

Über Ester der Cellulose mit Benzoësäure und ihren Derivaten.

Von G. J. BRIGGS, Markinch, Fife.

(Eingeg. 20. 3. 1913.)

In dieser Zeitschrift 26, I, 137 (1913) erschien eine Abhandlung von O. H a u s e r und H. M u s c h n e r über die Ester der Cellulose mit Benzoësäure und ihren Derivaten. Diese Autoren ziehen die früher von C r o s s und B e v a n veröffentlichten Resultate in Zweifel und geben an, daß sie vergeblich versucht haben, irgendein definiertes Benzoat aus faseriger Baumwollcellulose herzustellen, während sie mit Hydrocellulose lediglich ein unlösliches Monobenzoat (unter Zugrundlegung der C₁₂-Formel für Cellulose [C₁₂H₂₀O₁₀]) erhielten. C r o s s und B e v a n dagegen haben (entsprechend der von H a u s e r und M u s c h n e r angenommenen C₁₂-Formel) ein unlösliches faseriges Dibenzoat und ein lösliches strukturloses Tetrabenzoat beschrieben, beide erhältlich aus Baumwollfaser.

In dem Zeitraum von 1899 bis 1901 arbeitete ich bei Cross und Bevan, und ich trage für den experimentellen Teil der von H a u s e r und M u s c h n e r kritisierten Arbeit die Verantwortung. Diese Untersuchungen erschienen in Cross und Bevans „Researches on Cellulose, 1895 bis 1900, Vol. I, 34ff., und ich möchte mit bestem Dank an Cross und Bevan für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Zeilen hier zum ersten Male aus meinem damaligen Laboratoriumsjournal die experimentellen Einzelheiten mitteilen, auf die sich unsere Schlußfolgerungen gründeten.

Zunächst möchte ich die Aufmerksamkeit auf den eigentümlichen Mechanismus der S c h o t t e n - B a u m a n n s c h e n Reaktion lenken, wenn sie auf einen unlöslichen Alkohol wie die Cellulose angewandt wird, die hierbei ein heterogenes System bildet. Die Reaktion kann hierbei leicht in der Richtung verlaufen, daß diejenige Substanz, auf die man hauptsächlich einwirken will, vollständig außer Reaktion bleibt: NaOH + C₆H₅COCl = NaCl + C₆H₅COOH. Die Cellulose äußert dabei bis zu einem gewissen Grade eine katalytische Wirkung, da sie imstande ist, die Reaktion zu beschleunigen, ohne selbst daran teilzunehmen. Unter diesen Umständen kann leicht der Fall eintreten, daß die gesamten Reagenzien vergeudet werden, ohne daß Esterbildung vor sich geht, wenn man nicht die Cellulose unter den Bedingungen, unter denen sie am leichtesten angreifbar ist, der Reaktion unterwirft. Das Versagen der Reaktion haben nun H a u s e r und M u s c h n e r bei ihren Versuchen mit faseriger Baumwolle beobachtet. Ferner dürfte aus demselben Grunde, selbst unter den günstigsten Bedingungen, jede Esterbildung wahrscheinlich unvollkommen bleiben.

Wir betrachten die Frage der Teilnahme der Cellulose an der S c h o t t e n - B a u m a n n s c h e n Reaktion als ihrem einfachsten Grunde nach abhängig von dem Betrage ihrer chemisch wirksamen Oberfläche, die der Einwirkung der miteinander reagierenden Substanzen, NaOH und C₆H₅COCl, im Moment ihrer Reaktion ausgesetzt werden kann. H a u s e r und M u s c h n e r erkennen diese Tatsache damit an, daß sie nach erfolglosem Versuche, faserige Baumwolle zu verestern, die reagierende Oberfläche der Cellulose vergrößerten, indem sie zur Verwendung gepulverter Hydrocellulose übergingen. Aus dem gleichen Grunde mißlang es uns selbst, eine ausreichende Esterifizierung mit festen Zylindern von Cellulose in Gestalt künstlicher Seide zu erzielen, während wir eine Maximalausbeute an Ester erhielten, als wir eine gallertartige Halblösung von kolloidaler Cellulose verwendeten. Mercerisierte Cellulosefaser nimmt eine Zwischenstellung zwischen diesen beiden Extremen ein.

Die mangelnde Erkenntnis dieses Prinzipes der chemisch aktiven Oberfläche ist der Hauptgrund für das Mißlingen der Versuche H a u s e r s und M u s c h n e r s, den hochbenzoylierten (Tetra-) Ester zu erhalten, dessen Darstellung uns leicht gelang. Diese Autoren befeuchteten die trockene Cellulose zuerst mit Benzoylchlorid, einer ölichen Flüssigkeit, die die Cellulose absolut nicht durchdringt, die vielmehr ihre Oberfläche gegen das Eindringen der darauf zugesetzten Natronlauge schützt.

Wir gingen umgekehrt vor. Wir tauchten die Cellulose

zuerst in die Natronlauge und behandelten die so mercerisierte Faser mit Benzoylchlorid. Auf diese Weise erhielten wir die Alkalicellulose in einem gequollenen reaktionsfähigen Zustande, unter adsorptionsartiger Bindung von NaOH auf den reagierenden Oberflächen der Cellulose.

In diesem Zustande reagiert mercerisierte Baumwollcellulose (Verbandwatte, Filtrerpapier oder Garn) leicht mit Benzoylchlorid unter Bildung eines Gemenges von Dibenzoat, Tetrabenzoat (C₁₂-Formel) und unveränderter Cellulose. Der Einfluß der Konzentration der Natronlauge auf die Reaktion hängt davon ab, in welche Modifikation sie die Cellulose überführen kann. Bei Verwendung von Baumwollfaser bewirkt eine 5%ige Lauge nur eine sehr mäßige Veresterung, eine 10%ige Lauge gibt bessere Resultate, und den besten Erfolg erzielt man mit Natronlauge von 20%. Wenn also die Baumwolle „mercerisiert“ worden ist, befindet sie sich in ihrem reaktionsfähigsten Zustande, und wir fanden, daß die Anwendung stärkerer Natronlauge, als zur Erzeugung völliger Mercerisierung erforderlich ist, keine höhere Ausbeute oder größere Einheitlichkeit des erhaltenen Produktes gewährte. Das stimmt mit der Beobachtung H a u s e r s und M u s c h n e r s überein.

Andererseits wird bei Verwendung fein verteilter kolloidalen Cellulose schon eine verdünntere Natronlauge eine erhebliche Esterbildung bewirken, weil kolloidale Cellulose gegen Natronlauge empfindlicher ist als faserige Cellulose, und weil sie leicht gelatiniert. Solche Cellulose sollte man vorzugsweise verwenden, wenn man überwiegend Tetrabenzoate erhalten will, doch erzielt man auch in diesem Falle die höchsten Ausbeuten mit 20%iger Lauge, in der die Cellulose nahezu löslich ist.

Nachdem wir so das vornehmste Prinzip der Esterbildung in der größtmöglichen Entwicklung der reagierenden Oberfläche der festen Phase des heterogenen Systems erkannt haben, möchte ich auf die Frage der Regelung der Reaktion zu sprechen kommen. Die Gegenwart der Cellulose bewirkt eine deutliche Beschleunigung der Einwirkung von Natronlauge und Benzoylchlorid, so sehr, daß eine erhebliche Wärme entwickelt wird unter weitgehender Bildung von Natriumbenzoat. Dies bedeutet einen großen Verlust an Benzoylchlorid, und wenn man nichts dagegen tut, besteht dabei eine Neigung zur Bildung einer harten Kruste von Tetrabenzoat auf der Oberfläche der Faser, was zur Folge hat, daß ein hoher Prozentsatz der Cellulose sich der Reaktion entzieht. Wir zogen es deshalb vor, eine Lösung von Benzoylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, zu verwenden. Wenn man auf diese Weise die Reaktion regelt, verläuft sie mäßig und glatt, bis der größte Teil des Benzoylchlorids erschöpft ist. Die Reaktionsmasse kann man unter gelegentlichem Schütteln einige Stunden oder sogar über Nacht stehen lassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Diese Methode der Regulierung der Reaktion ist wichtig, wenn man ein Produkt erzielen will, das einen möglichst großen Gehalt an Dibenzoat aufweist. Hierfür ist eine 5%ige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol günstiger als eine 10%ige. Wünscht man dagegen die Bildung von Tetrabenzoat, so muß eine stärkere Lösung von Benzoylchlorid (10% oder mehr) in Benzol angewandt werden.

Darstellungsweisen. Aus einer großen Zahl von Versuchen will ich die folgenden als typische Herstellungsmethoden herausgreifen:

I. Baumwollfaser zur Gewinnung von Dibenzoat.

1. Die Cellulose wurde in 20%ige Natronlauge getaucht, darauf zwischen Walzen abgequetscht, so daß die Alkalicellulose annähernd die Zusammensetzung C₆H₁₀O₅ : 2 bis 2,5 NaOH hat. Die noch feuchte Alkalicellulose wurde in eine Stöpselflasche eingetragen, die eine 5%ige Lösung von Benzoylchlorid in Benzol enthielt, und die Reaktion wurde unter gelegentlichem Schütteln und Kühlen zu Ende geführt.

Versuch a. Ansatz nach der Gleichung:

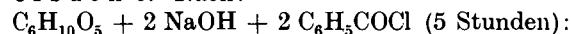
C₆H₁₀O₅ + 2 NaOH + C₆H₅COCl (20 Stunden):
Ausbeute 151% eines Produktes, enthaltend 7% löslichen Tetrabenzoates.

Versuch b. Nach:

C₆H₁₀O₅ + 2 NaOH + 1,5 C₆H₅COCl (5 Stunden):

Ausbeute 159% eines Produktes mit 20% unveränderter Cellulose und etwas der Menge nach nicht näher bestimmt Tetrabenzoat.

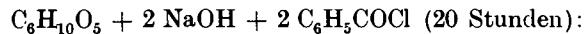
Versuch c. Nach:



Ausbeute 148—153% eines Produktes mit 8—14% Tetra-benzoat.

2. Die Cellulose wurde in 20%ige Natronlauge getaucht, die zuvor mit Kochsalz gesättigt war; die übrigen Bedingungen waren die gleichen wie unter 1.

Versuch a. Nach:



Ausbeute 157% eines Produktes mit 18% Tetra-benzoat und 21% unveränderter Cellulose.

Versuch b. Nach:



(10%ige Benzoylchloridlösung in Benzol) (20 Stunden): Ausbeute 172% eines Produktes mit 44% Tetra-benzoat und 23% unveränderter Cellulose.

3. Die Cellulose wurde in 40%ige Natronlauge getaucht. Nach: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 4 \text{NaOH} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (10%ige Lösung) (20 Stunden): Ausbeute 151% eines Produktes mit 32% Tetra-benzoat und 44% unveränderter Cellulose.

II. Kolloidale Cellulose zur Bereitung von Tetra-benzoat.

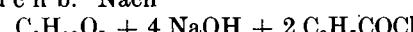
Zur Herstellung kolloidaler Cellulose löst man Baumwolle in Zinkchlorid + Salzsäure in der Kälte oder in Kupferoxydammoniak und fällt die Cellulose aus der verd. Lösung. Im allgemeinen verwendete sich vorzugsweise aus Viscose ausgefällte kolloidale Cellulose. Eine verd. (2%) Lösung von Viscose wurde unter ständigem Rühren in eine große Menge kochenden Wassers gegossen, worauf das Gemisch bis zum Erkalten weiter gerührt wurde. Die Cellulose schied sich als ein äußerst feiner Niederschlag ab, der auf einem Koliertuch gesammelt und ausgewaschen wurde. Dieser Celluloseteig wurde in feuchtem Zustande für den Gebrauch aufbewahrt, wobei sein Feuchtigkeitsgehalt an einem kleinen Muster bestimmt wurde (etwa 80% Wasser). Dieser Wassergehalt wurde bei Berechnung der Konzentration der zu verwendenden Natronlauge berücksichtigt.

Versuch a. Nach



(Natronlauge 10%ig, Benzoylchlorid 10%ig) (20 Stunden): Ausbeute 155% eines Produktes mit 51% Tetra-benzoat.

Versuch b. Nach



(Natronlauge 20%ig, Benzoylchlorid 10%ig) (5 Stunden): Ausbeute 162% eines Produktes mit 62,2% Tetra-benzoat.

Die Reinigung der Produkte.

Nach dem Waschen mit verd. Alkali, Wasser und Alkohol wurden die Produkte bei 100° getrocknet und zur Berechnung der Ausbeute gewogen. Diese Produkte waren nicht einheitlich, sondern bestanden stets aus unveränderter Cellulose sowie aus Dibenzoat und Tetra-benzoat in wechselnden Verhältnissen. Zur Reindarstellung wurden die Produkte zunächst mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, um das Tetra-benzoat zu entfernen, zu welchem Zweck ich hauptsächlich Chloroform, manchmal auch Eisessig verwendete. Die Lösungen von Tetra-benzoat wurde verdampft, und die zurückbleibenden Blättchen wurden gewogen. Die faserigen Extraktionsrückstände bestanden aus unveränderter Cellulose und Dibenzoat. Diese wurden vier- bis fünfmal mit einer sehr wirksamen Kupferoxydammoniaklösung behandelt, bis nur noch Spuren von Cellulose in Lösung gingen. Die aufgelöste Cellulose wurde ausgefällt und geprüft; sie erwies sich immer als frei von Benzoësäureester. Der faserige Rückstand, der in Kupferoxydammoniak unlöslich war, bestand aus reinem Cellulosedibenzoat.

Es wurden keine Analysen gemacht, bevor nicht die Substanz mit organischen Lösungsmitteln gereinigt und von unveränderter Cellulose befreit worden wäre. Elementaranalysen und Verseifung an rohen Produkten auszuführen, hat keinen Wert, es sei denn, daß auf irgend einem

anderen Wege die Einheitlichkeit des Produktes erwiesen wäre. H a u s e r und M u s c h n e r geben nirgends an, daß sie ihre Produkte mit Kupferoxydammoniak gereinigt hätten, und es muß darauf hingewiesen werden, daß ein Gemisch von gleichen Teilen unveränderter Cellulose und Dibenzoat bei der Analyse die gleichen Resultate wie Cellulosemonobenzoat ergibt. Meine Analyse der gereinigten Ester sind in G r o s s und B e v a n s „Researches“, Bd. I, 38, abgedruckt; aus an angegebener Stelle erklärten Gründen wurden die Verseifungen mit kalter Lösung von Natriumäthylat ausgeführt.

So wurde durch unsere Arbeit im Jahre 1899 endgültig festgestellt, daß bei richtiger Arbeitsweise aus faseriger Cellulose zwei wohl charakterisierte Benzoësäureester erhalten werden: Das Dibenzoat und das Tetra-benzoat. Unsere Ergebnisse wurden in der Folge von W. V i e w e g (Ber. 40, 3881 [1907]; Ref. Angew. Chem. 21, 1184 [1908]) bestätigt. Wenn der von H a u s e r und M u s c h n e r bereitete Ester eine einheitliche Substanz ist, dann muß jetzt zu den oben genannten ein Monobenzoat, aber nicht der Cellulose, sondern der Hydrocellulose hinzugefügt werden.

Gemischte Nitrobenzoësäureester.

Aus den gereinigten Cellulosebenzoësäureestern habe ich durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure pentasubstituierte Ester dargestellt, die Nitrat- und Nitrobenzoatgruppen enthalten. So haben wir in den „Researches“ Bd. I, 39 beschrieben: Ein aus dem Dibenzoat erhältliches Cellulose-(C₁₂)-trinitrat-dinitrodibenzoat und ein aus dem Tetra-benzoat erhältliches Cellulose (C₁₂)-mononitrat-tetranitrotetra-benzoat. Diese gemischten Ester sind löslich in Aceton, dagegen unlöslich in Ätheralkohol. Aus dem faserigen Cellulosetrinitrat-dinitrodibenzoat stellte ich ein faseriges Cellulosediaminodibenzoat her, dadurch, daß ich das Nitroprodukt einige Stunden lang mit Ammoniumsulfid behandelte und zum Schluß auf 40° erwärme. Dieses Aminobenzoat wurde dann diazotiert und mit verschiedenen Phenolen und Aminen behufs Bildung faseriger Celluloseazofarbstoffestern vereinigt.

Dies ist das einzige Beispiel eines Farbstoffes in wirklich chemischer Verbindung mit der Cellulosefaser.

Gemischte Essig-Benzoësäureester.

H a u s e r und M u s c h n e r erwähnen eingangs ihrer Mitteilung die Existenz gewisser Acetylcellulosekinofilms, die Cellulosedibenzoat enthalten. Offenbar muß das in solchen Films vorhandene Benzoat entweder das lösliche Tetra-benzoat sein, das für sich dargestellt und nachträglich zur Acetylcellulose zugefügt wurde, oder die Films müssen aus einem gemischten Essig-Benzoësäureester bestehen.

In den Jahren 1900 bis 1901 als die oben beschriebene Arbeit über die Benzoate abgeschlossen war, wurde L e d e r e r s Verfahren zum Acetylieren von Cellulose mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zum ersten Male veröffentlicht. Wir verwendeten das Verfahren sofort zur Acetylierung unseres faserigen Cellulosedibenzooates. Unsere Resultate sind in den „Researches“ Bd. I, 131 veröffentlicht. Folgendes sind meine Notizen über den Versuch:

5 g faseriges lufttrockenes, gereinigtes Benzoat (= 4,85 g trocken); mit 50 ccm Acetylierungsgemisch, enthaltend 25 ccm Essigsäureanhydrid, 25 ccm Eisessig und 3 Tropfen bei 40—50° behandeltes Produkt aufgelöst und in Wasser gegossen. Ausbeute 123% (berechnet auf Triacetat-di-benzoat Ausbeute 123%). Verseift mittels Natriumäthylats in der Kälte (20 Stunden), 1,18 g Substanz verbrauchten 9,2 ccm n. Alkali bis zur Neutralisation.

	Gefunden	Berechnet für Triacetat-dibenzoat
Verseifungszahl	31,2% NaOH	30,4%
Cellulose	45,6%	49,2%.

Dieses Produkt ist löslich in den üblichen Lösungsmitteln für Acetylcellulose und könnte, wenn erwünscht, zur Filmfabrikation verwendet werden. Zu diesem Zweck wäre es unnötig, das Benzoat vor der Acetylierung zu reinigen, vielmehr könnte man das rohe Benzoat, das unveränderte Cellulose enthält, direkt mit dem Acetylierungsgemisch behandeln.