

Diazo-methan-Lösung zugefügt und über Nacht stehengelassen. Die Stickstoff-Entwicklung wurde während dessen schwächer, ohne ganz aufzuhören. Nach Abfiltrieren von Polymethylenen und Eindampfen im Vakuum wurde bei 13 mm destilliert. Es gingen über: 3.5 g bei 50–55°; dann eine Zwischenfraktion, die noch beißend roch; zuletzt gegen 100° einige Tropfen eines fast geruchlosen viscoseren Öles. Zersetzter Rückstand im Kolben. Die Hauptfraktion zeigte alle Eigenschaften des Methyl-sulfochlorids: Sdp. 159–162°, beißender Geruch, mit Anilin Bildung von Methyl-sulfanilid vom Schmp. und Misch-Schmp. 199°. Die höchstsiedenden Tropfen gaben mit einer Lösung von *p*-Thio-kresol in verd. Lauge Ausscheidung von Thio-kresolmethyläther. Der größte Teil des Sulfochlorids hat also nicht reagiert, sondern nur langsame katalytische Zersetzung von Diazo-methan bewirkt. Ein kleiner Bruchteil ist durch Feuchtigkeits-Spuren in die Sulfonsäure und diese durch das Diazo-methan in ihren Methylester verwandelt worden.

Benzoylchlorid, das sich z. B. mit verd. Lauge langsamer als Methyl-sulfochlorid umsetzt, war mit Diazo-methan innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig umgewandelt.

211. Paul Schorigin und J. Rymaschewskaja: Über den Oxyäthyl-äther der Cellulose und sein Acetat.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftlich. Instituts für Kunstseide, Moskau.]
(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

In den letzten 2–3 Jahren ist die Darstellung des Oxyäthyl-äthers der Cellulose bzw. seines Triacetats, das ohne vorhergehende teilweise Hydrolyse in Aceton löslich ist, in verschiedenen Ländern patentiert worden. Nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie¹⁾, zum Beispiel, behandelt man Alkali-cellulose 10–20 Stdn. mit Äthylenoxyd bei 0–10° und acetyliert die erhaltene Oxyäthyl-cellulose mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von H₂SO₄ oder SO₂²⁾, oder sogar ohne Anwendung von Katalysatoren³⁾ (bei 120°). Die Oxyäthyl-cellulose wird auch durch Erwärmen von Cellulose mit Äthylenoxyd und NH₃ im Autoklaven⁴⁾ auf 100° oder durch Einwirkung von dampfförmigem Äthylenoxyd auf Hydro-cellulose in Gegenwart von Alkalien⁵⁾ dargestellt. Die Behandlung von Alkali-cellulose mit dampfförmigem Äthylenoxyd ist auch von Schorger⁶⁾ vorgeschlagen worden; dabei sollen Produkte entstehen, die in verd. Natronlauge löslich und für die Herstellung von Filmen und Fäden geeignet sind.

Außer diesen und anderen, an dieser Stelle nicht erwähnten Patenten findet man in der wissenschaftlichen Literatur keine Hinweise auf die Oxyäthyl-äther der Cellulose; aus diesem Grunde haben wir die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen und dabei die unten angeführten Resultate erhalten.

Die ersten Versuche stellten wir mit Äthylenbromid an; Alkali-cellulose (in einigen Fällen nur abgepreßt, in anderen vom Wasser durch Trocknen

¹⁾ C. 1931, II 1084, 1932, II 801. ²⁾ C. 1932, I 1735. ³⁾ C. 1932, II 474.

⁴⁾ I.-G. Farbenindustrie, C. 1932, II 148; Suida, C. 1932, I 1025.

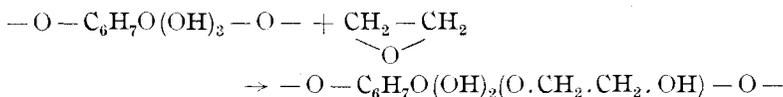
⁵⁾ C. 1932, II 1102.

⁶⁾ C. 1933, I 535.

im Vakuum oder durch Abdestillieren mit Benzol befreit) wurde 4—15 Stdn. mit siedendem Äthylenbromid (4 Mole $C_2H_4Br_2$ auf $C_6H_{10}O_5$) in einer Wasserstoff-Atmosphäre behandelt, dabei fand aber keine Einwirkung statt: die Cellulosefasern blieben unverändert. Beim 15-stdg. Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° wurde ein schwarzes, pulveriges Produkt erhalten, das weder in organischen Mitteln, noch in Schweizers Reagens löslich war. Offenbar geht die Reaktion bei 131° überhaupt nicht vor sich, bei 160° wird aber die Alkali-cellulose tiefgreifend zersetzt.

In Anbetracht dieses Mißerfolges mit Äthylenbromid wurde bei weiteren Versuchen Äthylenoxyd angewandt. Da das Arbeiten mit gasförmigem Äthylenoxyd etwas umständlich ist, so haben wir seine Lösung in Aceton (400 g Äthylenoxyd in 1 kg Aceton) verwendet. Als Ausgangsmaterial diente bei unseren Versuchen gebleichte Baumwolle (Linters), Viscose- und Kupfer-Ammoniak-Seide; die Cellulose wurde mit 33-proz. Natronlauge mercerisiert, abgepreßt und mit einer Aceton-Lösung von Äthylenoxyd im Autoklaven 18 Stdn. auf 30° erwärmt (maximaler Überdruck etwa 0.5 Atm.). Das mit absol. Alkohol ausgewaschene Produkt wurde in Wasser gelöst und durch Versetzen mit Aceton ausgefällt; die erhaltenen feinen, weißen Flocken waren löslich in Wasser, Essigsäure und geschmolzenem Phenol, unlöslich in Aceton, Alkohol und Äther. Da seine Jodzahl (J.-Z., nach dem bekannten Verfahren von M. Bergmann und Macheimer bestimmt) sich als verhältnismäßig klein (2.40—3.88) erwies, so ist die Löslichkeit der Substanz offenbar nicht durch eventuelle Destruktion der Cellulose, sondern durch die Anwesenheit von Äthylenglykol-Resten mit freier Hydroxylgruppe $-O.CH_2.CH_2.OH$ bedingt, da bekanntlich alle monosubstituierten Glykol-äther $R.O.CH_2.CH_2.OH$ in Wasser löslich sind.

Die Analysen-Resultate des erhaltenen Produktes stimmen ziemlich gut auf die Formel $C_6H_7O_2(OH)_2(O.CH_2.CH_2.OH)$; in jeden Glucose-Rest der Hauptvalenzketten der Cellulose tritt je eine Oxyäthyl-Gruppe ein:



Beim Acetylieren von Oxyäthyl-cellulose mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure haben wir ein Triacetat, das in Aceton, Chloroform und Eisessig löslich ist, erhalten. Seine Zusammensetzung (der Gehalt an Essigsäure) entspricht der Formel $C_6H_7O_2(O.CO.CH_3)_2(O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3)$; die Substanz schmilzt unter Braunfärbung und Zersetzung bei etwa $192-194^\circ$, ihre spez. Drehung (in Chloroform) ist $[\alpha]_D^{20} = ca. -5^\circ$ (der Schmp. und der Drehungswinkel schwankten etwas bei Präparaten verschiedener Darstellung). Die Jodzahl erwies sich etwas höher (J.-Z. = 5.2—5.3), als bei dem Ausgangsmaterial (Oxyäthyl-cellulose).

Über weitere chemische Eigenschaften der Oxyäthyl-cellulose, sowie ihrer Äther und Ester werden wir später berichten. Die Oxyäthyl-cellulose ist besonders interessant wegen der gleichzeitigen Anwesenheit in ihrem Molekül von verschiedenartigen Hydroxylgruppen, darunter annähernd $\frac{2}{3}$ gewöhnlicher Cellulose-Hydroxyle und etwa $\frac{1}{3}$ Äthylenglykol-Hydroxyle; die Hydroxylgruppen beider Art müssen gewisse Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit zeigen.

Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung der Oxyäthyl-cellulose.

5 g Cellulose wurden 3 Tage mit 33-proz. Natronlauge bei Zimmer-Temperatur mercerisiert, dann bis auf das 3-fache Gewicht abgepreßt, rasch zerrissen und in einem Becherglase mit 19 g einer Aceton-Lösung von Äthylenoxyd⁷⁾ versetzt (4 Mole C_2H_4O auf $C_6H_{10}O_5$); das Becherglas wurde dann 18 Stdn. in einem Autoklaven auf 30^0 erwärmt; das Produkt nach dem Abdunsten von überschüssigem Äthylenoxyd, mit absol. Alokhol (unter Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure) gut ausgewaschen und in etwa 50 ccm Wasser aufgelöst. Die durch feines Leinen filtrierte, klare, viscose Lösung wurde in dünnem Strahl unter energischem Rühren in eine große Menge Aceton ausgossen; dabei schieden sich feine, weiße Flocken aus, die zuerst durch Dekantieren, dann auf einem Glasfilter mit Aceton ausgewaschen und im Luftstrom bei 50^0 getrocknet wurden; Ausbeute: etwa 5 g.

Ausgangs-Cellulose	Oxyäthyl-cellulose				
	% Asche	J.-Z.	% C	% H	Zers.-Pkt.
Gebleichte Baumwolle (Linters)	0.50	3.88	46.48	6.74	ca. 245^0
Viscoseseide	0.52	3.32	46.07	6.57	ca. 255^0
Kupferseide	0.90	2.40	46.00	6.65	ca. 250^0

Bei Berechnung der Elementaranalysen-Resultate wurde der Aschengehalt berücksichtigt. Der Formel $C_6H_7O_2(OH)_2(O \cdot CH_2CH_2 \cdot OH)$ entsprechen 46.58 % C und 6.84 % H.

2) Acetylieren der Oxyäthyl-cellulose.

3 g Oxyäthyl-cellulose (im trocknen Luftstrom bei 50^0 etwa 50 Stdn. bis zu konstantem Gewicht getrocknet) wurden in einem Gemisch von 12 ccm Eisessig und 0.225 g Schwefelsäure 1 Stde. aufgequollen, dann mit 11 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 5—6 Stdn. unter energischem Rühren auf 30^0 erwärmt. Nach Beendigung des Acetylierens (Probe unter dem Mikroskop) erhält man einen dicken, klaren Sirup, welcher nach Versetzen mit Aceton unter energischem Rühren in Wasser ausgossen wurde. Die abgetrennten Flocken wurden abfiltriert, ausgewaschen und im Luftstrom bei 50^0 getrocknet. Der nach dem hekannten Verfahren von Ost bestimmte Essigsäure-Gehalt erwies sich bei 3 Präparaten verschiedener Darstellung = 54.04, 54.17 und 54.11 %; für ein Triacetat $C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)$ ber. 54.22%. Bei vorsichtigem Verseifen (bei 0^0) mit Na-Methylat (nach Zemplén) erhält man wieder die in Wasser leicht lösliche Oxyäthyl-cellulose.

⁷⁾ Die Lösung von 400 g Äthylenoxyd in 1 kg Aceton wurde nach dem von dem einen von uns (P. Schorigin u. Mitarbeiter, B. 64, 2589, Anm. 15 [1931]) beschriebenen Verfahren dargestellt.