreicht worden wäre. Es hat den Anschein, als ob für ein völlig gleichmäßiges

<sup>1)</sup> B. 61, 754 [1928].<sup>2)</sup> B. 61, 2000 [1928].

Durchreagieren der Cellulose mit dem Sulfonierungsgemisch große Hindernisse zu überwinden sind, sobald das Reaktionsgemisch Pyridin enthält<sup>3)</sup>. In auffallendem Gegensatz hierzu ist es andererseits nicht möglich, bei der direkten Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Cellulose weniger hoch sulfonierte Produkte zu erhalten als das Trisulfat. Dieses entsteht auch dann, wenn man das Anhydrid mit einem großen Cellulose-Überschuß reagieren läßt.

Das früher von uns beschriebene Verfahren zur Darstellung des Cellulose-trisulfats mit Hilfe dampfförmigen, mit Luft verdünnten Schwefeltrioxyds ist nicht nur zeitraubend, sondern auch gelegentlichem Mißlingen ausgesetzt, da, sofern nicht bestimmte Bedingungen peinlich eingehalten werden, unfehlbar eine Verkohlung der Cellulose eintritt. Wir haben nun gefunden, daß man an Stelle des dampfförmigen Schwefeltrioxyds viel vorteilhafter die leicht darstellbare und eine Zeit lang haltbare Lösung des Anhydrids in Schwefelkohlenstoff verwenden kann<sup>4)</sup>. Wir benutzten meist eine 5–6-proz. derartige Schwefeltrioxyd-Lösung, deren Gehalt an Trioxyd zunächst titrimetrisch ermittelt wurde. Man berechnete darauf die Menge der anzuwendenden bzw. in Trisulfat überzuführenden Cellulose, von der aber — was sich als zweckmäßig erwiesen hatte — immer ein sehr großer Überschuß genommen wurde. Es genügt, diese Cellulose, die natürlich von Feuchtigkeit möglichst frei sein muß, unter äußerer Kühlung mit der Schwefeltrioxyd-Schwefelkohlenstoff-Mischung während 20–30 Min. kräftig durchzuschütteln, um die Umsetzung herbeizuführen. Sobald das Schwefelsäure-anhydrid annähernd vollständig verbraucht ist, trägt man das Reaktionsprodukt, das im Schwefelkohlenstoff suspendiert ist und natürlich noch sehr viel unangegriffene Cellulose enthält, mitsamt dem anhaftenden Schwefelkohlenstoff in ständig bewegte Kalilauge ein, deren Menge gegenüber derjenigen des verwendeten Anhydrids einen gewissen Überschuß darstellen muß. Die von der nicht angegriffenen Cellulose getrennte alkalische Lösung wird dann in der früher beschriebenen Weise auf das Kalium-Cellulose-trisulfat verarbeitet. Dieses Verfahren zur Gewinnung des letzteren Salzes bedeutet eine sehr erhebliche Verbesserung gegenüber dem früher beschriebenen, denn man kann nicht nur eine viel größere Cellulose-Menge auf einmal verarbeiten, die Versuchsdauer ist sehr viel kürzer und — was am wichtigsten ist — eine Verkohlung der Cellulose tritt niemals ein. Ferner kommt die früher gebrauchte, zerbrechliche Glasapparatur in Wegfall. Um den Darstellungs- bzw. Verarbeitungs-Prozeß möglichst schonend zu gestalten, verfahren wir öfters auch so, daß wir nach erfolgter Umsetzung der Cellulose mit dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefeltrioxyd dem Reaktionsgemisch in diesem Versuchs-Stadium einen Überschuß von Pyridin zufügten, und es erst dann mit der wäßrigen Kalilauge in Berührung brachten.

Was die Eigenschaften der nach diesem neuen Verfahren dargestellten Cellulose-schwefelsäure anbetrifft, so stimmen sie in jeder Beziehung mit denen der früher unter Verwendung dampfförmigen Schwefelsäure-anhydrids dargestellten überein, so daß an der Identität der nach beiden

<sup>3)</sup> Chlor-sulfonsäure für sich, d. h. ohne Gegenwart von Pyridin, baut nach Claesson, Journ. prakt. Chem. [2] 200, 18, bekanntlich die Cellulose zu einem Glucose-Schwefelsäure-ester ab.

<sup>4)</sup> Auch in vielen anderen Fällen kann, wie wir fanden, die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Schwefeltrioxyds für Sulfonierungszwecke Verwendung finden.

Verfahren entstehenden Verbindungen nicht zu zweifeln ist. Neu dargestellt haben wir von den Salzen dieses Cellulose-trisulfates das Ammoniumsalz. Wir erhielten es aus dem Kaliumsalz auf dem Wege über das basische Bleisalz der Säure, das beim Zugeben von Bleiessig zu einer Lösung von Kalium-Cellulose-trisulfat als schwer löslicher Niederschlag ausfällt.

Wir haben die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf Cellulose schließlich auch in Gegenwart von Pyridin vor sich gehen lassen, wobei wir in der Weise verfahren, daß wir der Schwefelkohlenstoff-Lösung des Schwefeltrioxyds einen Überschuß von Pyridin zufügten, den Schwefelkohlenstoff verdampften, in den Rückstand Cellulose eintrugen und das Gemisch dann erhitzen. Auch hier zeigte es sich, daß die Cellulose selbst bei einer Einwirkungsdauer von 7 Tagen nicht durchzureagieren vermag und infolgedessen kein einheitliches Produkt entsteht. Dasselbe enthielt nur etwa 2.6 Schwefelsäure-Reste auf eine  $C_6$ -Gruppe der Cellulose und glich in seinen Eigenschaften vollständig dem Produkt, das nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie bzw. demjenigen von Gebauer-Fülneegg, Stevens und Dingler erhalten wird.

Sowohl bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure als auch von Schwefeltrioxyd auf Pyridin entsteht bekanntlich die *N*-Pyridinium-sulfonsäure, und diese Verbindung ist zweifellos bei unseren zuletzt erwähnten Versuchen, wie bei denjenigen der I.-G. Farbenindustrie und denjenigen Gebauer-Fülneeggs, Stevens' und Dinglers das eigentliche, bei der Sulfonierung wirksame Agens<sup>5)</sup>.

Bei der in Gegenwart von Pyridin erfolgenden Überführung der Cellulose in ihren sauren Schwefelsäure-ester, erhält man diesen zunächst in Gestalt seines Pyridinsalzes, das wir ohne Schwierigkeiten sowohl in das Kalium-, wie das Natriumsalz überführen konnten. Von diesen beiden Salzen eignet sich das Kaliumsalz wegen seiner Schwerlöslichkeit wenig für die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Messungen, weshalb wir diese mit dem Natriumsalz ausführten. Umgekehrt erwies sich bei dem direkt aus Schwefeltrioxyd und Cellulose dargestellten Cellulose-trisulfat nur das Kaliumsalz als ge-

	Kaliumsalz der Cellulose-schwefelsäure, aus $SO_3$ und Cellulose	Natriumsalz der Cellulose-schwefelsäure, dargestellt aus $ClSO_3H$ und Cellulose in Gegenwart von Pyridin
Zusammensetzung...	$C_6H_7O_5(SO_3K)_3$	$C_6H_7,39O_5(SO_3Na)_{2,61}$
Kupferzahl .....	4—5	zeigt kein wahrnehmbares Reduktionsvermögen gegenüber alkalischer Kupferlösung
Viscosität .....	In 1-proz. wäßriger Lösung annähernd diejenige reinen Wassers	hoch; bei 25° zeigte eine 1-proz. Lösung eine Durchlaufzeit von 140 " (Wasser-Wert des Viscosimeters 11 ")
Drehungsvermögen ..	$[\alpha]_D^{18} = -5.0$ bis $-7.5$	$[\alpha]_D^{15} = -21.0^0$

<sup>5)</sup> Durch die in den letzten Jahren veröffentlichten schönen Arbeiten P. Baumgartens und seiner Mitarbeiter wurde die Eigenschaft der *N*-Pyridinium-sulfonsäure als eines äußerst wirksamen, allgemein anwendbaren Sulfonierungsmittels festgestellt: B. 59, 1166, 1976 [1926].

eignetes Material für die entsprechenden Versuche. In der Tabelle auf S. 605 wird also ein Kaliumsalz mit einem Natriumsalz verglichen, was für die hier in Betracht kommenden Eigenschaften bzw. Messungen, d. h. für Reduktionsvermögen<sup>6)</sup> (Kupferzahl), optisches Drehungsvermögen und Viscosität wäßriger Lösungen, ohne weiteres möglich ist.

Aus den stark voneinander abweichenden Eigenschaften der beiden Salze muß geschlossen werden, daß es sich hier nicht um Ester bzw. um Salze von Ester-säuren handeln kann, die sich vom gleichen Grundkörper ableiten. Das verhältnismäßig geringe Mehr an Schwefelsäure-Resten, die die ohne Zuhilfenahme von Pyridin dargestellte Cellulose-schwefelsäure gegenüber der andern enthält, kann die großen Unterschiede in den Salzen allein nicht erklären. Aus dem fast vollständigen Fehlen einer Viscosität bei den Lösungen der ersteren Salze geht mit Sicherheit hervor, daß ihre Entstehung mit einer Verkleinerung des Cellulose-Moleküls einhergeht. Allerdings ist nicht leicht zu erklären, in welcher Weise es bei der unter Ausschluß von Wasser erfolgenden Einwirkung des für sich nicht sauren Schwefeltrioxyds zu einem eigentlichen chemischen Abbau des Cellulose-Moleküls kommen sollte. Das verhältnismäßig geringe Reduktionsvermögen des Salzes spricht auch nicht für einen solchen. Vielleicht könnte die Annahme gemacht werden, daß, solange noch nicht alle freien Hydroxylgruppen der Cellulose mit Schwefelsäure-Resten besetzt sind, d. h. solange die Cellulose mit dem Sulfonierungsmittel noch nicht völlig durchreagiert hat, es noch nicht zu einer Zerstörung der Micellarstruktur der Cellulose im Sinne der bekannten Anschauungen K. H. Meyers und H. Marks kommt, daß diese aber eintritt, wenn alle Hydroxyl-Wasserstoffatome durch den stark sauren Sulfosäure-Rest ersetzt sind.

Da jedenfalls die in Gegenwart von Pyridin durch Sulfonierung aus Cellulose entstehenden sauren Sulfate der Cellulose näher stehen als das von uns zuerst erhaltene einheitliche Trisulfat, so ist nur für die ersteren die Bezeichnung als Cellulose-sulfate angebracht. Das durch direkte Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Cellulose entstehende Trisulfat soll, um es von jenen zu unterscheiden, von jetzt ab hier kurz als Hydro-cellulose-trisulfat bezeichnet werden. Daß auch diesem letzteren noch ein hohes Molekulargewicht zukommen muß, darf man aus bestimmten Eigenschaften desselben schließen; z. B. aus seiner von uns schon früher beschriebenen Fähigkeit, in vielen Fällen die Rolle eines Schutzkolloides zu spielen, sowie aus der Fähigkeit, durch seine Gegenwart die Fällung vieler Niederschläge, wie diejenige des Bariumsulfats, Quecksilberchromats, Bleijodids, zu verhindern. Wie wir jetzt feststellten, sind die gleichen fällungs-verhindernden Eigenschaften auch den in Gegenwart von Pyridin dargestellten, hoch viscose Lösungen bildenden eigentlichen Cellulose-sulfaten eigentümlich.

Daß die Hydro-cellulose-sulfate in wäßriger Lösung eine bestimmte Leitfähigkeit besitzen, geht aus den im Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie in Ludwigshafen ausgeführten, in unserer ersten Arbeit mitgeteilten Messungen hervor. Versuche, die wir jetzt bezüglich des osmotischen Druckes bzw. der Siedepunkts-Erhöhung wäßriger Lösungen dieser

<sup>6)</sup> Unter „Kupferzahl“ wird hier die Zahl verstanden, die angibt, wieviel Gramm Kupfer von einer 100 g Cellulose enthaltenden Menge der Alkali-Cellulose-sulfate beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung als Kupferoxydul gefällt wird.

Salze anstellten, ergaben, daß der Siedepunkt des Wassers sich nach Auflösung derselben so gut wie gar nicht erhöht. Für Lösungen, die bis zu 10 % des Salzes enthielten, wurde in zahlreichen Versuchen übereinstimmend eine Siedepunkts-Erhöhung von nur 0.01--0.07° beobachtet. Das gleiche Verhalten konnten wir auch für die Salze der eigentlichen Cellulose-sulfate feststellen.

Daß manche Salze, wie die Seifen und gewisse Kongofarbstoffe, nach ihrer Auflösung in Wasser den Siedepunkt desselben nicht im Verhältnis ihres chemischen Molekulargewichtes und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung erhöhen, ist bekannt. Die Salze der Hydro-cellulose- und Cellulose-sulfate bieten ein neues Beispiel dieser Anomalie.

Zur Wiederabspaltung der Schwefelsäure-Reste aus dem Hydro-cellulose-sulfat bedienten wir uns eines Verfahrens, das für die Cellulose-sulfate von Gebauer-Fülneegg, Stevens und Dingler und für ganz ähnliche Zwecke bereits vorher von Hönig und Schubert<sup>7)</sup> angewendet worden war, nämlich des Erhitzens der Verbindung mit methylalkoholischer Salzsäure. Allerdings ist dieses Reagens ohne jede Einwirkung auf das in Alkohol nicht lösliche Kalium-Hydro-cellulose-sulfat. Wir verfahren daher so, daß wir das durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf überschüssige Cellulose entstehende, also freie Hydro-cellulose-schwefelsäure enthaltende Produkt direkt in die methylalkoholische Salzsäure eintrugen. Die unangegriffene Cellulose blieb hierbei zurück, während der Schwefelsäure-ester in Lösung überging. Beim Erhitzen der letzteren wurden die Schwefelsäure-Reste quantitativ abgespalten, indem gleichzeitig die Lösung sich durch Abscheidung eines sehr feinen Niederschlages trübte. Derselbe war in Natronlauge und Schweizerischer Lösung restlos löslich und gab bei der Analyse auf die Formel  $C_6H_{10}O_5$  stimmende Zahlen. Seine Kupferzahl wurde zu 3.5–4.7 gefunden.

Bei dieser Abspaltung der  $SO_3H$ -Gruppen aus dem Hydro-cellulose-sulfat befindet sich dieses letztere sogleich in Lösung und ist in dieser offenbar dem hydrolysierenden Einfluß der freien Salzsäure besonders ausgesetzt. Die sich abspielende Reaktion dürfte sich deswegen kaum auf eine Ester-Verseifung beschränken, sondern gleichzeitig auch in einem gewissen chemischen Abbau des die Säure-Reste tragenden Moleküls bestehen. Die bei der Spaltung erhaltene Substanz stellt also wohl kaum mehr die eigentliche Stammsubstanz des für den Versuch verwendeten Esters dar.

### Beschreibung der Versuche.

Herstellung der Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelkohlenstoff.<sup>1)</sup>

Rauchende Schwefelsäure mit einem Anhydrid-Gehalt von 70 % wurde in einer Waschflasche in einem Bade von konz. Schwefelsäure erwärmt und das abdestillierende Schwefeltrioxyd durch einen schwachen Luftstrom in eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Waschflasche geleitet. Zwischen beide Gefäße war ein leerer Kolben geschaltet, um mitgerissene Schwefelsäure-Tröpfchen zurückzuhalten und ein eventuelles Zurücksteigen des Lösungsmittels ungefährlich zu gestalten. Sämtliche Teile der Apparatur waren durch Schiffe verbunden. Feuchtigkeit wurde sorgfältig ausgeschlossen. Der verwendete reine Schwefelkohlenstoff wurde vor dem Versuch jedesmal frisch destilliert, die einem Gasometer entnommene Luft war sorgfältigst getrocknet. Durch gut geregelte Kühlung ist zu bewirken, daß der Schwefelkohlenstoff sich nicht erhitzt, daß aber andererseits

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. 8, 708 [1885].

sich aus der Lösung kein festes Schwefeltrioxyd abscheidet, da solches kaum wieder in Lösung zu bringen ist. Zur Gehalts-Bestimmung wurde ein bestimmtes Volumen der Lösung vorsichtig in kaltes Wasser gebracht und die entstandene Schwefelsäure titriert. Es gelingt, 20—30-proz. Lösungen von  $\text{SO}_2$  in Schwefelkohlenstoff herzustellen. Diese Lösungen sind einige Zeit haltbar; zur Cellulose-Veresterung wurden jedoch stets frisch bereitete Lösungen verwandt.

### Herstellung von Kalium-Hydro-cellulose-trisulfat.

50 g scharf getrocknetes ( $100^\circ$ , 1 mm,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), fein zerschnittenes Filtrierpapier wurde in einer geräumigen Flasche mit 750 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff überschichtet und dann unter Eiskühlung und heftigem Umschütteln mit einer Lösung von 25 g Schwefeltrioxyd in 200 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch auf der Maschine geschüttelt, wobei man durch gelegentliches Kühlen dafür sorgte, daß keine Temperatur-Erhöhung über  $20^\circ$  eintrat. Nach 45 Min. wurde der noch schwach rauchende Schwefelkohlenstoff abgossen und das Reaktionsprodukt 2-mal mit reinem Lösungsmittel gewaschen. Man trug sodann die schwach bräunlich verfärbten Papierstückchen vorsichtig in 450 ccm durch Kältemischung gekühlte, heftig turbinierte 1-n. Kalilauge ein. Sobald die nicht angegriffene, in der Lösung schwimmende Cellulose ein energisches Durchrühren der Flüssigkeit verhinderte, wurde auf  $40-50^\circ$  erwärmt, abgesaugt und in die wiederum gekühlte Lösung der Rest des Reaktionsproduktes eingetragen. Die auf  $50^\circ$  erwärmte Lösung wurde abgesaugt und die nicht in Reaktion getretene Cellulose mit wenig heißem Wasser gewaschen. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 39 g, d. h. 11 g Cellulose hatten reagiert. Die Lösung schied nach längerem Stehen in Eis das Kalium-Hydro-cellulose-trisulfat ab, das abzentrifugiert und einige Male mit Alkohol und Aceton behandelt wurde. Ausbeute an trockenem Produkt: 23.5 g = 65 % d. Th., auf in Lösung gegangene Cellulose berechnet.

0.2453 g Sbst. (bei  $80^\circ$  getrocknet): 0.1270 g  $\text{CO}_2$ , 0.0344 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1956 g Sbst.: 0.0991 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2657 g Sbst.: 0.3683 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{SO}_3\text{K})_3$ . Ber. C 13.94, H 1.36, K 22.72, S 18.59.

Gef. „ 14.12, „ 1.57, „ 22.73, „ 19.04.

Molekulargewichts-Bestimmungen, die nach Landsberger in wäßriger Lösung ausgeführt wurden, zeigten nur geringe Siedepunkts-Erhöhungen.

0.4798 g Sbst. in 16.33 g Wasser: Diff.  $+0.02^\circ$ . — 1.2315 g Sbst. in 13.41 g Wasser: Diff.  $+0.06^\circ$ . — 0.8475 g Sbst. in 8.02 g Wasser: Diff.  $+0.01^\circ$ . — 1.1018 g Sbst. in 9.97 g Wasser: Diff.  $+0.07^\circ$ .

Prozentgehalt der Lösung.....	2.9	8.4	9.6	9.9
-------------------------------	-----	-----	-----	-----

Siedepunkts-Erhöhung.....	0.02°	0.06°	0.01°	0.07°
---------------------------	-------	-------	-------	-------

Optische Drehung in wäßriger Lösung ( $c = 2.097$ ,  $l = 1$  dm):  $\alpha^{18} = -0.15^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -7.2^\circ$ .

Herstellung des Ammoniumsalzes: 10 g Kalium-Hydro-cellulose-trisulfat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die ca.  $60^\circ$  warme Lösung unter heftigem Rühren in warme Bleiessig-Lösung langsam eingetropft. Der Niederschlag von basischem Bleisalz wurde abgeschleudert und 4-mal mit je 120 ccm Wasser gewaschen. Das Salz wurde dann in 150 ccm Wasser suspendiert, die Lösung mit 15 ccm 7.4-proz. Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln wurde das Bleisulfid abzentrifugiert. Da die Lösung noch geringe Kaliummengen enthielt, wurde

sie durch Stehen im Vakuum von überschüssigem  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  annähernd befreit und nochmals in Bleiessig eingetropft. Durch gleiches Verfahren wie oben gewann man schließlich eine asche-freie Lösung des Ammoniumsalzes, die im Vakuum zur Trockne gebracht wurde. Der Rückstand wurde bei  $50^\circ$  2 Stdn. im Hochvakuum belassen, mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle behandelt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde zentrifugiert, mehrere Male mit Alkohol und Aceton gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.4 g.

I. Ammoniumsalz aus mit gasförmigem  $\text{SO}_3$  hergestelltem Kaliumsalz.

0.2234 g Sbst.: 0.0002 g Asche. — 0.3392 g Sbst.: 0.1939 g  $\text{CO}_2$ , 0.1421 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1733 g Sbst.: 13.9 ccm  $\text{N}$  ( $21^\circ$ , 756.3 mm).

II. Ammoniumsalz aus Kaliumsalz, das mit Hilfe der  $\text{SO}_3$ -Lösung in Schwefelkohlenstoff dargestellt worden war.

0.4207 g Sbst.: 0.0005 g Asche. — 0.2433 g Sbst.: 0.1394 g  $\text{CO}_2$ , 0.1041 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1912 g Sbst.: 15.58 ccm  $\text{N}$  ( $21^\circ$ , 761.0 mm). — 0.2283 g Sbst.: 0.3472 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{SO}_3\text{NH}_4)_3$ . Ber. C 15.88, H 4.22, N 9.29, S 21.22.

I. Gef. „ 15.59, „ 4.64, „ 9.09, —

II. „ „ 15.62, „ 4.78, „ 9.30, „ 20.89.

Kupferzahlen. Die Bestimmungen wurden nach Pavy ausgeführt. Salz I. Gef. 5.2; 4.6. Salz II. Gef. 4.7.

### Verseifung der Hydro-cellulose-Schwefelsäure.

33 g scharf getrocknetes, fein zerschnittenes Filtrierpapier wurden unter 400 ccm Schwefelkohlenstoff mit 16.5 g Schwefeltrioxyd (in 90 ccm  $\text{CS}_2$  gelöst) unter den oben angegebenen Bedingungen umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig in 300 ccm wasser-freies Methanol eingetragen und die nicht gelöste Cellulose mit 100 ccm Methanol nachgewaschen. Man versetzte die Lösung dann mit 20 ccm 10-proz. methylalkohol. Salzsäure und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dieser Zeit hatte sich ein feinverteilter Niederschlag abgeschieden, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen 3.9 g wog. Da 25 g Cellulose der Reaktion entgangen waren, betrug die Ausbeute ca. 50 %. Das Abspaltungsprodukt war in Kupferoxyd-Ammoniak und in Alkalien löslich und wurde aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt.

0.1497 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.2411 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 44.44, H 6.22. Gef. C 43.93, H 6.33.

Die nach Schwalbe-Bertrand bestimmten Kupferzahlen schwankten zwischen 3.5 und 6.

Beispiele: 0.636 g Sbst.: 3.5 ccm  $n_{10}$ - $\text{KMnO}_4$ . Kupferzahl 3.5. — 0.546 g Sbst.: 4.0 ccm  $n_{10}$ - $\text{KMnO}_4$ . Kupferzahl 4.7.

Über die nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G. hergestellten Cellulose-Sulfate.

Zu 120 g Pyridin (reinst, über  $\text{KOH}$  getrocknet), die sich in einem eisgekühlten Kolben von 500 ccm Inhalt befinden, werden 30 g Chlor-sulfonsäure getropft, wobei Zutritt von Luft-Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Man gibt dann zu der dickbreiigen Masse 10 g völlig getrocknete Watte. (Verhältnis ungefähr  $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5:4\text{HSO}_3\text{Cl}:24\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .) Der Kolben wird mit

einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen und in einem mit einem Thermo-regulator versehenen Ölbad auf 80° erwärmt. Das Gemisch wird nach je 20 Min. gut durchgeknetet. Nach 3—3½ Stdn. Erwärmen löst sich eine Probe vollkommen in kaltem Wasser. Man saugt dann heiß ab, wäscht das Reaktionsprodukt 2-mal mit je 60 ccm warmem Pyridin, filtriert wiederum und knetet mit warmem absol. Alkohol, dessen Temperatur höchstens 70° beträgt, mehrmals durch. Das entstandene Cellulose-Derivat, ein weißes, faseriges Pulver, wird im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd theoretisch.

Verseifung des Pyridin-Salzes: 16 g des Pyridin-Salzes wurden in 400 ccm 0.5-proz. methylalkohol. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Verseifungsprodukt wurde mit viel Wasser und Alkohol gewaschen und in der Trockenpistole (100°, 1 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zur Gewichtskonstanz gebracht. Ausbeute 3.9 g, d. h. etwa 90% d. Th. Die Fasern der so wiedergewonnenen Cellulose sind stark angegriffen.

0.2327 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 44.44, H 6.22. Gef. C 43.68, H 6.13.

Kupferzahl nach Schwalbe-Bertrand: 1.0. 0.890 g Sbst.: 1.4 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub>.

Kalium-Cellulose-Sulfat: 2 g Pyridin-Salz werden in eine Mischung von 10 ccm 3-n. Kalilauge und 40 ccm Wasser unter Umrühren eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung und gießt die heiße Lösung in 80 ccm etwa 60° warmen Alkohol. Das ausgefallene Produkt wird zur Entfernung von überschüssigem Alkali nochmals in 40 ccm warmem Wasser gelöst und wiederum mit Alkohol gefällt. Man trocknet im Vakuum-Exsiccator und erhält so ein lockeres weißes Pulver. Seine wäßrige Lösung darf nach 10 Min. langem Erhitzen im Wasserbade weder saure, noch alkalische Reaktion zeigen; sonst ist die Umfällung zu wiederholen.

0.1540 g Sbst. (bei 100°, 1 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.0866 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O. — 0.1841 g Sbst.: 0.0900 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2203 g Sbst.: 0.2920 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>7.35</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>K)<sub>2.65</sub>. Ber. C 15.15, H 1.56, K 21.80, S 17.88.

Gef. „ 15.34, „ 1.89, „ 21.94, „ 18.20.

Aus den gefundenen Werten berechnet sich das Verhältnis: C<sub>6</sub>:K<sub>2.65</sub>:S<sub>2.66</sub>.

Das Salz übt auf Fehlingsche Lösung keine erkennbare reduzierende Wirkung aus.

Das Natriumsalz wurde in analoger Weise hergestellt, wobei möglichst carbonat-freie Lauge benutzt wurde.

0.2376 g Sbst. (100°, 1 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 0.1466 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.3426 g Sbst.: 0.1481 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2349 g Sbst.: 0.3365 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>7.39</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2.61</sub>. Ber. C 16.81, H 1.74, Na 14.02, S 19.55.

Gef. „ 16.83, „ 2.19, „ 14.00, „ 19.67.

Verhältnis C<sub>6</sub>:Na<sub>2.60</sub>:S<sub>2.61</sub>. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

#### Versuche mit verlängerter Reaktionsdauer.

Je 3.75 g scharf getrocknete Watte wurden in ein aus 90 g Pyridin und 22.5 g Chlor-sulfonsäure hergestelltes Sulfurierungsgemisch eingetragen, das sich in einem geräumigen Bombenrohr befand (Verhältnis ungefähr 1 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>:8 HSO<sub>3</sub>Cl:48 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Die Röhren wurden nach dem Zerschmelzen in ein mit einem Thermoregulator versehenes hohes Ölbad gestellt und 8 bzw. 14 Tage auf 78—80° erwärmt, wobei besonders während der ersten



Tage häufig umgeschüttelt wurde. Die Produkte, die faserig, also nicht zusammengeschmolzen waren, wurden in der oben angegebenen Weise mit Pyridin und mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Auch die Überführung in die Alkalisalze geschah nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Die Salze wurden analysiert. Die aus den Analysen-Daten sich ergebende Zusammensetzung derselben bzw. das in den Salzen bestehende Verhältnis  $C_6:SO_3H$  ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Reaktionsdauer	Kaliumsalz	Natriumsalz
$3\frac{1}{2}$ Stdn. ....	$C_6:K_{2.62}:S_{1.67}$	$C_6:Na_{1.60}:S_{1.62}$
8 Tage .....	$C_6:K_{2.97}:S_{1.94}$	$C_6:Na_{1.89}:S_{2.74}$
15 „ .....	$C_6:K_{3.08}:S_{3.06}$	$C_6:Na_{1.88}:S_{2.86}$

#### Optisches Drehungsvermögen in wäßriger Lösung.

Na-Salz ( $3\frac{1}{2}$  Stdn.),  $c = 1.126$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha^{18} = -0.48^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -21.3^\circ$ . — Na-Salz (8 Tage),  $c = 1.729$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha^{18} = -0.72^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -20.8^\circ$ . — Na-Salz (15 Tage),  $c = 1.045$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha^{18} = -0.46^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -21.9^\circ$ . — K-Salz ( $3\frac{1}{2}$  Stdn.),  $c = 0.688$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha^{18} = -0.25^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -18.2^\circ$ .

Die Siedepunkts-Erhöhen wurden nach der Methode von Landsberger mit der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes ( $3\frac{1}{2}$  Stdn.) ausgeführt.

0.1181 g Sbst. in 14.04 g Wasser: Diff.  $0.00^\circ$ . — 0.2391 g Sbst. in 17.18 g Wasser: Diff.  $0.00^\circ$ . — 0.4764 g Sbst. in 15.39 g Wasser: Diff.  $0.02^\circ$ . — 0.5090 g Sbst. in 14.14 g Wasser: Diff.  $0.01^\circ$ . — 1.3592 g Sbst. in 18.70 g Wasser: Diff.  $0.04^\circ$ .

Prozentgehalt der Lösung.....	0.83	1.37	3.00	3.47	6.77
Siedepunkts-Erhöhung.....	0.00°	0.00°	0.02°	0.01°	0.04°

Die Viscosität der bei längerer Einwirkung des Sulfurierungs-Gemisches entstehenden, annähernd vollständig veresterten Produkte ist erheblich geringer als die Viscosität der in nur 3—4 Stdn. gebildeten Verbindungen.

Temperatur  $25^\circ$ , Wasser-Wert des zu allen Messungen verwendeten Viscosimeters nach Ostwald 11.7''.

Tabelle 1.

Prozentgehalt der Lösung	Durchlaufzeiten	
	Na-Salz ( $3\frac{1}{2}$ Stdn.)	Na-Salz (15 Tage)
0.25	57.8''	16.6''
0.5	87.3''	19.7''
1.0	140.7''	24.3''

Als die Viscositäten der Lösungen des Na-Salzes (dargestellt bei einer Einwirkungs-dauer von Chlor-sulfonsäure, Pyridin und Cellulose von  $3\frac{1}{2}$  Stdn.) einmal in reinem Wasser, das andere Mal in 0.5-n. Natronlauge bestimmt wurden, ergab sich bemerkenswerterweise für die wäßrigen Lösungen immer eine erheblich höhere Viscosität (vergl. Tabelle 2 und Kurve 1). Auf eine chemische Veränderung des Salzes in der alkalischen Lösung ist dies Verhalten nicht zurückzuführen; denn wurde das Salz aus der alkalischen Lösung durch Alkohol ausgefällt und dann in reinem Wasser wieder aufgelöst, so ergab diese Lösung bei der Viscositäts-Bestimmung wieder einen normalen, d. h. höheren Wert. Eine 4.33-proz. Lösung hatte die Durchlaufzeit 1040''.

Tabelle 2.

Prozentgehalt	Durchlaufzeiten bei 25°	
	in Wasser	in 1/2-n. NaOH
0.086	32.8"	—
0.22	57.8"	16.3"
0.43	87.3"	21.0"
0.87	140.7"	34.5"
1.51	228.8"	65.8"
2.13	335"	—
3.03	565"	—
4.33	1040"	600"

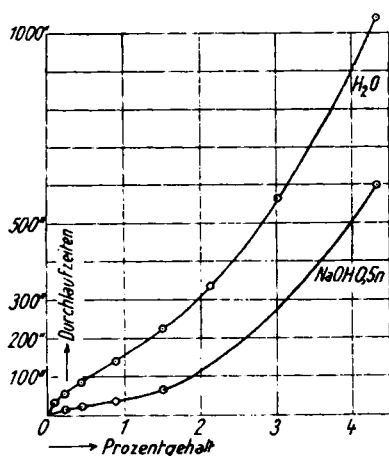


Fig. 1.

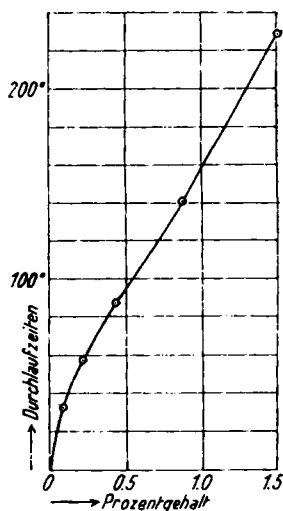


Fig. 2.

Durch längeres Erhitzen schwach alkalischer Lösungen (1/10-NaOH) des Natriumsalzes nimmt die Viscosität der Lösungen stark ab. Eine 8.66-proz. Lösung, deren Viscosität so hoch war, daß sie nicht freiwillig durch das Viscosimeter lief, wurde im geschlossenen Bombenrohr im Dampfbade auf 100° erwärmt.

Dauer des Erhitzens	Durchlaufzeit bei 25°
2 Tage	1530"
5 "	920"
14 "	600"

Läßt man diese Lösungen mehrere Tage bei 0° stehen, so ändert sich ihre Durchlaufzeit nicht.

Die Kurve, welche die Zunahme der Durchlaufzeiten mit der Konzentration darstellt, ist (wie aus Kurve 2 hervorgeht) insofern abweichend von derjenigen anderer hydrophiler Kolloide, als bei niederen Konzentrationen der wäßrigen Lösung die Viscositäts-Erhöhung geringer ist, als gewöhnlich beobachtet wurde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung der Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellte, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.