

# Über die Acetylierung einiger Oxycellulosen

von

Dr. Emil R. v. Hardt-Stremayr.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Bekanntlich entstehen beim Behandeln von Holz, Baumwolle, Papier etc. mit Oxydationsmitteln der Cellulose nahe-stehende Substanzen, welche aber im Molekül mehr Sauerstoff enthalten, als der Formel  $(C_6H_{10}O_6)_x$  entspricht.

Ich habe nun einige dieser »Oxycellulosen« daraufhin untersucht, wie sie sich verhalten, wenn sie auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt werden, wie es von Skraup und König<sup>1</sup> einerseits und von Maquenne und Goodwin<sup>2</sup> andererseits mit gewöhnlicher Cellulose ausgeführt worden ist.

Aus sämtlichen untersuchten Oxycellulosen wurde das-selbe Cellobioseoktacetat vom Schmelzpunkte 228° erhalten, welches auch bei der Acetylierung von gewöhnlicher Cellulose entsteht, allerdings in verschiedener Menge. Reine Cellulose gibt zirka 25% Acetylprodukt (auf das Gewicht des Ausgangs-materials bezogen); etwa dieselbe Menge habe ich auch aus Hydralcellulose erhalten; Oxycellulose, welche mittels Salpeter-säure dargestellt worden war, lieferte 16%, Oxycellulose, die durch die Einwirkung von  $KClO_3$  und  $HCl$  auf Baumwolle entstanden war, gegen 10%, Acidcellulose aber nur 7%; doch

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1011.

<sup>2</sup> Bull. soc. chim., 1904, Bd. XXXI, p. 854.

ist die geringe Ausbeute bei dieser wohl darauf zurückzuführen, daß sie vermöge ihrer Härte der Acetylierung großen Widerstand entgegensetzt und nicht vollständig angegriffen wird.

Es ergibt sich daraus, daß alle Oxycellulosen in ihrem Molekül noch Cellobiosegruppen enthalten, aber wahrscheinlich in geringerer Anzahl als reine Cellulose.

## Experimenteller Teil.

### I. Oxycellulose, erhalten durch Einwirkung von $\text{KClO}_3$ und $\text{HCl}$ auf Cellulose.

Solche Oxycellulosen sind namentlich von Vignon<sup>1</sup> und von Tollens<sup>2</sup> untersucht worden. Zur Darstellung folgte ich den Angaben von Tollens. Aus 50 g Baumwolle erhielt ich 42 g einer weißen, nach dem Trocknen sehr harten Masse, welche beim Kochen mit verdünnter NaOH eine goldgelbe Färbung annimmt, aber nur unbedeutend darin löslich ist.

Die Acetylierung geschah nach der Methode von Maquenne: 3 g Substanz wurden mit einem Gemisch von 12  $\text{cm}^3$  Essigsäureanhydrid und 2  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure, welches, ehe noch Reaktion eingetreten war, rasch auf 15° abgekühlt worden war, übergossen. Bald löste sich die Oxycellulose unter Erwärmung fast vollständig zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche noch kurz auf 100 bis 110° erhitzt und dann in Wasser gegossen wurde, wobei sich bräunliche Flocken ausschieden; sie schmolzen nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 206 bis 208°.

Es wurden nun größere Mengen auf dieselbe Weise behandelt. 40 g Oxycellulose lieferten ein Acetylprodukt, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht ganz 4 g wog und zwischen 227 und 228° schmolz.

---

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., Bd. XIX, p. 791. Compt. rend. 1897, Bd. 125, p. 448, und 1903, Bd. 131, p. 588.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 1901, p. 1427.

0·1370 g Substanz gaben 0·2476 g CO<sub>2</sub> und 0·0703 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C . . . . .	49·55	49·29
H . . . . .	5·60	5·74

Eine 2·495prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew. 1·469 drehte im Eindezimeterrohr im Mittel um  $\alpha_D = +1·566$ .

Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = +42·73.$$

Geinsperger<sup>1</sup> fand  $(\alpha)_D = 43·64^\circ$ .

Das erhaltene Acetylprodukt ist demnach identisch mit dem, welches aus gewöhnlicher Cellulose erhalten wird.

## II. Oxycellulose, dargestellt mittels Salpetersäure.

Durch Behandeln von Holz, Papier, Baumwolle etc. mit Salpetersäure<sup>2</sup> wurden verschiedene Oxycellulosen erhalten, welche alle in verdünnten Alkalien mehr oder weniger löslich waren und aus der Lösung durch Ansäuern wieder ausgefällt werden konnten. Die Ausbeute schwankt zwischen 35% und 90%.

Zur Darstellung folgte ich den Angaben von Tollens und v. Faber; die so gewonnene Oxycellulose war nach dem Trocknen ein weißes Pulver, welches in verdünnter Natronlauge zum Teile zu einer dicklichen Flüssigkeit löslich war; diese wurde durch wiederholte Dekantation vom unlöslichen Teile möglichst getrennt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch ein hellbrauner Niederschlag entstand, welcher abgesaugt und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt wurde.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 1471 (1905).

<sup>2</sup> Cross und Bevan, Journ. chem. soc., 43, p. 22, und 71, p. 1900; Chem. News, 46, p. 240, und 63, p. 210. — Nastukoff, Ber. 1901, p. 3589. — Tollens und v. Faber, Ber. 1899, p. 2589. — Tollens und Lindney, Ann. d. Chem., 267, p. 366. — Tollens und Flint, Ann. d. Chem., 272, p. 288.

25 g davon wurden auf gleiche Weise wie die erste Oxy-cellulose acetyliert und gaben schließlich 3·8 g eines weißen, kristallisierten Körpers vom Schmelzpunkte 227°.

0·1682 g Substanz gaben 0·3046 g CO<sub>2</sub> und 0·0857 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	49·55	49·39
H .....	5·60	5·70

Eine 2·47prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew.  $d = 1·48$  drehte im Mittel um  $\alpha_D = +1·57$ .

$$[\alpha]_D = +42·94°.$$

Die Substanz ist also ebenfalls Oktacetylcellobiose. Außerdem wurde aus den Mutterlaugen ein amorpher, in Essigester sehr leicht löslicher Körper gewonnen, welcher zwischen 160° und 170° schmolz, aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht wurde.

### III. Hydracellulose.<sup>1</sup>

Drei verstöpselte Erlenmeierkolben mit je 12 g Filtrierpapiermasse von Schleicher und Schüll und 30 g 30prozentiger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Perhydrol von Merck) wurden bei gewöhnlicher Temperatur durch 52 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum blieb ein weiches, weißes Pulver zurück, welches reduzierend wirkte.

Je 8 g davon wurden mit einem auf 15° abgekühlten Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 4 cm<sup>3</sup> konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, wobei alles unter Erwärmung in Lösung ging. Beim Eingießen in Wasser fiel ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 227 bis 228° schmolz. Die Ausbeute betrug

<sup>1</sup> Bumcke und Wolfenstein, Ber., 1899, p. 2496.

5 $\frac{1}{2}$  g aus 24 g Hydralcellulose, demnach fast dieselbe Menge wie bei reiner Cellulose.

0·2263 g Substanz gaben 0·4111 g CO<sub>2</sub> und 0·1153 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub></u>	Gefunden
C .....	49·55	49·54
H .....	5·60	5·70

#### IV. Acidcellulose.<sup>1</sup>

Bumcke und Wolffenstein spalteten die Hydralcellulose durch Kali in Cellulose und sogenannte Acidcellulose; letztere erhielten sie auch durch Kochen von Cellulose mit Natronlauge und auch beim Ansäuern einer Celluloselösung in Schweitzer's Reagens wird nicht unveränderte Cellulose sondern Acidcellulose gefällt.

Zur Darstellung wählte ich letzteren Weg. 50 g Filtrierpapiermasse wurden in Schweitzer's Reagens gelöst und die verdünnte, klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit fast farblos erschien. Dabei schied sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus, welcher zuerst auf große Faltenfilter gebracht und dann in kleinen Partien abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde, bis im Filtrat kein Kupfer mehr nachzuweisen war.

Das Präparat war jetzt rein weiß, gallertartig und in verdünnter Natronlauge vollständig löslich. Durch Ansäuern konnte es wieder ausgefällt werden. Es wurde dann noch mehrmals mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, wobei es noch immer weich und rein weiß blieb; beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bräunte es sich aber, wurde äußerst hart und hatte schließlich hornartiges Aussehen; auch war es in Natronlauge nicht mehr löslich. [Nach Bumcke und Wolffenstein ist die Acidcellulose eine Säure, welche beim Trocknen in ihr Lacton übergeht.] Die Ausbeute betrug 90%.

<sup>1</sup> Bumcke und Wolffenstein, Ber., 1899, p. 2496.

Die Acetylierung wurde sowohl nach der Methode von Skraup als auch nach der von Maquenne versucht, doch wurden bei keiner von beiden befriedigende Resultate erzielt. Immer blieb ein großer Teil der Acidcellulose unangegriffen und verkohlte teilweise. Allerdings gelang es, die unangegriffene Substanz bei erneuter Acetylierung zum Teil in Lösung zu bringen, doch erhielt ich trotzdem aus 30 g Acidcellulose nur etwas über 2 g Reinprodukt vom Schmelzpunkte 227 bis 228°.

Auch dieses Produkt ist mit der Oktacetylcellobiose identisch. Es enthält also auch die Acidcellulose Cellobiosegruppen. Ob an der geringen Ausbeute die Konstitution oder nur die schwierige Angreifbarkeit der Substanz schuld ist, lasse ich dahingestellt.

---