

Weiter soll das bisherige Widerspruchsverfahren durch ein Aufgebots- und Einspruchsverfahren ähnlich demjenigen bei Patentanmeldungen ersetzt werden, was zweifellos ein Fortschritt ist und viele Mißstände des bisherigen Widerspruchsverfahrens beseitigen wird.

Ferner soll eine Klasseneinteilung eingeführt werden, und die Gebühren sollen je nach der Zahl der Klassen abgestuft werden. Die Gebühr soll neben einer Grundgebühr von 20 M (Anmeldegebühr) 20 M für jede Klasse (Klassengebühr) betragen, doch soll, wenn die Anmeldung sich auf mehr als zwei Drittel aller Klassen erstreckt, für die überschließenden Klassen eine Klassengebühr nicht erhoben werden. Die Erstattung bei Nichteintragung soll in der Weise geregelt werden, daß die Hälfte der Klassengebühr für diejenigen Klassen erstattet wird, für die die Eintragung nicht stattfindet. Findet die Eintragung überhaupt nicht statt, so wird die Klassengebühr für eine Klasse zur Hälfte, für die übrigen ganz erstattet. Die volle Klassengebühr soll erstattet werden, wenn die Anmeldung vor Beginn der Prüfung zurückgenommen wird. Es wird zu erwägen sein, ob nicht die Klassengebühren reichlich hoch bemessen sind.

Von Einzelbestimmungen ist hervorzuheben, daß nach der Begründung eine Milderung bezüglich des Ausschlusses der sogenannten Beschaffenheitsangaben u. dgl. beabsichtigt ist. Man kann aber nicht sagen, daß dies in dem Gesetzentwurf selbst sehr klar zum Ausdruck gebracht wäre. Es könnte wohl schärfer hervorgehoben werden, daß nur solche Bezeichnungen ausgeschlossen sein sollen, die für den geschäftlichen Verkehr notwendig Bezeichnungen darstellen, nicht aber alle Bezeichnungen, die nur als Beschaffenheitsangabe o. dgl. „dienen können“.

Zweckmäßig erscheint die vorgeschlagene Neuregelung bei der Erneuerung der Anmeldung, derart, daß die neue Schutzfrist erst mit Ablauf des 10. Jahres beginnen soll, wodurch die bei der jetzigen Praxis stets eintretenden Verschiebungen der Schutzfristen beseitigt werden.

Es ist anzunehmen, daß die Entwürfe noch zu lebhafter Diskussion in der Öffentlichkeit Anlaß geben werden. Wenn sie aber in geeigneter Weise verbessert werden, so erscheinen sie als brauchbare Grundlage für die Neuregelung des gewerblichen Rechtsschutzes.

[A. 147.]

## Die Benzoylester der Cellulose.

Von H. Ost und F. Klein.

(Eingeg. 7./7. 1913.)

Cross, Bevan und Briggs<sup>1)</sup> haben vor längeren Jahren zuerst Cellulosebenzoat hergestellt; durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann auf Cellulose gelangten sie bis zum Dibenzooat,  $C_6H_5O_2(C_6H_5CO)_2$ . In der Hoffnung, ein Tribenzooat zu gewinnen, analog dem Triacetat und Trinitrat, hat sich F. Klein auf Anregung von H. Ost von neuem mit diesem Gegenstand beschäftigt und hat seine Versuche ausführlich in einer Dissertation beschrieben<sup>2)</sup>. Von dieser Arbeit geben wir im folgenden einen Auszug, zugleich als Entgegnung auf die neueste Arbeit von Hauser und Muschner<sup>3)</sup> welche beim Benzoylieren von Hydrocellulose nicht über das Monobenzooat hinausgekommen sind.

Die Benzoylierung der Cellulose macht große Schwierigkeiten, gegenüber der leichten Acetylierung, weil Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure fest sind und mit Cellulose bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder von Chlorzink erst bei  $100^\circ$  und darüber reagieren, wobei die Cellulose weitgehend hydrolysiert oder geschwärzt wird. Setzt man zur Verflüssigung des Benzoylierungsgemisches Eisessig hinzu, so entstehen Celluloseacetate, wie das früher schon

bei anderen Kohlenhydraten beobachtet worden ist<sup>4)</sup>. Wir sind daher zunächst bei der Methode von Schotten-Baumann stehen geblieben, welche sich beim Benzoylieren von Zuckerarten bewährt hat, allerdings mit der Einschränkung, daß es nicht immer gelingt, alle vorhandenen Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl zu ersetzen<sup>5)</sup>. Bei der Cellulose kommen die Schwierigkeiten hinzu, die faserige Substanz mit den Benzoylierungsmitteln genügend in Berührung zu bringen und zu halten.

Wir verfuhren zunächst folgendermaßen: 0,5–3 g Cellulose werden in einer starken Stöpselflasche mit der bestimmten Menge Lauge übergossen, tüchtig durchgeknetet und nach 1–2 Stunden mit reinem Benzoylchlorid auf einmal übergossen. Bei weiterem Durchkneten tritt alsbald eine mehr oder weniger heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein, die rasch ihr Ende erreicht. Natron- und Kalilauge allein wirken sehr träge auf Benzoylchlorid, die Gegenwart von Cellulose beschleunigt die Reaktion nach Art eines Katalysators wesentlich, worauf auch Briggs hinweist. Bei vollständiger Umsetzung von Benzoylchlorid mit Alkali allein sind auf 1 Mol. des ersten 2 Mol Alkali erforderlich; zur Erzielung guter Ausbeuten muß man mehr Benzoylchlorid verwenden, von dem auch immer ein Teil übrig bleibt.

Die Entfernung des unveränderten Benzoylchlorids aus der krümeligen oder teigigen Reaktionsmasse macht Schwierigkeiten; Auskochen mit Wasser führt nicht zum Ziele, siedender Alkohol bildet viel Benzoesäureäthylester; wir reinigten nacheinander durch Ausziehen mit heißem Wasser, mit kaltem Alkohol, dann im Soxhlet mit Äther und nochmals mit heißem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salze. Die reinen Cellulosebenzoate, welche noch ganz die faserige Struktur der angewandten Cellulose besitzen, werden bei  $120$ – $125^\circ$  getrocknet und gewogen; die Gewichtszunahme gibt röhren den Grad der Benzoylierung an; 100 g wasserfreie Cellulose lassen 164 g Mono-, 229 g Di- und 293 g Tribenzooat erwarten. Die Trennung der einzelnen Ester voneinander geschieht dann durch Lösungsmittel. Durch Kochen mit Wasser oder Alkohol werden die Cellulosebenzoate nicht angegriffen.

Die Tabelle I gibt die zu erwartende Ausbeute an Benzoaten an und deren Gehalt an Benzoesäure und an Cellulose.

Tabelle I.

Ester	Ausbeute in Prozenten	Gehalt der Ester an Benzoesäure	Gehalt der Ester an Cellulose
Monobenzooat	164%	45,9%	60,9%
Dibenzooat	229%	66,0%	43,7%
Tribenzooat	293%	77,2%	34,2%

Versuchreihe 1. Als Cellulose diente zerschnittenen und durch ein Sieb geriebene Verbandwatte mit der Kupferzahl 0,95, als Lauge Natronlauge von 20 bzw. 30 Gewichtsprozent. Ansatz und Ausbeute gibt die

Tabelle II.

Ver- such Nr.	Stärke der Lauge	Ansatz, Molekulerverhältnisse	Ausbeute in Prozenten der Cellulose	davon in Chloroform löslich
	$C_6H_{10}O_4 : NaOH$	$NaOH : C_6H_5COCl$		
1	20%	1 : 2,5	157%	8%
2	20%	1 : 15	182%	8%
4	20%	1 : 22,5	184%	9%
5	20%	1 : 30	182%	—
7	20%	1 : 30	188%	—
8	20%	1 : 45	183%	9%
11	30%	1 : 15	161%	—
10	30%	1 : 43,8	190%	12%

Versuch Nr. 1 stimmt im Ergebnis mit Cross und Bevan bei gleichem Ansatz überein; durch Vermehrung der Lauge wird die Masse dünnflüssiger und die Ausbeute wesent-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 26, I, 255 (1913).

<sup>2)</sup> F. Klein, Die Benzoylierung der Cellulose, Hannover, Juli 1912.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. 301, 99 (1898).

<sup>4)</sup> Ber. 19, 3218 (1888); Wiener Monatshefte 10, 389 (1891).

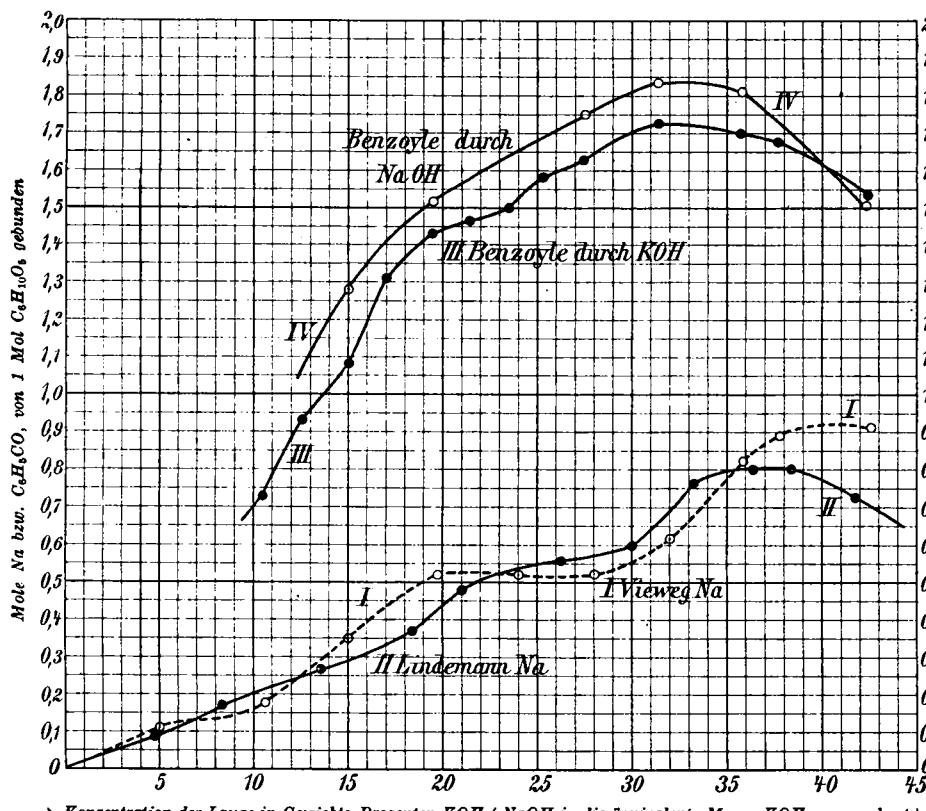
<sup>5)</sup> Angew. Chem. 26, I, 137 (1913).

lich größer; der Durchschnittsgrad der Benzoylierung steigt, aber nicht der Prozentgehalt an chloroformlöslichen Estern. Durch Vermehrung der Lauge von 15 auf 22,5—45 Moleküle auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$ , bei gleichem Verhältnis von Lauge zum Benzoylchlorid, nimmt die Ausbeute kaum mehr zu und sinkt schließlich wieder. Verstärkung der Lauge erhöht im allgemeinen die Ausbeute, Abkühlung vermindert sie.

**Versuchsreihe 2.** Reinster, wenig gebleichter Baumwollsatin (von den Höchster Farbwerken bezogen) wurde im Laboratoriumsholländer feinst gemahlen und durch Waschen mit Alkohol und Äther in ein lockeres Pulver gebracht, das lufttrocken 7—9%  $H_2O$  und 0,6% Asche enthielt und die Kupferzahl 0,7 hatte. Zum Benzoylieren wurde zunächst mit Wasser angefeuchtet und darauf das Alkali in konz. Lösung oder als festes Pulver zugerührt, um Zusammenballen zu vermeiden; dann nach einem Stehen das Benzoylchlorid auf einmal zugesetzt und bis zum Eintreten der Reaktion durchgeknetet. In einzelnen Fällen kamen zur Verdünnung 25—50 ccm Tetrachloräthan hinzu.

Tabelle III.

Vers. Nr.	Lauge	Ansatz in Molekul- verhältnissen		Aus- beute %	davon löslich in $CHCl_3$	Bemerkungen
		$C_6H_{10}O_5$ : KOH(NaOH)	KOH(NaOH) : $C_6H_5COCl$			
14	KOH 10%	1 : 10	4 : 4	117	—	
15	" 10%	1 : 40	4 : 4	120	—	
17	" 20%	1 : 40	4 : 2	164	—	
31	" 28%	1 : 30	4 : 3	205	—	
34	" 28%	1 : 30	4 : 6	178	—	Reaktion träge m. $C_6H_5Cl$ , verd.
23	" 40%	1 : 40	4 : 3	206	—	
24	" 40%	1 : 60	4 : 2,5	213	4%	
19	NaOH 20%	1 : 40	4 : 3	200	9%	
25	" 40%	1 : 40	4 : 3	185	8%	
28	" 50%	1 : 40	4 : 3	139	—	



→ Konzentration der Lauge in Gewichts-Prozenten KOH (NaOH in die äquivalente Menge KOH umgerechnet) →

Die Ausbeuten sind bei gleichen Bedingungen etwas besser als aus grobfaseriger Watte und erreichen mit Kali als Maximum 213% (die Rechnung verlangt für reines Dibenzooat 229%), die in Chloroform löslichen Anteile sind nicht gestiegen; aber die höheren Ausbeuten sind nur mit einem gewaltigen Aufwand an Lauge und an Benzoylchlorid zu erzielen. Zu viel Benzoylchlorid verlangsamt die Reak-

tion erheblich und vermindert die Ausbeuten; Verdünnung durch Tetrachloräthan kann von Vorteil sein.

**Versuchsreihen 3 und 4** mit systematisch steigenden Laugenmengen und Konzentrationen. Auf je 1 g wasserfreie Cellulose (gemahlener Satin) kamen je 25 ccm Lauge, und zwar Kali- und Natronlauge in etwa äquivalenten Mengen zur Anwendung, nach den Tabellen IV und IVa<sup>6</sup>).

Tabelle IV. Kalilauge.

Versuch Nr.	Lauge mit Ge- wichtsproz.	Ansatz in Molekulverhält- nissen		Aus- beute in %	davon in $CHCl_3$	Benzoyle auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$
		$C_6H_{10}O_5$ : KOH	KOH : $C_6H_5COCl$			
4	15,0%	1 : 12,2	4 : 6,5	168	—	1,08
6	19,5%	1 : 16,5	4 : 4,5	192	—	1,44
10	27,6%	1 : 25,0	4 : 3,5	205	—	1,64
11	31,4%	1 : 29,6	4 : 3,0	211	4	1,73
12	35,8%	1 : 35,4	4 : 3,0	208	—	1,70
14	42,1%	1 : 43,8	4 : 3,0	198	5	1,53

Tabelle IVa. Natronlauge.

4a	10,7%	1 : 12,2	4 : 6,5	183	5	1,29
6a	13,9%	1 : 16,5	4 : 4,5	197	8	1,52
10a	19,7%	1 : 25,2	4 : 3,5	212	8	1,75
11a	22,4%	1 : 29,6	4 : 3,0	218	9	1,84
12a	25,6%	1 : 35,4	4 : 3,0	216	12	1,81
14a	30,1%	1 : 43,8	4 : 3,0	196	9	1,50

Die Ausbeuten sind bei gleichen Molen mit Natronlauge besser als mit Kalilauge, als Maximum wurden mit 22,4%iger Natronlauge 218% (Versuch 11a), mit 31,4%iger Kalilauge 211% (Versuch 11) erreicht; bei weiterer Verstärkung und Vermehrung der Laugen sinken die Ausbeuten. Das günstigste Molverhältnis von Alkali : Benzoylchlorid ist bei Anwendung der letztgenannten Alkalikonzentrationen 4 : 3.

Vieweg<sup>7</sup>) und Lindemann<sup>8</sup>) haben Versuche darüber angestellt, wieviel Alkali das Cellulosemolekül zu binden vermag: sie fanden als Maximum 0,9 Mol. NaOH auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  und beobachteten übereinstimmend bei steigender Konzentration der Lauge einen deutlichen Knick der Kurve bei dem Molverhältnis 0,5 Mol. NaOH : 1  $C_6H_{10}O_5$ . Es schien von Wert, festzustellen, ob auch bei der Benzoylierung solche Knickpunkte zu bemerken sind, und wir haben deshalb die Benzoylierungen der Tabellen IV und IVa, zugleich mit den Natroncellulosen nach Vieweg und Lindemann graphisch in das nebenstehende Schaubild eingetragen, wozu überall das Ätznatron in die äquivalente Menge Ätzalkali umgerechnet worden ist. Die Horizontalen geben die steigende Konzentration der Laugen in Gewichtsprozenten an, die Vertikalen die entstehenden Verbindungen in Molen KOH(NaOH) bzw. Benzoyl auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$ . Die Kurven I und II geben den Molgehalt der Natroncellulosen mit den Knicken wieder, die Kurven III und IV die Benzoylierung mit Natronlauge und Kalilauge. Das Bild zeigt, wie die Benzoylierung mit steigender Konzentration beider Laugen ein Maximum erreicht und dann wieder sinkt; ein sprunghaftes Ansteigen ist aber in beiden Benzoylierungskurven nicht bemerklich.

<sup>6</sup>) Die vollständigen Tabellen s. Klein, Dissertation, S. 43.

<sup>7</sup>) Ber. 40, 3880 (1907).

<sup>8</sup>) Lindemann, Dissert. Dresden 1909.

**A n a l y s e n.** Die Verseifung der Cellulosebenzoate mit kochender n. Lauge gibt zu hohe Werte an Säure und zu niedrige an Cellulose; starke Schwefelsäure verseift die Benzoate zu langsam; glatt verseift alkoholische  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge bei Zimmertemperatur binnen 10–16 Stunden. Je 0,7 g Benzoat wurden in Wägegläsern von 80–100 ccm Inhalt bei 120–125° getrocknet und gewogen, dann mit 25 bis 30 ccm Lauge (doppelter Überschuß) übergossen und öfter bewegt; nach 24 Stunden wurden 25–30 ccm  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  zugesetzt, auf gewogenem Filter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und die Filtrate zurücktitriert. Zur Kontrolle wurden die angesäuerten Filtrate mit Äther ausgeschüttelt und die aufgelöste Benzoësäure nach vorsichtigem Verdunsten des Äthers gewogen. Die ausgewaschene Cellulose wurde bei 120–125° getrocknet und gewogen; sie war nur wenig verändert (Kupferzahl nicht über 2, vgl. weiter unten). Drei verschiedene Benzoatgemische ergaben:

Tabelle V.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Esterausbeute	205,4%	198,6%	195,3%
Benzoësäure, aus der Ausbeute berechnet	60,3%	58,3%	57,3%
Benzoësäure, durch Titrieren gefunden	59,3%	58,7%	57,6%
Benzoësäure, durch Wägung gefunden	58,6%	58,3%	57,1%
Cellulose berechnet	48,7%	50,3%	51,2%
Cellulose gefunden	48,4%	50,1%	50,9%
Summe der Benzoyle + Cellulosereste	98,3%	99,8%	99,6%

**Zerlegung der Benzoate durch Lösungsmittel.** In Alkohol, Äther, Benzol,  $CS_2$  und  $CCl_4$  sind die Cellulosebenzoate völlig unlöslich; Aceton, Eisessig und Chloroform lösen etwas, Pyridin usw. mehr, Anilin und Anilin-Phenol (1 : 1) am meisten. Da das Ungelöste mit den Lösungsmitteln stark aufquillt, so erforderte die quantitative Zerlegung viel Geduld und dauerte manchmal mehrere Wochen. Etwa 20 g Estergemisch wurden in Stöpselzylindern mit 750 ccm Lösungsmittel, unter zeitweiligem Erwärmen, einige Tage auf der Maschine geschüttelt und durch öfter erneuerte Papierfilter abgesaugt. Mit jedem Lösungsmittel wurde das Ausziehen bis zur Erschöpfung wiederholt. So gaben z. B. 23,6 g Benzoat in 5 Operationen an Chloroform 0,73 g, 0,21 g, 0,08 g, 0,05 g und 0,03 g, zusammen 1,1 g Lösliches ab. Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen, getrocknet und dann mit Anilin und endlich mit Anilin-Phenol ausgezogen, und das Gelöste hieraus mit Äther ausgefällt.

Die folgende Tabelle VI gibt die Zerlegung einiger Benzoatgemische. Probe A war aus Watte mit 20%iger Natronlauge hergestellt, Ausbeute 180%; Probe B aus gemahlenem Satin mit 28%iger Kalilauge, Ausbeute 205%; Probe C aus gemahlenem Satin mit 20%iger Natronlauge, Ausbeute 200%; Probe D aus Satin mit 130% Ausbeute. Die Gehalte der einzelnen Fraktionen an Benzoësäure und an Cellulose finden sich in den Spalten 3 und 4.

Tabelle VI.

Lösungsmittel	Gelöst	Benzoësäure	Cellulose	Sa. der Radikale
Probe A, Ausbeute 180%				
Chloroform	9%	67,9%	39,5%	97,4%
Anilin	9%	64,9%	42,1%	97,5%
Anilin-Phenol	5%	60,8%	46,7%	98,5%
Rückstand	—	48,5%	59,0%	100,3%
Probe B, Ausbeute 205%				
Vor der Extraktion	—	59,8%	49,1%	99,2%
In $CHCl_3$ gelöst	5%	68,7%	39,9%	98,5%
In $CHCl_3$ unlöslich	—	59,3%	50,3%	99,7%
In Anilin gelöst	3%	61,4%	46,5%	99,8%
In Anilin-Phenol gelöst	1,5%	59,1%	47,5%	98,3%
Rückstand	—	57,2%	51,5%	100,7%

Lösungsmittel	Gelöst	Benzoësäure	Cellulose	Sa. der Radikale
Probe C, Ausbeute 200%				
Vor der Extraktion	—	58,7%	48,9%	98,8%
In $CHCl_3$ gelöst	9%	70,6%	35,8%	95,9%
In Anilin gelöst	6%	64,3%	41,9%	96,7%
Rückstand	—	55,9%	52,1%	99,7%
Probe D, Ausbeute 130%				
In $CHCl_3$ gelöst	3%	69,3%	36,1%	95,0%
In Anilin gelöst	1%	—	—	—
Rückstand	—	22,6%	80,2%	99,0%

Hier nach werden die Benzoatgemische durch die Lösungsmittel nach ihrem Benzoësäuregehalte zerlegt; Anilin-Phenol löst die Ester bis 59% Benzoësäuregehalt herab; Anilin solche mit 61–65% Benzoësäure, welche also dem Dibenzoat mit 66% Benzoësäure nahe kommen; während Chloroform nur die höchst benzoilierten Ester mit 68–70% Benzoësäure auflöst, die aber den Wert des Tribenzoats mit 77,2% Benzoësäure längst nicht erreichen. Die chloroformlöslichen Ester sind auch in schwach benzoilierten Produkten (Probe D) enthalten. Der in allen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand ist sehr ungleich zusammengesetzt.

Natürlich bestehen die Rohbenzoate nicht aus einzelnen wenigen Individuen, nicht etwa aus Tri-, Di- und Mono-benzoat, nebst unveränderter Cellulose, sondern das sehr große Cellulosemolekül bildet durch allmähliche Veresterung seiner Hydroxyle eine sehr lange Reihe von Estern, deren Benzoësäuregehalt allmählich von 0–77% ansteigt. Ganz unveresterte Cellulose ist auch in schwach benzoilierten Produkten nur sehr wenig enthalten; eine genaue Bestimmung durch Ausziehen mit Kupferoxydammoniak ist nicht möglich, weil dies Agens auch die Ester allmählich verseift und auflöst.

Wiederholtes Benzoilyieren. Benzoate mit niedrigem Benzoësäuregehalt können durch nochmaliges Verestern mit derselben Lauge, leichter mit stärkerer Lauge, höher benzoiliert werden. So ließ sich ein mit 10%iger Kalilauge erhaltenes Rohbenzoat von 125% Ausbeute durch zweimaliges Nachbenzoilyieren mit derselben Lauge in Produkte von 141 und 146% Ausbeute umwandeln, womit das Maximum erreicht war; mit 20%iger Kalilauge aber stieg die Ausbeute weiter auf 173 und 186%. Mit 28%iger Kalilauge wurden folgende Präparate erzielt, Tabelle VII:

Tabelle VII.

	Ausbeute	In $CHCl_3$ löslich	Benzoësäuregehalt des in $CHCl_3$ löslichen	des Rückstandes
Präparat A . . . . .	205%	4%	68,7%	58,1%
nachbenzoiliert . . . . .	212%	12%	70,1%	59,0%
Präparat B . . . . .	210%	—	—	—
nachbenzoiliert . . . . .	224%	—	—	—
nochmals benzoiliert . . . . .	226%	34%	72,7%	62,3%
Präparat C, in $CHCl_3$ völlig löslich . . . . .	—	100%	68,7%	—
nachbenzoiliert . . . . .	—	100%	72,1%	—
nochmals benzoiliert . . . . .	—	100%	72,6%	—
nochmals benzoiliert . . . . .	—	100%	72,5%	—

Mit dem Gehalte von 72,6% Benzoësäure ist der Höchstgehalt erreicht, der nach Schotten-Baumann erreicht werden konnte; es entspricht dieser Gehalt etwa 2,5 Benzoyle auf ein  $C_6H_{10}O_5$ -Molekül; die Höchstausbeute von 226% Rohbenzoat entspricht etwa dem Dibenzoat (229%). Weshalb nicht alle drei Hydroxyle der Cellulose nach Schotten-Baumann verestert werden, mag z. T. an der unvollkommenen Berührung der Cellulose und der Benzoate mit den Benzoilyierungsmitteln liegen, hauptsächlich liegt er aber wohl an der chemischen Natur des alkalischen Reagens, welches durch seine Tendenz, den Ester wieder zu verseifen, der Veresterung bei einem bestimmten Gleichgewichte ein Ziel setzt, ähnlich wie es bei der Benzoilyierung der Zuckerarten der Fall ist.

## Benzoylierung nach Wohl.

Wohl verestert die Cellulose mittels Chloracetyl und Chlorbenzoyl bei Gegenwart von Pyridin als Base und von Nitrobenzol als Lösungsmittel für die entstehenden Ester, so daß die Oberflächen der Cellulose in Berührung mit den Agenzien bleibt<sup>9</sup>. Bei Anwendung von etwa 4 g Pyridin und 3,7 g Chlorbenzoyl auf 1 g Cellulose oder in Molekülen  $1 C_6H_{10}O_5 : 8,6 C_6H_5N : 4,5 C_6H_5COCl$ , nebst 10 ccm Nitrobenzol, erhielt er durch zweistündiges Erhitzen auf 150° ein verflüssigtes Produkt, worin Di- und Tribenzoat enthalten waren. Näheres, auch über die Analysenmethoden wird nicht mitgeteilt.

Wir verfahren wie folgt. 2 g Verbandwatte wurden in Stöpselflasche mit 8 Mol. Pyridin auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  und 10 ccm Nitrobenzol gemischt, dann 3,2 oder 4 oder 4,8 Mol. Benzoylchlorid, mit weiteren 10 ccm Nitrobenzol verdünnt, zugeführt; 4 Mol.  $C_6H_5COCl$  auf 8 Mol. Pyridin geben theoretisch neutrale Endreaktion. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, bei 110–130° tritt allmählich Erweichen und Verflüssigung ein. Die braune, noch weiter mit Nitrobenzol verdünnte Lösung wurde filtriert, und die Filtrate wurden mit Alkohol gefällt, wobei fast nichts gelöst blieb; der Niederschlag zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt. Bei „basischer“ und „neutraler“ Veresterung blieben bei der Reinigung sowohl in Nitrobenzol wie in Chloroform meist Anteile ungelöst; bei „saurer“ Arbeit mit überschüssigem Benzoylchlorid waren dagegen die Ester in beiden Flüssigkeiten in der Regel völlig löslich. Die Ergebnisse einiger Versuche sind zu ersehen aus folgender Tabelle:

Tabelle VIII.

Nr.	Veresterung	Ausbeute	Löslichkeit in $CHCl_3$	Gehalt des chloroformlöslichen an Benzoësäure	an Cellulose
1	basisch, 3 h 130°	220%	teilweise	—	—
2	basisch, 5 h 130°	233%	teilweise	72,8%	36,4%
3	neutral, 3 h 130°	241%	teilweise, (in $C_6H_5NO_2$ , ganz)	72,7%	38,1%
4	sauer, 3 h 120°	290%	ganz	76,8%	33,9%
5	sauer, 3 h 130°	293%	ganz	77,0%	33,2%
Veresterung wiederholt					
6	Nr. 3, basisch, 5 h 140°	—	ganz	76,7%	31,0%
7	Nr. 5, sauer, 3 h 130°	—	ganz	76,9%	30,8%

Bei dem Benzoylieren mit dem basischen Pyridingemisch entstehen also Ester von ähnlicher Zusammensetzung wie nach Schotten-Baumann mit nicht über 73% Benzoësäure in den chloroformlöslichen Anteilen, jedoch diese reichlicher; leicht und glatt aber erhält man Tribenzoat mit dem sauren Pyridingemisch. Die Ausbeuten 290 und 293% erreichen die berechneten (293%), und die Gehalte der gereinigten Ester an Benzoësäure mit 76,8 und 77,0%, und an Cellulose mit 33,9 und 33,2% sind die des reinen Tribenzoats, für welches die Rechnung 77,2% Benzoësäure und 34,2% Cellulose anzeigt.

Benzofilms. Die nach Schotten-Baumann hergestellten chloroformlöslichen Benzoate bilden nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in der Regel Films von leidlicher Elastizität, die aber bei mehrmaligem Nachbenzoylieren immer spröder werden. Diese zunehmende Sprödigkeit kann als Beweis dafür gelten, daß auch mit dieser alkalischen Benzoylierung eine beginnende Molekülverkleinerung, eine Hydrolyse einsetzt, die aber längst nicht den raschen Verlauf nimmt, wie bei der Acetylierung mit Hilfe von Schwefelsäure oder Chlorzink. Erheblich stärker ist die Hydrolyse beim Benzoylieren mit dem Pyridingemisch

<sup>9</sup>) D. R. P. 139 669 (1899); Angew. Chem. 16, 285 (1903).

infolge des mehrstündigen Erhitzen auf 120–130°. So wohl die chloroformlöslichen Ester mit 72–73% Benzoësäure, mit dem basischen Pyridingemisch hergestellt, wie die reinen mit saurer Pyridinmischung erhaltenen Tribenzoate liefern Films, die an Güte den nach Schotten-Baumann erhaltenen nachstehen. Immerhin sind die Häutchen noch zusammenhängend, und die daraus durch Verseifung regenerierten Cellulosen hatten die Kupferzahlen 4,19 (bei saurer Benzoylierung) und 3,91 (bei basischer Benzoylierung), so daß die Molekularverkleinerung nicht allzuweit fortgeschritten ist. Man darf hoffen, durch Änderung der Versuchsbedingungen auch noch zu elastischeren Tribenzoatfilms zu gelangen.

## Benzoylierung vorbehandelter Cellulosen.

Über die Benzoylierung vorbehandelter Cellulosen hat F. Klein ebenfalls eingehende Versuche angestellt (siehe Dissertation); wir teilen hier nur die Hauptergebnisse mit.

Eine Baumwolle, die in Porzellanbüchse mit Flintsteinkugeln zu feinstem Schleim gemahlen war, verhielt sich nicht wesentlich anders, als die im Holländer zerkleinerte.

Durch kurz andauerndes Mercerisieren mit starker Natronlauge wird Cellulose im allgemeinen nicht reaktionsfähiger. Läßt man die Lauge aber mehrere Wochen einwirken, so entsteht durch starke Molekülverkleinerung die früher beschriebene „alkalisierte Cellulose“<sup>10</sup>), welche nach Schotten-Baumann bedeutend weniger Gesamtbenzoat, aber mehr Chloroformlösliches mit 70–71% Benzoësäure lieferte; die Films waren sehr spröde. Mit saurem Pyridingemische entsteht Tribenzoat.

Ahnlich verhält sich die aus Viscose regenerierte Cellulose. Es ist ein großer Unterschied, ob sie aus junger oder aus alter Viscose stammt; die aus junger war ziemlich reaktionsfähig, und die Benzoate lieferten elastische Films. Die Cellulose aus alter Viscose benzoylierte sich schlecht, die Benzoate waren bis zu 30% in Chloroform löslich und gaben sehr spröde Films; mit saurem Pyridingemisch gaben auch diese Cellulosen glatt Tribenzoat.

Fast das Nämliche ist über die aus junger und aus alter Kupferammoniaklösung gefällte Cellulose zu sagen.

Hydrocellulosen nach Girard von verschiedenem Grade der Hydrolyse gaben nach Schotten-Baumann etwas weniger Benzoat, aber bis zu 50% Chloroformlösliches, mit 71–72,4% Benzoësäure; mit der sauren Pyridinlösung entstand leicht ein in Chloroform völlig lösliches Tribenzoat mit 76,8% Benzoësäure. Alle Films waren recht spröde.

Auch „Amyloid“ und weiter abgebaut Cellulosedextrine ließen sich nach Schotten-Baumann nicht bis zu Tribenzoaten verestern; man kann aber Dextrintribenzoate leicht aus den Verseifungsprodukten von Dextrinacetaten mit dem sauren Pyridingemisch herstellen.

Optisches Verhalten. Die Cellulosebenzoate drehen in Chloroformlösung den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, während die Acetate links drehen. Unsere Tribenzoate drehten  $[\alpha]_D + 26$  bis  $+ 27^\circ$ , die chloroformlöslichen Ester mit 70–72% Benzoësäuregehalt  $[\alpha]_D + 20^\circ$  bis  $+ 22^\circ$ , einerlei, ob sie aus frischer oder aus vorbehandelter oder regenerierter Cellulose oder aus Hydrocellulose hergestellt waren, und ob sie elastische oder spröde Films lieferten. Die beginnende Molekülverkleinerung bis über die Hydrocellulose hinaus wird durch das Drehungsvermögen der Benzoësäureester nicht angezeigt. Dasselbe haben wir schon früher bei den Celluloseacetaten festgestellt<sup>11</sup>); bei weit fortgeschritten Acetylierung, besonders wenn eine Zunahme des Essigsäuregehaltes über das Triacetat hinaus bemerkbar wird, sinkt die Linksdrehung der Acetate und wird schließlich positiv. Es ist wahrscheinlich, daß bei den Benzoaten die Verhältnisse ähnlich sind. [A. 138.]

<sup>10</sup>) Angew. Chem. 24, 1892 (1911).

<sup>11</sup>) Angew. Chem. 25, 1409 u. 1467 (1912).