

Das für die Versuche verwendete Präparat von *m*-Xylol (Kahlbaum) wies nach Fraktionierung folgende Konstanten auf: Sdp.₇₅₄ 138—139°, n_D^{20} 1.4961; $d_4^{20} = 0.8616$. *m*-Xylol wurde über Nickel hydriert, mit rauchender Schwefelsäure (7% SO₃) behandelt, gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Bei 748 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

Sdp. beobachtet	Sdp. korr.	Gewicht g	n_D^{20}	d_4^{20}
1) 119.4—120°	119.99—120.59°	1 g	1.4258	—
2) 120—121°	120.59—121.59°	25.5 g	1.4262	0.7706
3) 121—122°	121.59—122.59°	12.2 g	1.4270	0.7713
4) 122—123°	122.59—123.59°	1.9 g	—	—

Die 2. Fraktion (Sdp. 120.59—121.59° (korr.), $n_D^{20} = 1.4262$, $d_4^{20} = 0.7706$), die nach den Angaben von Miller in der Hauptsache aus der *trans*-Form besteht, wurde unter Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie oben über Osmium geleitet. Bei 739.9 mm Druck ging das ganze Kondensat bei 119—120.2° (120—121.2° bei 760 mm) über; n_D^{20} 1.4259, d_4^{20} 0.7701.

Das über Nickel gewonnene Hydrierungsprodukt des *m*-Xylols zeigt also beim Überleiten über Osmium-Katalysatoren keine Erhöhung der Konstanten und wird folglich nicht in die isomere *cis*-Form umgelagert.

Auf Grund dieser Befunde kann gefolgert werden, daß unter den gegebenen Bedingungen durch Osmium keine Verschiebung des Gleichgewichts, *cis*-Form \rightleftharpoons *trans*-Form, nach links erzielt werden kann. Der Osmium-Katalysator kann das Mengenverhältnis beider Formen in einer Mischung nicht verändern, woraus man schließen kann, daß unter den gegebenen Bedingungen die *trans*-Form der Dimethyl-cyclohexane stabil ist.

311. Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja: Über die Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]
(Eingegangen am 30. Mai 1936.)

Man gewinnt bekanntlich die Natron-Cellulose praktisch ausschließlich durch Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose. Obgleich dieses Produkt überaus wichtig ist, gehen die Meinungen verschiedener Forscher bezüglich seiner Zusammensetzung und Konstitution, trotz zahlreicher und umfangreicher Untersuchungen¹⁾, weit auseinander. Die einen nehmen an, daß bei der Bildung der Natron-Cellulose eine wahre Austauschreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen der Cellulose und NaOH unter Alkoholat-Bildung stattfindet: Cell-OH + NaOH \rightleftharpoons Cell-ONa + H₂O.

Nach anderen Vorstellungen entstehen dabei nur Additionsverbindungen, Cell-OH, NaOH, oder die NaOH-Moleküle werden in das Krystallgitter

¹⁾ Um Raum zu sparen, werden hier die zahlreichen diesbezügl. Literaturangaben nicht angeführt, vergl. dazu z. B. K. Hess, Die Chemie der Cellulose (Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1928), S. 271—288, H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose (J. Springer, Berlin 1932), S. 209—232.

der Cellulose eingelagert. Die chemischen Eigenschaften der Natron-Cellulose, nämlich die Bildung von Xanthogenaten, verschiedenen Äthern usw., sprechen allerdings zu Gunsten der chemischen Bindung von NaOH. Was nun die Zusammensetzung der Natron-Cellulose anbelangt, so nimmt man gewöhnlich an, daß in den Cellulose-Hauptvalenzketten auf jedes Paar Glucose-Reste ein Atom Na (bzw. ein Molekül NaOH) aufgenommen wird, was einer Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_9O_4(ONa)$ (bzw. $C_{12}H_{20}O_{10}, NaOH$) entspricht.

Die Untersuchung der Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose scheint einen Weg zur Entscheidung zwischen diesen entgegengesetzten Anschauungen zu weisen, da in diesem Falle nur die Alkoholat-Bildung stattfinden kann ($Cell-OH + Na \rightarrow Cell-ONa + H$).

Die Untersuchungen der Zusammensetzung und der Eigenschaften der dabei gebildeten Alkali-Verbindung und der Vergleich mit den mit gewöhnlicher Natron-Cellulose erhaltenen Ergebnissen könnten einen wichtigen Beitrag zur Lösung der vielumstrittenen Fragen liefern. Diesbezügliche Versuche wurden schon vor 5 Jahren von Hussey und Scherer²⁾ angestellt; sie hatten nämlich das Volumen des bei der Einwirkung von Na auf Cellulose in flüssigem NH_3 sich entwickelnden Wasserstoffs gemessen. Sie hatten die Reaktion auch kinetisch verfolgt und gefunden, daß die einer OH-Gruppe des Glucose-Restes der Cellulose entsprechende H_2 -Menge bereits im Verlauf von wenigen Min. verdrängt wird, die Umsetzung von 2 weiteren OH-Gruppen mit Natrium dagegen viel langsamer, erst nach Verlauf von 4—7 Stdn., vor sich geht; überschüssiges Natrium bewirkte keine Vermehrung des entwickelten Wasserstoffes; Natriumamid-Bildung wurde nicht beobachtet. Die Cellulose verhält sich somit in flüssigem Ammoniak als 3-wertiger Alkohol. In der kurzen Mitteilung von Hussey und Scherer befindet sich nur ein Hinweis darauf, daß die von ihnen erhaltene Alkali-Verbindung mit CS_2 ein typisches Cellulose-xanthogenat bildet, Zusammensetzung und Eigenschaften werden aber nicht angeführt. Die Arbeit von Hussey und Scherer beweist also nur die Bildung einer Trinatrium-Verbindung der Cellulose: $x(C_6H_7O_2(OH)_3 + 3 Na \rightarrow C_6H_7O_2(ONa)_3 + 3 H)$.

Da die chemischen Eigenschaften und Reaktionen dieser interessanten Verbindung bisher nicht beschrieben wurden, haben wir die Trinatrium-cellulose eingehender untersucht.

Bei unseren Versuchen haben wir die Apparatur und die Arbeitsweise von Hussey und Scherer einerseits und von Irving und Muskat³⁾ andererseits mit gewissen Abänderungen angewandt (Näheres im Versuchsteil). Da käufliches flüssiges Ammoniak stets etwas CO und andere wasserunlöslichen Gase enthält, haben wir rektifiziertes (verdampftes und wieder kondensiertes) NH_3 , bei Versuchen, bei welchen das H_2 -Volumen gemessen wurde, sogar aus NH_4Cl und NaOH dargestelltes und dann kondensiertes NH_3 angewandt; es wurde stets in Dampfform vor der Kondensation sorgfältig mit festem KOH, dann mit Natronkalk und schließlich über Na-Draht getrocknet und nachher rektifiziert. Die Cellulose wurde im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 sorgfältig getrocknet. Die Versuche haben gezeigt, daß die Reaktion im allgemeinen viel langsamer, als Hussey und Scherer beschreiben, vor sich geht und kein scharfer Unterschied zwischen der Reaktionsfähigkeit

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2344 [1931].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 639, 2449 [1934].

der einzelnen Hydroxyle merkbar ist, obgleich die Einwirkung anfangs viel schneller erfolgt als zum Schluß; die blaue Na-Lösung in flüssigem NH_3 wird von Linters erst nach 24—48 Stdn., von Sulfit-Cellulose nach etwa 24 Stdn., von Kupferseide nach 7—8 Stdn. vollkommen entfärbt (es wurden stets 3 g Atome Na auf eine Gruppe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ angewandt). Die Gesamtmenge von entwickeltem Wasserstoff entsprach ziemlich genau 3 H auf jede $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Gruppe, und überschüssiges Na bewirkte keine Steigerung der H_2 -Ausbeute; in dieser Beziehung können wir die Angaben von Hussey und Scherer vollkommen bestätigen.

Um die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes genauer zu erkennen, haben wir es nach der von Rassow⁴⁾ für die gewöhnliche Natron-Cellulose vorgeschlagenen Methode untersucht. Unerwarteterweise zeigte sich, daß beim Behandeln mit absol. Alkohol sehr schnell bedeutende Mengen Na aus der Trinatrium-cellulose infolge der Alkoholyse (in etwa 2 Stn.) entfernt werden; man erhält schließlich eine Alkali-Cellulose, deren Zusammensetzung zwischen $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{ONa}$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{ONa}$ liegt; die 3 Na-Atome der Trinatrium-cellulose scheinen also verschieden fest gebunden zu sein, dabei spielt aber zweifellos der micellare heterogene Aufbau der Cellulosefasern die Hauptrolle.

Die Trinatrium-cellulose wurde dann von uns xanthogeniert und methyliert. Beim Xanthogenieren könnte man eigentlich erwarten, daß in jeden Glucose-Rest 3 Dithiocarbonat-Gruppen, gemäß der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONa})_3 + 3 \text{CS}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SNa})_3$, eintreten würden; es konnte also ein Produkt vom Esterifizierungsgrad $\gamma = 300^5)$ entstehen. Unsere Versuche haben aber gezeigt, daß das erhaltene Xanthogenat uneinheitlich und in 4-proz. Natronlauge unlöslich ist; sein γ betrug höchstens 34, war also bedeutend niedriger, als bei gewöhnlichem Cellulose-xanthogenat. Die Ursache dieser Erscheinung konnte davon herrühren, daß die Trinatrium-cellulose nicht gequollen war, die Quellung ist bekanntlich eine unentbehrliche Vorstufe jeder chemischen Umsetzung der Cellulose und ihrer Derivate⁶⁾. Um diesen Übelstand wenigstens teilweise zu beseitigen, haben wir in einer Reihe von Versuchen flüssiges NH_3 nur unvollkommen verdampft und CS_2 zu unter der NH_3 -Schicht sich befindender Trinatrium-cellulose zugesetzt; die dabei erhaltenen Resultate blieben aber im wesentlichen dieselben, wie früher; ebenso erfolglos waren die weiteren Abänderungen der Arbeitsweise, z. B. die Verdrängung von NH_3 durch einen trocknen H_2 -, bzw. N_2 -Strom, das Xanthogenieren unter energischem Rühren oder mit CS_2 -Dampf (48 Stdn.).

Die Methylierung der Trinatrium-cellulose wurde mit Hilfe von CH_3J ausgeführt. Der Methoxylgehalt des erhaltenen Produktes entsprach bei allen Versuchen annähernd demjenigen der Monomethyl-cellulose

⁴⁾ Rassow u. Wolf, B. **62**, 2949 [1929]; Rassow u. Schwarze, Papier-Fabrikant **28**, 693, 746, 832, 869; **29**, 34, 56 [1930].

⁵⁾ Fink, Stahn u. Matthes, Angew. Chem. **47**, 602 [1934]. γ = Anzahl der Moleküle CS_2 , die von 100 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Einheiten als Dithiocarbonat esterartig gebunden werden; technisches Xanthogenat hat gewöhnlich $\gamma = 40$ —50, entsprechend der angenäherten Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SNa}$.

⁶⁾ Ein Cellulose-xanthogenat von hohem Esterifizierungsgrad kann man bekanntlich nur bei der Einwirkung von überschüssigem CS_2 auf das gelöste Xanthogenat erhalten (vergl. dazu Fink, Stahn u. Matthes, l. c.); die gewöhnliche, durch Natronlauge verursachte Quellung erweist sich also in diesem Falle schon als ungenügend.

(15—16% OCH_3). Das Produkt ist in kaltem Wasser löslich, in heißem unlöslich. Um die Stellung der eingetretenen Methylgruppe zu bestimmen, haben wir unser Methylierungsprodukt mit 42-proz. Salzsäure bei 0° hydrolysiert und dabei einen dicken Sirup erhalten; der Schmp. des daraus dargestellten krystallinischen Phenylsazons schwankte bei Präparaten verschiedener Darstellung, er war z. B. 187—189° und 190—192°, der Methoxygehalt betrug 2.14% und 2.12% (der theoretische Methoxygehalt des Phenylsazons der Monomethyl-glucose beträgt 8.35%). Der erhaltene Sirup stellte also ein Gemisch von Methylierungsprodukten der Glucose und freier Glucose dar.

Um die Anwesenheit von freien OH-Gruppen an den sechsten C-Atomen unserer Monomethyl-cellulose zu beweisen, haben wir sie nach Helferich und Koester⁷⁾ trityliert; wir erhielten dabei ein feines, schwer filtrierbares Pulver mit ziemlich niedrigem Methoxygehalt; das Ausgangsprodukt (Monomethyl-cellulose) enthielt z. B. 16% OCH_3 , das Tritylierungsprodukt nur 4.62% OCH_3 (der theoretische Methoxygehalt von Monomethyl-trityl-cellulose beträgt 7.4%). Diese Erscheinung konnte durch teilweise Verdrängung der Methylgruppen durch Trityl-Reste (eine Umätherung) verursacht werden. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir die Trimethyl-cellulose (mit 42.3% OCH_3) ebenfalls trityliert; das erhaltene Produkt enthielt etwa 40% OCH_3 . Die scheinbare Erniedrigung des Methoxygehaltes wurde wahrscheinlich nicht durch die Verdrängung von Methylgruppen, sondern durch den Eintritt einer gewissen Anzahl von Tritylgruppen in diejenigen Glucose-Reste der Cellulose-Hauptvalenzketten, die freie Hydroxyle am sechsten C-Atom enthielten⁸⁾, verursacht. Erwähnenswert ist die große Löslichkeit der erhaltenen Präparate in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol), in welchen weder die gewöhnliche methylierte Cellulose, noch die Trityl-cellulose löslich ist.

Die Erniedrigung des Methoxygehaltes beim Tritylieren der Monomethyl-cellulose erfolgt also nicht infolge der Verdrängung von Methylgruppen durch Tritylreste; die wahrscheinlichste Ursache dieser Erscheinung ist die, daß unsere Methyl-cellulose durchaus uneinheitlich ist und ein Gemisch von verschiedenen Methylierungsprodukten der Cellulose darstellt; nach der Tritylierung wird nur ein Teil der entstandenen Trityläther erfaßt, da die höher methylierten Anteile in heißem Alkohol gelöst bleiben (vergl. dazu die oben erwähnte große Löslichkeit der tritylierten Methyl-cellulose).

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß bei der Einwirkung von CH_3J nur 1 Na-Atom durch die Methylgruppe substituiert wird; die dabei erhaltene Substanz ist heterogen und die eintretenden Methylgruppen besetzen keine bestimmte Stellung.

Wir glauben, aus unseren Versuchen folgende allgemeine Schlüsse ziehen zu können: 1) Alle 3 OH-Gruppen der Cellulose treten in Wechselwirkung mit der Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak, entsprechend den Angaben von Hussey und Scherer. 2) Entgegen diesen Angaben geht die Alkoholat-Bildung ziemlich langsam vor

⁷⁾ B. 57, 587 [1924].

⁸⁾ Der theoretische Methoxygehalt der Trimethyl-cellulose beträgt bekanntlich 45.6%, in unserem Ausgangspräparat waren also etwa 8% der Hydroxylgruppen unbesetzt.

sich und die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Hydroxylgruppen der Cellulose ist nicht deutlich verschieden. 3) Die einzelnen Na-Atome sind anscheinend verschieden fest gebunden, was aus der starken teilweisen Alkoholyse der Trinatrium-cellulose hervorgeht; die Hauptrolle spielt dabei aber nicht die verschiedene chemische Bindungsfestigkeit, vielmehr der micellare heterogene Aufbau von Cellulose. 4) Reaktionsfähig im Sinne der Bildung von Methyläthern bei der Einwirkung von CH_3J ist nur etwa $\frac{1}{3}$ der (ONa)-Gruppen der Trinatrium-cellulose und die dabei entstehende Monomethyl-cellulose ist ein Gemisch von nach Anzahl und Stellung der Methylgruppen verschiedenen Methylierungsprodukten. 5) Bei der Tritylierung von Trimethyl-cellulose findet keine Umätherung statt. 6) Noch weniger reaktionsfähig ist die Trinatrium-cellulose gegenüber CS_2 ; die dabei entstehende Xanthogenate sind von niedrigem Esterifizierungsgrad. 7) Die alkoholat-artige Struktur der Natron-Cellulose wird von neuem bestätigt, da Trinatrium-cellulose prinzipiell in derselben Weise, wie gewöhnliche Alkali-Cellulose, reagiert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche ⁹⁾.

Apparatur.

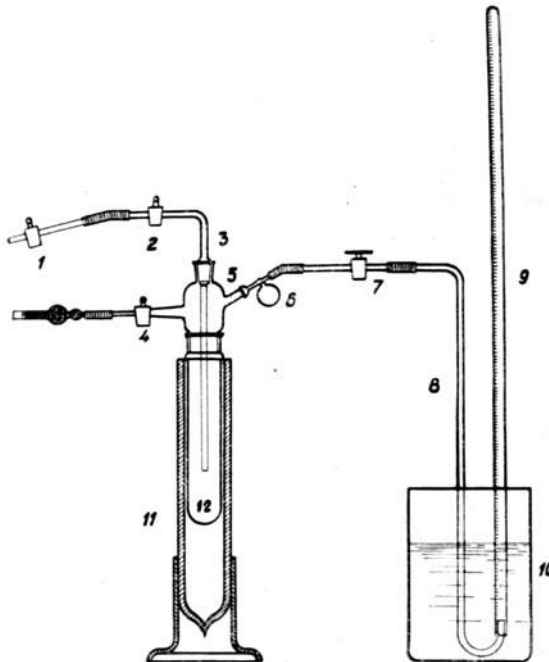


Fig. 1,

⁹⁾ Unter experimenteller Mitarbeit von Fr. S. Maslowa.

Fig. 1 stellt die von uns benützte Apparatur für die Bestimmung des bei der Einwirkung von Na auf Cellulose in flüssigem NH_3 entwickelten H_2 -Volumens dar; 12 ist das Reaktionsgefäß (Inhalt etwa 300 ccm); es wird, wie auch alle übrigen Teile des Apparates, vor jedem Versuch sorgfältig getrocknet. Die abgewogene, über P_2O_5 getrocknete Cellulose wird in dieses Gefäß gebracht und etwa 20 Min. ein Strom von trockenem, reinem NH_3 (aus NH_4Cl dargestellt, s. oben im theor. Tl.) bei geöffneten Hähnen 1, 2 und 4 und geschlossenem Hahn 7, durchgeleitet. Dann wird 12 in dem Dewar-Gefäß 11 mit einem Gemisch von festem CO_2 und Aceton gekühlt, dabei werden etwa 150 ccm flüssiges NH_3 über der Cellulose kondensiert. In das Glaskügelchen 6 wird metallisches Na (Schnitzel) eingewogen, die Hähne 1, 2 und 4 geschlossen, 7 geöffnet und die Abkühlung des Reaktionsgefäßes 12 aufgehoben; die Dämpfe des nunmehr siedenden NH_3 verdrängen die Luftreste aus dem Apparat. Das Ableitungsrohr 8 wird in das mit Wasser gefüllte Gefäß 10 und Eudiometer-Rohr 9 eingeführt; NH_3 wird solange in heftigem Sieden erhalten, bis sich im Meßrohr 9 über dem Wasser keine Luftblasen sammeln. Dann wird das Sieden durch das Einsetzen von 12 in ein leeres Dewar-Gefäß gemäßiggt; durch Drehen der Glaskugel 6 fallen die Na-Schnitzel in das Reaktionsgefäß 12 und lösen sich in flüssigem NH_3 mit tiefblauer Farbe auf. Der entweichende H_2 wird im Meßrohr über angesäuertem Wasser aufgefangen; nach Beendigung der Einwirkung (Entfärbung der Lösung) werden die Reste des Wasserstoffes aus dem Reaktionsgefäß durch Dämpfe von siedendem NH_3 vollkommen in das Meßrohr gedrängt.

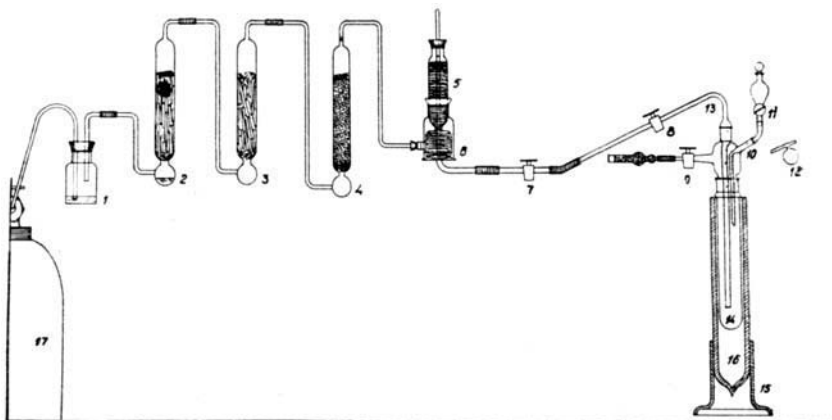


Fig. 2.

Zur präparativen Darstellung und Verarbeitung der Trinatrium-cellulose diente die in Fig. 2 abgebildete Apparatur. Ammoniak wurde der Bombe 17 entnommen; 1 ist das Gefäß mit Hg, 2 und 3 sind Gefäße mit KOH-Stäbchen, 4 mit Natronkalk, 5, 6 mit Na-Draht, 14 das Reaktionsgefäß, 12 die Glaskugel für Na (sie wird in den Schlift 10 eingesetzt), 11 der Tropftrichter für Reagenzien (CH_3I , CS_2 usw.), 16 das Dewar-Gefäß zur Abkühlung (mit festem CO_2 und Aceton).

Die Einwirkung von Na auf Cellulose.

Bei allen Versuchen wurde Na in kleinem Überschuß angewandt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die Volumina des während der Reaktion sich entwickelnden Wasserstoffes sind hier ohne Korrekturen angeführt, sie geben also kein genaues Bild der Reaktionsgeschwindigkeit, dagegen wurde das Gesamtvolumen von Wasserstoff nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gemessen und nach dem Feuchtigkeitsgehalt, Temperatur und Druck korrigiert, stellt also das Volumen von trockenem H_2 bei 0° und 760 mm dar.

Tabelle 1.

Versuche mit Linters		Versuche mit Sulfit-Cellulose		Zeit in Min.	Versuche mit Kupferseide		
0.1276 g Cellulose, 0.0545 g Na		0.1513 g Cellulose, 0.0651 g Na			I	II	III
Zeit in Min.	H_2 -Volumen, ccm	Zeit in Min.	H_2 -Volumen, ccm	0.1221 g Cellulose, 0.054 g Na	0.1249 g Cellulose, 0.0577 g Na	0.1262 g Cellulose, 0.054 g Na	
				H_2 -Volumen, ccm			
		5	5.7	5	4.4	4.2	3.4
10	4.2	10	11	10	9.9	6.7	7.5
15		15	14.1	15	13.5	9.0	10.7
20	7.8	20	16.4	20	16.6	11.0	13.0
30	12	30	19.8	25	18.8	12.7	14.9
40	13.6	24 Stdn. völlige Entfärbung, 29.3 (korr.)		210	25.0		
140	13.9 (korr.)	(theor. Menge von H_2 für 3 OH: 31.3 ccm)		400	(korr.)	27.3 (korr.)	26.2 (korr.)
völlige Entfärbung nach 36 Stdn.					völlige Entfärbung, theor. Menge von H_2 für 3 OH:		
					25.3 ccm	25.95 ccm	26.2 ccm

Bei allen diesen Versuchen wurde NH_3 aus NH_4Cl und $NaOH$ dargestellt, sorgfältig getrocknet, kondensiert und rektifiziert. Der Blindversuch zeigte, daß in Abwesenheit von Cellulose bei unserer Arbeitsweise kein Wasserstoff entwich. Bei Anwendung von überschüssigem Na wurde das erhaltene H_2 -Volumen nicht vermehrt.

Bei der Untersuchung der Trinatrium-cellulose nach dem Verfahren von Rassow wurde NH_3 verdampft und das noch NH_3 -feuchte Produkt in demselben Apparat 4-mal mit absol. Alkohol gewaschen (bei einigen Versuchen wurde NH_3 vollkommen durch H_2 -, bzw. N_2 -Strom entfernt und erst hernach mit absol. Alkohol bearbeitet), dann rasch in eine (über P_2O_5 getrocknete) Schleicher-Schüll-Hülse gebracht und im Rassow-Apparat mit absol. Alkohol solange extrahiert, bis 25 ccm des Extraktes nach Zusatz von 2 Tropfen $n/10$ -HCl keine Rosafärbung mit Alizarin R mehr zeigten. Bei Versuchen mit Kupferseide wurde die Bildung der Trinatrium-cellulose durch das Volumen des entwickelten H_2 kontrolliert.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Ausgangsmaterial	Angewandt in g		Theor. Menge Na in g	Na-Gehalt nach Extrahieren mit absol. Alkohol in %
		Cellulose	Na		
1	Linters	0.9422	0.43	0.4013	14.89
2	„	0.8246	0.36	0.3512	10.6
3	„	1.2242	0.53	0.521	11.75
4	„	1.1858	0.51	0.505	8.0
5	„	1.0224	0.44	0.435	5.01
6	Kupferseide	0.8761	0.38	0.373	4.98
7	„	0.9752	0.4293	0.4154	7.07

Die Extraktion dauerte etwa 2 Stdn. Der theor. Na-Gehalt (ber. für $C_6H_9O_4(ONa)$) beträgt 14.2%, für $C_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_9O_4(ONa)$ — 7.09%.

Die Xanthogenierung der Trinatrium-cellulose.

Als Ausgangs-Cellulose wurden bei diesen Versuchen vollkommen trockne Linters angewandt. Nach der Darstellung der Trinatrium-cellulose wurde NH_3 verdampft und in das Reaktionsgefäß des Apparates (Fig. 2) durch den Tropftrichter überschüssiges CS_2 (10—30 ccm) gegeben; das dichtgeschlossene Gefäß wurde dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das erhaltene Xanthogenat nach dem Verfahren von Lieser¹⁰⁾ durch Waschen mit absol. Methanol gereinigt. Nach Trocknen im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 wurden Na-, S- und Cellulose wie üblich bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Angewandt in g		Zusammensetzung des Xanthogenates			Esterifizierungsgrad γ , ber. nach d. S-Gehalt
	Cellulose	Na	% Na	% S	% Cellulose	
1	1.4786	0.70	2.53	6.09	85.32	18.2
2	1.4872	0.70	3.30	9.71	72.59	33.7
3	2.1184	0.94	1.35	2.68		7.5
4	1.9992	0.83	1.18	2.70		7.6
5	0.6690	0.71 (K)	1.94 (K)	2.62		7.3

Bei Versuch 5 wurde metallisches K anstatt Na angewandt. Über verschiedene Abänderungen der Bedingungen des Xanthogenierens wurde schon oben im theor. Tl. berichtet.

Die Methylierung der Trinatrium-cellulose.

Als Ausgangsmaterial wurden Linters angewandt; nach Beendigung der Reaktion mit Na wurde NH_3 soweit verdampft, daß die Trinatrium-cellulose noch gerade mit flüssigem NH_3 bedeckt war, und durch den Tropftrichter überschüssiges CH_3J vorsichtig zugesetzt. Die Einwirkung vollzog sich unter beträchtlicher Selbsterwärmung; das Reaktionsgemisch wurde dann im geschlossenen Gefäß über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das erhaltene Produkt war schleimig und in kaltem Wasser löslich;

¹⁰⁾ Cellulosechem. 10, 156 [1929]; A. 470, 104 [1929]; 483, 132 [1930].

es wurde zuerst mit Alkohol, dann mit kochendem Wasser, bis zum Verschwinden der Reaktion mit AgNO_3 sorgfältig ausgewaschen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Angewandt:			OCH ₃ -Gehalt d. Reaktionsprodukte in %
	Cellulose in g	Na in g	CH ₂ J in ccm	
1	1.0697	0.46	15	15.3
2	0.9329	0.40	15	15.99
3	3.5898	1.5535	30	14.1
4				16.08
5				16.03

Die Ergebnisse bei der Tritylierung der Methyl-cellulose nach Helferich zeigt Tab. 5.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	OCH ₃ -Gehalt des Ausgangs-Präparates in %	OCH ₃ -Gehalt nach dem Tritylieren in %
1	14.1	4.4
2	16.03	4.62

Die Tritylierung der Trimethyl-cellulose.

Beim Tritylieren von Trimethyl-cellulose (dargestellt aus Linters mit Hilfe von Dimethylsulfat und NaOH) wurden folgende Ergebnisse erhalten (Tab. 6).

Tabelle 6.

Versuch Nr.	OCH ₃ -Gehalt des Ausgangs-Präparates in %	OCH ₃ -Gehalt des tritylierten Produktes in %	Ausbeute
1	42.3	39.45	0.6 g aus 2.0 g
2	42.3	40.50	0.55 g aus 1.7 g

Das Reaktionsprodukt ist vollkommen löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Hydrolyse der Monomethyl-cellulose.

Ein Gemisch von 6.5 g Monomethyl-cellulose und 500 ccm 42-proz. Salzsäure wurde bei 0° 48 Stdn. stehen gelassen; die Flüssigkeit wurde dabei schließlich vollkommen klar. Der überschüssige HCl wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur verdunstet, der Rest mit Ag_2CO_3 gebunden, eine kleine Menge gelösten Silbers wurde schließlich mit n_{10} -HCl ausgefällt, die abfiltrierte Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum abgedampft; der erhaltene Sirup wurde filtriert und im Vakuum-Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet; Ausbeute etwa 6 g.

Die Ausbeute an krystallinischem Phenylosazon betrug etwa 0.25 g aus 1 g Sirup, bzw. 0.4 g aus 1.5 g Sirup.