

Die Depolymerisation der Äthylcellulose.¹⁾

Von KURT HESS, WALTER WITTELSBACH und ERNST MESSMER.

(IV. Mitteilung über Cellulose.)

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B. und aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Dahlem.)

(Eingeg. 28./7. 1921.)

Wird Cellulose mit Kupferhydroxyd-Ammoniaklösung in Berührung gebracht, so tritt Lösung ein. Wir haben den Lösungsvorgang durch Annahme von komplexen Bindungen des Kupfers mit Cellulose erklärt und diese Erklärung durch die Versuche in Abhandlung III²⁾ gestützt. Da bei diesem Vorgang die Cellulose scheinbar nur in physikalischer Beziehung verändert wird, so müssen wir folgern, daß bei der Komplexbildung des Kupfers durch Cellulose von seiten der Cellulose nur solche Bindungen eine Rolle spielen, die für den physikalischen Aufbau der intakten Cellulosefaser Bedeutung haben.

Werden nämlich die in Frage stehenden Operationen (Lösungsvorgang, Fällungsvorgang) vorsichtig, d. h. auch unter Luftabschluß, durchgeführt, so deutet die Indifferenz des Fällungsproduktes gegen Fehlingsche Lösung darauf hin, daß eine Hydrolyse oder Freilegung von Aldehydgruppen hierbei nicht vor sich gegangen ist. Ebenso wenig läßt sich durch eine Elementaranalyse Aufnahme von Wasser feststellen, das Fällungsprodukt hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial³⁾.

Eine zweite Möglichkeit, eine Veränderung der Cellulose in dem besprochenen Sinne herbeizuführen, ist die durch Substitution der Hydroxylgruppen, wie wir früher ausgeführt haben. Auch hier müssen wir z. B. bei der Alkylierung eine Molekülveränderung annehmen, ohne daß Hydrolyse oder Freilegung von Aldehydgruppen erfolgt. Es scheint, daß durch Substitution der Hydroxylgruppen eine ähnliche Wirkung auf die Bindungsverhältnisse der Cellulose ausgeübt wird wie durch die von uns nachgewiesene komplexe Bindung der Hydroxylgruppen durch Kupferhydroxyd-Ammoniak. Es ist indessen hier noch die erhöhte Möglichkeit zu berücksichtigen, daß durch das alkalische oder saure Reaktionsmedium eine Umlagerung der Bindungen erster Ordnung (Isomerisation) erfolgt ist.

Wir haben nun früher angenommen, daß durch Lösung von Bindungen vorbesprochener Art die Cellulose in ein Molekül von niederem Molekulargewicht (Cellulose) zerfällt (Depolymerisation) und daß die Cellulose aus einer beschränkten Anzahl von Glykoseresten aufgebaut ist.

In Verfolgung der kürzlich⁴⁾ von uns begonnenen Acetolyse der Äthylcellulose haben wir die hier erörterten Verhältnisse nachprüfen können.

Will man aus den, z. B. durch Acetolyse erhaltenen Abbauprodukten von alkylierter Cellulose einen Rückschluß auf die Konstitution der Cellulose ziehen, so setzt dies voraus, daß während des im alkalischen Medium stattfindenden Alkylierungsvorganges keine ätherartigen Bindungen gelöst worden sind und keine Isomerisation stattgefunden hat. Wenn wir zunächst von den noch unbekannten Vorgängen absehen, die bei der Berührung von Cellulose mit Alkali eintreten (Mercerisation), so kommt in zweiter Linie eine eventuelle Hydrolyse durch Alkali in Frage. Nun sind die üblichen Glykosidbindungen bekanntlich gegen Alkali — auch bei unseren Alkylierungsbedingungen bei 110–120° — beständig. Es ist aber, wie wir beobachtet haben, unter Umständen möglich, daß während der Alkylierung dennoch weitergehende Veränderung der Cellulose erfolgt, bei der Bindungen gesprengt werden und mehr Alkylgruppen aufgenommen werden, wie wir dieses nächstens gelegentlich einer Abhandlung über die Äthylierung der Cellulose zeigen werden. Derartige „überäthylerte“ Präparate machen nach der Spaltung Rückschlüsse auf die Cellulose selbst unmöglich. Aus diesem Grunde war es notwendig, neben der Acetolyse der Äthylcellulose auch die Äthylierung der Cellulose zu studieren.

Es ergab sich so, daß die Äthylierung der Cellulose unter ganz besonderen Umständen durchgeführt werden muß, um eindeutige Ergebnisse der Acetolyse zu erhalten. Arbeitet man unter besonderen Bedingungen, d. h. vor allem unter Luftabschluß, worüber wir später berichten werden, so nimmt die Äthylierung mit der Aufnahme von etwa 2 C₂H₅ pro C₆H₁₀O₅ ein Ende (Krepppapier, Ausgangsmaterial für Nitrocellulosefabrikation, 40,78% OC₂H₅; totgemahlene Cellulose aus Zellstoff 40,25% OC₂H₅; Acetylcellulose aus Baumwolle, der Äthylierung unterworfen, wobei die Acetylgruppen verseift wurden 40,93% OC₂H₅; Baumwolle 40,50% OC₂H₅. Ber. für C₆H₈O₃(OC₂H₅)₂ 41,29% OC₂H₅). Das Reaktionsprodukt (wir untersuchten bisher nur das aus Zellstoff)

ist einheitlich, wie aus seiner Fraktionierung durch Ätherextraktion hervorgeht⁵⁾.

Die Acetolyse, die wir mit der von uns früher angegebenen Mischung durchführten, nimmt mit derartigen Präparaten einen interessanten Verlauf. Es tritt neben der zu verfolgenden allmählichen Aufnahme von 1 COCH₃ auf je C₆H₈O₃(OC₂H₅)₂ eine weitgehende Molekülzerkleinerung ein, ohne daß eine freie Aldehydgruppe erkennbar wird. Das acetylierte Abbauprodukt läßt sich leicht durch methylalkoholisches Ammoniak verseifen und liefert ein Produkt von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials: C₆H₈O₃(OC₂H₅)₂. Auch dieses Abbauprodukt reduziert Fehlingsche Lösung bei längerem Aufsieden nicht. Eine wichtige Eigenschaft des Präparates ist seine Unfähigkeit zu quellen. Es löst sich spielend in den üblichen organischen Lösungsmitteln auf. Während das Ausgangsmaterial typisch die Eigenschaften eines Kolloides zeigt, hat das in Frage stehende Präparat diese Eigenschaft verloren. Das Präparat liefert Molekulargewichte, die bei einer Konzentration von etwa 1,5% bei 800–900 liegen. Bei höheren Konzentrationen nimmt, wie aus den Tabellen im Versuchsteil hervorgeht, das Molekulargewicht zu. Das Präparat zeigt also Assoziation. Unter die Konzentrationsgrenze von 1,5% sind wir bei unsern Bestimmungen noch nicht gegangen. Die Fehler, zumal in Eisessig, fallen dann so sehr ins Gewicht, daß die Bestimmungen an Sicherheit verlieren. Wir haben uns mit den Konzentrationsgrenzen vorläufig um so mehr begnügt, als es zunächst auf die Frage ankam, ob die Cellulose überhaupt depolymerisierbar ist oder nicht. Wir können bis jetzt mit Sicherheit sagen, daß die Präparate aus höchstens vier Glykoseresten bestehen, die je nach Lösungsmittel und Konzentration Assoziation zeigen. Daß es sich auch bei der untersuchten niedrigsten Konzentration von 1,5% noch um die Assoziation eines einfacheren Körpers handelt, etwa um ein vierfach assoziiertes Äthylglykoseanhydrid oder ein zweifachassoziertes Äthylbioseanhydrid können wir noch nicht entscheiden⁶⁾. Da die Zusammensetzung des verseiften Präparates dieselbe wie die des Ausgangsmaterials ist, so sind wir berechtigt, das Abbauprodukt als Depolymerisationsprodukt der Äthylcellulose zu bezeichnen⁷⁾. Da Aldehydgruppen bei dem Depolymerisationsvorgang nicht freigelegt wurden, so muß für den Abbau ein anderes Bindungssystem als das glykosid-ätherartige verantwortlich gemacht werden. Wir halten es für wahrscheinlich, daß es dasselbe oder ein ähnliches Bindungsprinzip ist, das für die einleitend erörterte Veränderung der Cellulose durch Kupferhydroxyd-Ammoniak in Betracht gezogen werden muß.

Wir haben das Depolymerisat in verschiedenen Stadien der Acetolyse untersucht und die gleiche Äthylzahl gefunden. Wir haben ferner bei diesen Präparaten, ob sie in einem frühen oder späteren Stadium der Acetolyse gewonnen wurden, ein annähernd gleiches Molekulargewicht gefunden. Identisch sind indessen die Präparate nicht, wie sich in ihrem Verhalten im Schmelzpunktsröhrchen zu erkennen gibt, wie ihre verschiedenen Drehwerte zeigen, und wie aus ihrer verschiedenen Neigung zur Assoziation hervorgeht. Diese Beob-

⁵⁾ Diese Präparate lassen sich übrigens ähnlich wie Cellulose im Vakuum zerlegen. Im Gegensatz zu dem früher verwendeten hochäthylierten Präparat mit etwa 3 Äthylgruppen je Glykoserest, bei dem weitgehende Verkohlung beobachtet werden konnte (wir konnten diese Beobachtung inzwischen wiederholt bestätigen), entsteht aus den Präparaten mit etwa 2 Äthylgruppen je Glykoserest mit annähernd gleicher Ausbeute wie bei Cellulose (Baumwolle) ein Destillat (Beginn der Destillation bei Metallbadtemperatur von etwa 350° ab). Die Versuche wurden zum Vergleich nebeneinander ausgeführt. Mit der Höhe der Äthylzahl des Präparates nahm die Ausbeute an Destillat ab. Ob in dem Destillat des in Frage stehenden Präparates Diäthyllaevoglycosan vorliegt, haben wir noch nicht geprüft.

Anmerkung bei der Korrektur am 17. VIII. 21: Soeben erhalte ich Kenntnis von der Arbeit J. Reilly: „Sur la distillation des méthylcelluloses sous pression réduite“ [Helv. chem. act. IV 615 (1921)] durch freundliche Übersendung eines Sonderabdruckes. Reilly weist in dieser Arbeit nach, daß auch hochmethylierte Cellulose (3 CH₃ je C₆H₁₀O₅) 55% Ausbeute alkylierter Anhydrosucker gibt. Wir können dies für hochäthylierte Cellulose nicht bestätigen. Bevor ein Rückschluß aus den Versuchen der Wärmeerzeugung alkylierter Cellulosen auf die Cellulosekonstitution bezg. ihrer von Pictet vermuteten Laevoglucosannatur möglich ist, müßte meines Erachtens erst die Möglichkeit von Alkylwanderung und Alkylspaltung bei diesen, bei hohen Temperaturen verlaufenden Reaktionen ausgeschlossen werden. Leider gibt Reilly keine Zersetzungstemperatur für einen Vergleich mit der Zersetzungstemperatur unalkylierter Cellulose (250–350° Sarasin „Archives des sciences physiques et naturelles“ Genf. Vol. 46 [1918]) an.

⁶⁾ Daß eine solche Möglichkeit ins Auge gefaßt werden muß, zeigt Hess uns durch eine neuerdings von uns aufgefundene Reaktion, nach der Cellulose in verhältnismäßig glatter Reaktion in ein Bioseanhydrid verwandelbar ist. Über diese Reaktion wird a. a. O. berichtet.

⁷⁾ Wir schlagen vor, diejenigen Abbauprodukte der Cellulose und ihrer Abkömmlinge, die dieselbe Zusammensetzung wie Cellulose oder ihrer Abkömmlinge besitzen, die Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und deren Mol. Gew. kleiner als das des Ausgangsmaterials ist, zunächst als die entsprechenden Depolymerisate zu bezeichnen.

¹⁾ Vgl. auch die Erwiderung zu den Bemerkungen der Herren K. Freudenberg (Ber. 54, 767 [1921]) u. P. Karrer (Hel. chim. act. 4, 174 [1921]) am Ende dieser Mitteilung.

²⁾ Ber. 54, 834 [1921].

³⁾ Vgl. auch Ost. A. 398, 319 [1913]. Wir geben unsere diesbezüglichen Daten erst später wieder.

⁴⁾ Z. El. Ch. 26, 232 [1920].

achtung ist bedeutungsvoll für den Abbau der Cellulose. Es hat Depolymerisation stattgefunden und an dem Depolymerisationsprodukt sind ohne Abspaltung von Glykoseresten durch das Acetolisierungsmittel Veränderungen vor sich gegangen, bei denen Aldehydgruppen nicht bloßgelegt worden sind. Wir glauben, nicht fehlzugehen, wenn wir hierin eine Andeutung dafür erblicken, daß bei der Depolymerisation Isomerisierungsvorgänge eine Rolle spielen. Aus der sich beim Abbau zunächst gleichbleibenden Größe des Molekulargewichtes ist zu folgern, daß die verschiedenen Depolymerisate keine zufälligen Torso eines großen Moleküles sind — in diesem Falle würde das Molekulargewicht in erkennbarem Maße mit der Dauer der Einwirkung des Acetolisierungsgemisches kleiner werden —, sondern daß in ihnen ein Baustein des Cellulosemoleküls zugrunde liegt. Es ist schließlich zu folgern, daß diese Bausteine zum Cellulosemolekül durch eine andere Art von Bindungssystem zusammengehalten werden als durch die übliche Glykosidätherbindung.

Das besprochene Abbauprodukt fällt nach seiner Bildung der Acetolyse anheim. Es bildet sich der von uns bereits früher erwähnte Acetyl-Äthyl-Zuckeranteil. Dieser Anteil, den wir, wie unten zu entnehmen ist, durch Destillation bequem reinigen können, besteht aus monomolekularen Derivaten einer Hexose, wahrscheinlich der Glykose.

Bevor wir auf die Beschreibung dieses Zuckeranteiles zurückkommen, müssen wir noch einmal⁸⁾ kurz auf eine Arbeit von Denham und Woodhouse⁹⁾ Bezug nehmen, die sich zum erstenmal mit der Hydrolyse einer Äthylcellulose befaßt. Die englischen Forscher benutzen eine Methylcellulose, deren Zusammensetzung, wie sie angeben, als zufällig angesehen werden muß, da bei einer Wiederholung der Versuche andere Werte für den Methoxylgehalt gefunden wurden. Diese methylierten Präparate spalten Denham und Woodhouse mit kalter bei 0° gesättigter Salzsäure, wobei Entmethylierung nicht ausgeschlossen ist. Sie erhalten als Spaltprodukte Glykose, deren Existenz sie indessen nur durch Schlußfolgerung wahrscheinlich machen, amorphe Monomethylglykose, amorphe Dimethylglykose, kristallisierte Trimethylglykose, kristallisierte Tetramethylglykose. Etwas Wesentliches ist über die Mengenverhältnisse dieser Abbauprodukte nicht angegeben, die Forscher heben hervor, daß Tetramethylglykose spurenweise entstände, und daß das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten schwankend ist. Die Trimethylglykose stellen Denham und Woodhouse in den Vordergrund und glauben darin die Bestätigung zu erkennen, daß die Cellulose pro Glykoserest drei freie Hydroxylgruppen besitzt. Wir haben, wie wir schon hervorhoben, nach dieser Sachlage für die Konstitution der Cellulose exakte Schlüsse aus diesen Befunden nicht ziehen können.

Unsere Äthylcellulosepräparate sind konstant zusammengesetzt, bei weiterer Äthylierung unter bestimmten Voraussetzungen nimmt die Äthylzahl nicht mehr zu. Durch unsere Methodik ist eine Entalkylierung ausgeschlossen. Essigester haben wir nach der Acetolyse nicht nachweisen können. Die Untersuchung unseres Zuckersirups mußte also zu eindeutigeren Ergebnissen führen, als dies bei der Methodik von Denham und Woodhouse möglich war. Trotz der gegebenen Kautelen besteht auch unser Zuckersirup nicht aus einem einheitlichen Glykosederivat, etwa der Diäthyltriäcetylglykose, sondern aus einem Gemisch von höher und niedriger äthyliertem Zucker. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak oder alkoholischem Kali ließ sich der acetylierte Zuckersirup in die Äthylzucker überführen. Von diesen haben wir eine Triäthylglykose in kristallisiertem Zustande erhalten. Außerdem ließ sich eine Diäthylglykose vorläufig nur durch Äthylzahlbestimmung erkennen. Für die Existenz von Zuckern noch niedriger äthylierten Grades (Glykose? und Monoäthylglykose) in unserem Sirup haben wir bis jetzt keine Anzeichen beobachtet. Das Verhältnis der Komponenten unseres Reaktionsgemisches haben wir noch nicht ermittelt. Wir können vorläufig nur angeben, daß die Menge an Triäthylglykose gegenüber dem nicht-kristallisierenden Sirup, der in der Hauptsache eine Diäthylglykose enthält, sehr zurücktritt. Wir müssen im Gegensatz zu Denham und Woodhouse unser Augenmerk besonders auf die Diäthylglykose lenken, die nach unseren Feststellungen kein Produkt einer unvollständigen Äthylierung der Äthylcellulose ist, sondern ihre Existenz einer besonderen Anordnung der Äthylcellulose verdankt.

Läßt man die Acetolyse genügend lange dauern, so wird schließlich alles Ausgangsmaterial über die Depolymerisate in acetylierte Äthylzucker verwandelt. Wir isolieren aus 104 g Äthylcellulose 100,4 g acetylierte Äthylzucker (destilliert), während 23,4 g in Form von verharztem Material verlorengehen. Die Theorie würde 147,5 g¹⁰⁾ acetylierte Äthylzucker fordern.

Wir haben schließlich den Zuckersirup (im destillierten Zustand) in den entsprechenden Stadien der Acetolyse untersucht und auch hier annähernd bei frühen und späten Präparaten dieselbe Zusammensetzung (Äthylzahl) erhalten.

Wir haben in der Cellulosetheorie die Vereinigung von sechs oder weniger Glykoseresten zu einem Baustein der Cellulose vorge-

sehen. Irvine¹¹⁾ stellte kurz nach uns die Vereinigung von mindestens drei Glykoseresten auf. Irvine benutzte dabei dasselbe Prinzip der Vereinigung, wie wir es zur Erörterung gestellt haben. Würde die Vereinigung nach diesen Vorschlägen erfolgen, so müßte mehr Triäthylglykose bei unserem Abbau entstehen, als wir tatsächlich gefunden haben. Auf nähere Erörterungen können wir indessen erst zurückkommen, wenn wir das Verhältnis ermittelt haben, in dem die Triäthylglykose zur Diäthylglykose auftritt, und wenn wir uns endgültige Sicherheit über das Fehlen niedriger alkylierter Zucker verschafft haben. Mit der weiteren Durchführung dieser Arbeiten sind wir beschäftigt und bitten die Herren Fachgenossen, uns in der Weiterarbeit nicht zu stören.

Versuchsteil.

I. Unvollständige Acetolyse der äthylierten Cellulose.

52,2 g trockene Äthylcellulose wurden in einer Mischung von 75 ccm Eisessig und 75 ccm Essigsäureanhydrid unter Umrühren gelöst und in einer Stöpselflasche bei 18° während 15 Stunden bis zur homogenen Lösung stehengelassen. Dann wurde eine Mischung von 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 5,32 g 96%iger Schwefelsäure (Temperatur beim Mischen beider Komponenten nicht über — 5°) unter kräftigem Rühren bei 18° zusammengegeben. Dabei trat zunächst eine weitere Viskositätsabnahme bei kaum merklicher Erwärmung (bei höchstens 19°) ein. Nach etwa 5 Minuten gesteht der Ansatz plötzlich zu einer steifen Masse, die sich dann wieder verflüssigt. Während dieser Verdickung tritt auch keine bemerkenswerte Erwärmung ein. Über die Ursache dieser Erscheinung können wir vorläufig noch keine Mitteilung machen. Mehrere so angestellte Ansätze wurden nach verschiedenen Zeiten unterbrochen.

Nach 1½ Stunden

ist der Ansatz grünlich braun verfärbt und hat etwa die Viskosität von absolutem Glycerin erreicht. Beim Einrühren in Wasser fällt kein filtrierbarer Anteil aus. Beim Filtrieren einer Probe bleiben auf dem Filter nur geringe Anteile einer gallertigen Masse zurück. Die wässrige Lösung zeigt alle Erscheinungen einer kolloidalen Lösung. Es wird genau der zehnte Teil der gesamten Flüssigkeit mit 1,72 g Bariumhydroxyd versetzt und im Vakuum möglichst schnell eingedunstet, nachdem vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert worden war. Der Rückstand beträgt 5,6 g. Er wurde mit Aceton aufgeschwemmen von einer geringen Menge anorganischen Rückstandes (0,4 g) abfiltriert und nach dem Abdunsten des Acetons mit Wasser gewaschen. Das Material ist noch hochkomplex. 0,1324 g Subst. in 16,55 g Eisessig ergab keine praktische Depression ($\Delta = 0,002$).

Das Präparat ist noch nicht vollständig acetyliert, es enthält 12,1% Essigsäure, während sich für das vollständig acetylierte Material $[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)]$ 23,0% Essigsäure berechnen. Das Präparat gibt mit den üblichen organischen Lösungsmitteln (Äther, Alkohol, Aceton) keine echte Lösung. Es erfolgt vielmehr bei Berührung mit diesen Medien langsame Quellung, die im Laufe einiger Zeit bei Aceton, Äthylalkohol, zu kolloidalen Dispersionen führt, in Äther aber unlöslich bleibt.

Nach 3 Stunden

ist der Ansatz dunkelbraun und ziemlich dünnflüssig geworden. Auch hier erfolgt, wie nach einer Stunde, keine Ausfällung beim Einführen in Wasser. Auch hier haben wir die typischen Erscheinungen einer kolloidalen Lösung. Die ganze Flüssigkeitsmenge wird nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure durch Baryt bei 35° und 15 mm eingedunstet und der Rückstand mit einem halben Liter Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird mit kleinen Mengen Wasser mehrmals unter Verreiben durchgewaschen, wobei die Masse zu einem weißen Pulver zerfällt. Ausbeute 19,2 g nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd. Die Substanz beginnt unter Gelbfärbung bei 142° zu sintern, ist bei 157° unter Braunfärbung zusammengebacken und bei 163° unter Schwarzfärbung geschmolzen. Das Präparat hat noch nicht die vollständige für $C_6H_7O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$ berechnete Menge Essigsäure aufgenommen. 0,2932 g Subst. in 25 ccm alkohol

KOH ($= 20,3 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$)^{48h} bei 18/20° stehen gelassen, verbraucher

beim Zurücktitrieren 18,9 ccm $\frac{n}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$, das entspr. 1,4 ccm $\frac{ln}{2}$ Essigsäure = 14,3% Essigsäure.

0,2932 g Subst. unter denselben Bedingungen ergeben 19,05 ccm $\frac{n}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$

1,25 ccm $\frac{n}{2}$ Essigsäure = 14,1% Essigsäure.

Ber. für $C_6H_7O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$ 23,1% Essigsäure.

Die Molgew. Bestimmung in 2,2%iger Eisessiglösung ergab 806, in 4,6%iger Lösung 1071.

0,2926 g Subst. in 17,0 g Naphthalin [$K = 68,9$ (mit Benzil bestimmt) $\Delta = 0,091$ d. i. Molgew. = 1303

0,5728 g Subst. in 17,0 g Naphthalin $\Delta = 0,140$ d. i. Molgew. = 1658 Das Präparat wurde in methylalkoholischem Ammoniak verseift.

¹¹⁾ Soc. 117, 1489 [1920].

⁸⁾ Z. El. Ch. 26, 243 [1920].

⁹⁾ Soc. 103, 1735 [1913]; 105, 2357 [1914]; 111, 244 [1917]; 119 77 [1921].

¹⁰⁾ Berechnet für ein Präparat von der Zusammensetzung unseres Mischsirups.

in 200 ccm absolutem Methylalkohol, der war, 36 Stunden bei 5° stehengelassen¹³⁾. Bodensatz¹³⁾ abgeseigt (0,1 g), von dem Abdunsten von Methylalkohol, Ammoniakum wurde der Rückstand mit Wasser zur reinen Spuren Acetamid ausgiebig gewaschen. Nach der noch einmal in Äther aufgenommen, wobei der Rückstand (0,4 g) blieb. Das dann nach dem Abdunsten erhaltene Präparat löste sich nunmehr ohne ganz spielend in Äther. Das Präparat begann bei 195° zu sintern, färbte sich bei 210° gelb und schmolz bei 222° unter unlicher Verfärbung. Das Präparat ist vollständig unempfindlich gegen Fehlingsche Lösung.

Vor den Analysen ist die Substanz bei 100° und 1–2 mm Druck getrocknet worden.

0,1712 g Subst.: 0,3563 g AgJ; 0,1354 g Subst.: 0,2834 g AgJ

Ber. 41,29% für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2$

54,87% „ $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_3$

Gef. 39,93%; 40,16% OC_2H_5

Das Präparat ist acetylgruppenfrei.

Substanzmenge	Eisessig Konstante 38,9 (mit Benzil bestimmt)	Lösungs- konzentr. in %	Δ	Molgewicht
0,2711 g	17,9 g	1,5	0,072°	818
0,2718 g	17,9 g	1,5	0,088°	670
0,5090 g	18,0 g	2,8	0,136°	938
0,5448 g	17,7 g	3,1	0,082°	1457
0,7221 g	18,05 g	4,0	0,129°	1206
0,9905 g	17,1 g	5,8	0,124°	1737

Molgewicht Ber. für $4 \cdot C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2$ 872

„ $6 \cdot C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2$ 1308

Substanzmenge	Naphthalin Konstante 68,9 (mit Benzil bestimmt)	Lösungs- konzentr. in %	Δ	Molgewicht
0,2432 g	17,0 g	1,4	0,058(7)°	1679
0,2830 g	17,0 g	1,7	0,048(5)°	2365
0,3000 g	17,1 g	1,7	0,055°	2198
0,3668 g	17,0 g	2,2	0,105(7)°	1407
0,5167 g	17,0 g	3,0	0,115°	1813
0,6932 g	17,1 g	4,0	0,135°	2069

Das Molgewicht in Naphthalin ist also annähernd doppelt so groß
0,2525 g Subst. in 25 ccm Chloroformlösung bei 23°, $l=2$, $\alpha=+0,35^\circ$
0,7542 g „ „ 25 ccm „ „ 15°, $l=1$, $\alpha=+0,53^\circ$

$[\alpha]_D^{23}=+17,3^\circ$; $[\alpha]_D^{15}=+17,9^\circ$.

Der nach der Abtrennung des löslichen Präparates mit Äther erhaltene unlösliche Anteil löste sich in Aceton. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals in absolutem Alkohol aufgenommen, vom Bodensatz abfiltriert, die klare Lösung konzentriert und durch Eingießen in Wasser von 0° gefällt und gewaschen.

Wie die Analysen dieses Präparates, sowie die kryoskopische Untersuchung des mit methylalkoholischem Ammoniak verseiften Präparates zeigten, handelt es sich hier noch um hochkomplexe Äthylcellulose, die aber entsprechend der längeren Einwirkungsdauer des Acetolysierungsgemisches weitergehend als das entsprechende Präparat nach einer Stunde acetyliert ist.

0,1078 g Subst.: 0,2061 g AgJ; 0,0912 g Subst.: 0,1745 g AgJ; 0,1166 g Subst.: 0,2246 g AgJ.

Ber. für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$ 34,62% OC_2H_5

Gef. 36,66%; 36,71%; 36,96% OC_2H_5

0,3607 g Subst. in 25 ccm alkohol. KOH (= 20,3 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4) bei 18/20° 48h

stehengelassen, verbrauchen dann 17,9 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 , das entspricht

2,4 ccm $\frac{n}{2}$ $CH_3COOH = 19,9\%$ Essigsäure.

0,7400 g Subst. geben unter denselben Verhältnissen 16,1 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 ,

4,2 ccm $\frac{n}{2}$ $CH_3COOH = 17,0\%$ Essigsäure.

Ber. für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$ 23,07% Essigsäure.

0,2138 g Subst. in 15,1 g Eisessig ergaben keine praktische Erniedrigung ($\Delta = 0,007$).

Nach 8 Stunden

ist der Ansatz schwarzbraun verfärbt und dünnflüssig geworden. Nach dem Abkühlen auf 0° wird er in 5 Liter destilliertes Wasser von 0° in dünnem Strahle unter Umrühren gegossen, wobei durch

¹³⁾ Man darf wohl annehmen, daß bei dieser Behandlung eine tiefergreifende Veränderung des Präparates nicht stattgefunden hat.

¹⁴⁾ Dieser Bodensatz ist noch hochkomplexes Material.

Kältemischung dafür gesorgt wird, daß diese Temperatur nicht überschritten wird. Dabei fällt ein feines weißes Pulver aus. Es wird etwa eine halbe Stunde absitzen gelassen und sofort auf der Nutsche abgesaugt (doppeltes Filter aus gewöhnlichem Fließpapier). Durch öfteres Erneuern des Filters war es möglich, die Filtration in etwa einer Stunde durchzuführen, wobei das Filtrat noch einmal durchgesogen wurde. Das Filtrat ist nahezu klar, es zeigt eine schwache Opaleszenz. Ausbeute des bis zur Konstanz im Exsikkator bei 18° und 15 mm über P_2O_5 getrockneten Präparates 18,5 g.

Das Präparat schmilzt, d. h. erweicht, bei etwa 140–150°. Der Schmelzpunkt ist unscharf, bei etwa 110° tritt schon Sinterung ein, während die Masse erst bei der angegebenen Temperatur dünnflüssig und kurz hinterher schwarz wird. Wahrscheinlich rührt die Verfärbung des Präparates beim längeren Erhitzen auf über 100° von der Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure (wahrscheinlich in Form von Sulfacetat gebunden) her, die sich indes ohne Verseifung nicht entfernen lassen. Eine Schwefelsäurebestimmung nach Carius ergab nach dem Füllen mit Baryt nur eine schwache Trübung, die unwägbare ist. Es kann sich also nur um sehr geringe Mengen Schwefelsäure handeln. Das Präparat ist aschefrei:

0,1324 g Subst.: 0,2710 g AgJ 0,1076 g Subst.: 0,2226 g AgJ

Ber.: 34,62% OC_2H_5 für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$

Gef.: 39,27%; 39,78% OC_2H_5

Die Analysenergebnisse entsprechender Präparate von drei anderen Versuchsreihen sind:

0,1094 g Subst.: 0,2194 g AgJ Gef. 38,52% OC_2H_5 , 0,1663 g Subst.: 0,3098 g AgJ Gef. 35,78% OC_2H_5 , 0,0701 g Subst.: 0,1349 g AgJ Gef. 36,92% OC_2H_5 .

0,9650 g Subst. in 50 ccm alkoholischer Kalilauge (= 38 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4) 48h

bei 18/20° stehengelassen, verbrauchen dann 32,2 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 d. i.

6,0 ccm $\frac{n}{2}$ $CH_3COOH = 18,7\%$ Essigsäure.

0,8673 g Subst. ebenso verseift, verbrauchen 32,6 $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 d. i. 5,6 ccm

$\frac{n}{2}$ $CH_3COOH = 19,4\%$ Essigsäure.

0,1528 g Subst. wurden in etwa 40 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 6 ccm wässrigem $Ba(OH)_2$ (0,32-n) eine halbe Stunde im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurden verbraucht 7,85 ccm HCl (0,1778 n) das entspricht 0,525 ccm $\frac{n}{2}$ Essigsäure = 20,64% Essigsäure.

0,1626 g Subst. wurden in etwa 50 ccm Alkohol mit 6 ccm Barytlauge 50 Minuten erhitzt. Dann wurden verbraucht 7,5 ccm HCl, das entspricht 0,587 ccm $\frac{n}{2}$ Essigsäure = 21,68% Essigsäure.

Ber. für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)$ 23,07% Essigsäure.

Gef.: 18,54, 19,13, 20,64, 21,68% Essigsäure¹⁴⁾

Substanzmenge	Eisessig Konstante 38,9	Δ	Lösungs- konzentr. in %	Molgewicht
0,4310 g	1,70 g	0,107°	2,5	1616
0,6460 g	1,70 g	0,146°	3,8	1776
0,4296 g	10,8 g	0,116°	4,0	1387
0,5982 g	10,8 g	0,142°	5,5	1518

Ber. Molgewicht für $4 \cdot C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3) = 1143$

„ „ $6 \cdot C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2(OCOCH_3) = 1663$

in Naphthalin:

0,2508 g Subst. in 17,0 g Naphthalin; $\Delta = 0,077$; Molgewicht = 1320.

Das vorstehend beschriebene Präparat wurde verseift. 15 g vollkommen trockenes Material wurden in 350 ccm absoluten Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, 24 Stunden bei 8° unter Feuchtigkeitsabschluß stehengelassen. Bei 30° und 14 mm wird Ammoniak und Methylalkohol weitgehend entfernt. Der Rückstand wird in 50 ccm aufgenommen und von etwa 0,5 g Unlöslichem abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedunstet und mit möglichst wenig Wasser so lange gewaschen, bis kein Acetamid mehr nachweisbar war. Die Ausbeute an verseiftem Material betrug nach dem Trocknen 10,4 g.

Bei 100° über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

0,1149 g Subst.: 0,2374 g CO_2 ; 0,0841 g H_2O

0,1103 g Subst.: 0,2267 g CO_2 ; 0,0796 g H_2O

$C_{10}H_{18}O_5$ (218,14). Ber.: C 55,01, H 8,32.

Gef.: C 56,27, 56,07, H 8,19, 8,07.

Entsprechend der zu hohen Äthylzahl ist der Kohlenstoffwert zu hoch.

0,1157 g Subst.: 0,2541 g AgJ; 0,1195 g Subst.: 0,2682 g AgJ;

0,1111 g Subst.: 0,2473 g AgJ

Ber.: 41,29% OC_2H_5 für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_2$

54,87% OC_2H_5 für $C_6H_5O_2(OC_2H_5)_3$

Gef.: 42,13%; 43,04%; 42,71% OC_2H_5

¹⁴⁾ Der etwas zu geringe Essigsäuregehalt entspricht dem zu hoch befundenen Äthoxylgehalt; vgl. auch die CH Analyse des verseiften Präparates.

Weitere Analysen von verschiedenen Präparaten des Depolymerisates siehe unten!

Um zu untersuchen, ob das Präparat tatsächlich acetylgruppenfrei ist, haben wir es nochmals zwölf Stunden methanolischem Ammoniak ausgesetzt und folgende Äthoxylzahl erhalten:

0,1137 g Subst.: 0,2504 g AgJ; gef.: 42,25% OC_2H_5 .

Die Zusammensetzung ist also dieselbe geblieben, das Präparat ist acetylfrei.

Substanzmenge	Eisessig Konstante 38,9	Lösungs- konzentration in %	Δ	Molgewicht
*0,2171 g	12,35 g	1,8	0,070°	977
0,2775 g	11,0 g	2,5	0,110°	1078
*0,3683 g	12,35 g	3,0	0,123°	948
0,9932 g	17,1 g	5,8	0,209°	1081
0,5030 g	7,75 g	6,5	0,115°	956

Ber. Molgewicht für 4 Reste 872
für 6 Reste 1327

Hier läßt sich eine Assoziation nicht erkennen.

Substanzmenge	Naphthalin K. = 68,9	Lösungs- konzentration in %	Δ	Molgewicht
0,2563 g	14,6 g	1,7	0,132°	916
0,3660 g	17,0 g	2,1	0,091°	1631
0,2552 g	8,95 g	2,8	0,140°	1407
0,5936 g	17,0 g	3,5	0,139°	1731

Der erste Wert dieser Reihe scheint uns zu niedrig ausgefallen zu sein. Wir legen aber Wert darauf, alle Werte, die wir erhalten haben, anzugeben, da man nur so einen Anhaltspunkt für die Sicherheit der Werte erhält.

0,2184 g Subst. in 20 ccm Chloroformlösung bei 23°, $l = 1$, $\alpha = +0,24^\circ$
 $[\alpha]_D^{23} = +22,0^\circ$.

Wir haben geprüft, ob durch die Berührung mit Eisessig während der Molekulargewichtsbestimmung eine Veränderung des Materials erfolgt ist und haben zu diesem Zwecke die Substanz 15 Stunden in Eisessiglösung (1:10) bei 18–20° aufbewahrt, den Eisessig dann im Vakuum abgedunstet, den Rückstand mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen analysiert.

0,1173 g Subst.: 0,2580 g AgJ

Gef.: 42,20% OC_2H_5 .

Die Zusammensetzung ist also dieselbe wie vor der Eisessigbehandlung. Ebensovienig hat sich das Molgewicht geändert: Die mit * gekennzeichneten Werte sind mit diesem Präparat ausgeführt worden. Die Substanz erweicht zwischen 95 und 103°, also tiefer als das Acetylpräparat. Die Substanz löst sich spielend in Äther, Aceton, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Beim Aufsieden einer alkoholisch-wässrigen Lösung mit Fehlingscher Lösung tritt keine Spur von Reduktionswirkung auf.

Isolierung des Zuckeranteils.

Das Filtrat nach dem Ausfällen und Abnutschen des acetylierten Depolymerisates wird mit allen Waschwässern vereinigt und mit einer Lösung von 17,2 g Baryumhydroxyd zur Neutralisation der Schwefelsäure versetzt. Es wird im Vakuum bei 35° eingedunstet. Der Kolbenrückstand ist bis auf das Baryumsulfat in Äther löslich. Zur Entfernung der Essigsäure, die sich in geringer Menge in Ätherauszug befindet, wird mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Dabei geht ein geringer Anteil des Zuckersirups mit in wässrige Lösung und konnte durch Ätherextraktion wiedergewonnen werden (2,6 g). Der trockene Ätherrückstand wog insgesamt 34,6 g. Aus 52,2 g trockener Äthylcellulose wurden demnach $34,6 + 18,5 = 53,1$ g Abbauprodukte erhalten.

Der Zuckeranteil dieses Versuches wurde noch nicht weiter untersucht, er enthält entsprechend dem nachbeschriebenen Versuch der vollständigen Acetolyse neben den destillierbaren Zuckerderivaten wahrscheinlich auch noch Anteile des Depolymerisates.

II. Vollständige Acetolyse der äthylierten Cellulose.

106 g lufttrockene, gepulverte Äthylcellulose¹⁵⁾ wurden bis zur Konstanz bei Zimmertemperatur über P_2O_5 und 15 mm getrocknet. Bei 100°, 18 mm über P_2O_5 nahm dann eine Probe des Präparates nichts mehr ab. Nach dem Trocknen ergaben sich 104,5 g Substanz mit 0,4% Aschegehalt. In einer Flasche mit Schliffstöpsel wurde das Material mit 100 ccm Eisessig (durch Ausfrieren und nachfolgender Destillation gereinigt) gelöst, und unter Umrühren mit der Mischung von 100 ccm Eisessig 200 ccm Essigsäureanhydrid und 10,6 g 95%iger Schwefelsäure versetzt. Die Mischung von Eisessig, Anhydrid und Schwefelsäure war unmittelbar vor dem Versuch zusammengegeben, wobei die Temperatur stets unter 0° gehalten worden war. Beim

Zusammenbringen der Äthylcelluloselösung gemisch stieg die Temperatur kaum (von dem der Ansatz durch Schütteln homogenisiert) 18° gebracht und 20 × 24 Stunden lang wurde das Reaktionsgemisch schnell dünn, schwarzbraun. Wir arbeiteten dann folgendermaßen weiter: Bariumcarbonat wurden in etwa 50 ccm Reaktionslösung von 18 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in Lösung des Reaktionsgemisches vereinigt. Dabei trat Erwärmung ein. Nach zwölfstündigem Stehen war in der Lösung ein von Bariumsulfat nicht zu bemerken. Wir gaben 82 ccm Wasser und destillierten unter 14 mm bei einer Temperatur, die 40° nicht überstieg, mit eisgekühlter Vorlage die Essigsäure möglichst weitgehend ab. Der Rückstand wurde mit etwa 400 ccm Äther aufgenommen und nach vorhergehendem Absetzen vom Unlöslichen abgesaugt. Zunächst wurde der unlösliche Anteil im Soxhlet mit Äther extrahiert, und diese Lösung mit dem Filtrat vereinigt. Der extrahierte Rückstand (enthaltend Bariumsulfat) gab an wässrige Essigsäure im Soxhlet noch 6,7 g Substanz (verhartetes Material) und eine sehr geringe Menge von Bariumacetat ab, und wog nach dem Trocknen 28 g.

Die rotverfärbte ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und vom Äther und noch verbliebener Essigsäure durch Destillation zuletzt im Vakuum bei 13 mm und 100° befreit. Der braune Sirup wog dann 131 g. Es wurde bei etwa 1 mm destilliert. Siedepunkt bei 168–173°, Ölbad 192–213°, Ausbeute 94,8 g. Das Destillat ist ein schwach gelblich gefärbtes dickfließendes Öl. Nach nochmaliger Destillation war der Zuckersirup vollkommen farblos. Während der Destillation konnte eine wesentliche Zersetzung nicht beobachtet werden. Der Kolbenrückstand wog 29 g.

Der Kolbenrückstand wurde mit Äther aufgenommen, wobei 6,2 g Pech zurückblieben. Der Ätherrückstand wurde einer nochmaligen Acetolyse unterworfen. Zu diesem Zweck wurde er mit einem Acetolysierungsgemisch aus 40 ccm Essigsäureanhydrid, 40 ccm Eisessig und 1,6 g Schwefelsäure unter sonst gleichen Bedingungen wie das Ausgangsmaterial 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 3,2 g Bariumcarbonat und 5 ccm Wasser wurde genau wie oben aufgearbeitet. Das im Verlauf der Isolierung entstehende Bariumsulfat vermischt mit Ätherunlöslichem wog trocken 9,3 g, das Destilliergut 19 g. Bei 2–1 mm Quecksilber und 160–175°, Ölbad 190–230° wurden noch 5,6 g eines hellgelben Destillates erhalten, während 12,1 g Pech im Kolben zurückblieben. Das Destillat war etwas zähflüssiger als das der Hauptmenge. Wir werden diesen Anteil getrennt von dem Hauptanteil (94,8 g) untersuchen.

Bei einem anderen Versuch haben wir den Rückstand, der vorstehend der wiederholten Acetolyse unterworfen war, gereinigt und das Produkt näher untersucht. Zu diesem Zweck wurde der dunkle Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die Lösung so lange mit Tierkohle digeriert, bis sie hellgelb wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols war der Rückstand ein honiggelber Sirup. Er wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, in Wasser eingetragen und fiel dabei als ein weißes Pulver nach Art der oben beschriebenen Depolymerisate aus. Auch dieses Produkt reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. Allein hier handelte es sich um ein niederäthyliertes Präparat. Die Ausbeute an diesem Präparat ist sehr gering. Die Molbestimmung zeigte, daß es sich möglicherweise um ein Abbauprodukt von der Größe einer Biose handelt.

0,1079 g Subst.: 0,1579 g AgJ gef. 27,82% OC_2H_5
 0,1650 g Subst. in 8,95 g Eisessig gibt eine Depression von 0,139°
 0,1883 g " " 8,65 g " " " " 0,136 g
 0,2040 g " " 15,15 g Naphthalin " " " " 0,107(3)g
 Gef. Molgewicht 574, 624, 878.

Etwas Näheres können wir über dieses Produkt noch nicht aussagen.

Wir haben gefunden, daß dieses Äthylgruppenarme Präparat immer am Ende der Acetolyse auftritt. Acetolysiert man möglichst bis zu Ende, so erhält man beim Eingießen in Wasser unter den oben geschilderten Bedingungen Anteile von annähernd der Äthoxylzahl des in Frage stehenden Präparates.

Äthoxylzahl verschiedener ähnlich erhaltener Präparate:

Acetolyse bei 10–12° durchgeführt, unterbrochen nach 282 Stunden, ergab Präparat: (0,0759 g Subst.: 0,1066 g AgJ) mit 26,98% OC_2H_5 .
 Acetolyse bei 6–15° durchgeführt, unterbrochen nach 237 Stunden, ergab Präparat: (0,04155 g Subst.: 0,0568 g AgJ) mit 26,25% OC_2H_5 .
 Acetolyse bei 6–15° durchgeführt, unterbrochen nach 279 Stunden, ergab Präparat: (0,0769 g Subst.: 0,1083 g AgJ) mit 27,02% OC_2H_5 .

Untersuchung des acetylierten Äthylzuckersirups.

Der in Frage stehende Sirup wog, wie erwähnt, 94,8 g. Dazu kommen 5,6 g des nachträglich acetylierten Rückstandes, so daß sich eine Gesamtausbeute von 100,4 g an acetyliertem Äthylzucker ergibt. Wir haben zunächst nur den Anteil von 94,8 g untersucht und lassen die Mitteilung über die Untersuchung des Zuckeranteils aus dem Destillationsrückstand erst später folgen. Die Elementaranalyse des Zuckersirups gab folgende Werte:

0,1028 g Subst.: 0,2031 g CO_2 , 0,0699 g H_2O
 0,1554 g " : 0,3130 g CO_2 , 0,1068 g H_2O
 Gef.: 55,15% C 7,79% H
 54,95% C 7,69% H

¹⁵⁾ Das hier verwendete Präparat war etwas „überäthyliert“, etwa 43% Äthoxyl statt ber. 41,3%, es stammte noch von Versuchen, bei denen die Bedingungen für eine Äthylcellulose mit $2\text{C}_2\text{H}_5$ Gruppen je $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ noch nicht erkannt waren.

1,1925 g AgJ (Zeiselbestimmung)

1,768 g AgJ

H₆I₂

g wurde nach Verseifen mit $\frac{1}{2}$ Salzsäure
 kochen am Rückfluß und Titration mit Baryt-

26,83; 25,94; 25,89% COCH₃.
 ungsvermögen wurde bei 15° in Chloroformlösung gemessen.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{7,53 \cdot 100}{2 \cdot 1,332 \cdot 100} = +70,66^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{5,88 \cdot 100}{2 \cdot 1,0362 \cdot 100} = +70,93^\circ$$

0,0832 g Subst. in 16,70 g Eisessig ergaben $\Delta = 0,058^\circ$ 0,2071 g Subst.: 16,75 g Eisessig $\Delta = 0,139^\circ$

Gef.: Molgew. 333,5; 345.

Aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt und der Acetylzahl berechnen sich 2,9 Äthylgruppen und 2,1 Acetylgruppen pro Glykose (Ber. 54,93% C, 8,01% H 25,84% COCH₃). Die gefundene Äthoxylzahl ist demgegenüber aber erheblich zu niedrig: 32,98% gegenüber 37,36%, sie deutet auf nur 2,6 Äthylgruppen pro Glykosemolekül hin. Dafür würde aber der Acetylwert zu niedrig sein, so daß man zu der Vermutung kommt, daß in dem vorliegenden Präparat Glykoseanhydride mit enthalten sind¹⁶⁾. Diese Vermutung wird noch bestärkt durch den Vergleich der Äthoxylzahl pro Glykose mit der Äthoxylzahl des Ausgangsmaterials, das nur etwa 2 Äthoxylgruppen je C₆H₁₀O₅ hat. Nähere Angaben können wir vorläufig hier noch nicht machen. Es gelang, aus dem Gemisch nach der Verseifung eine kristallisierte Triäthylglykose zur Abscheidung zu bringen.

Triäthylglykose.

16 g des oben beschriebenen Destillates wurden mit 420 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak 36 Stunden stehen gelassen und dann aus der dunkelgefärbten Lösung Ammoniak und Methylalkohol bei 30° unter vermindertem Druck abdestilliert. (Wir haben neuerdings gefunden, daß die Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte mindestens ebensogut verläuft. Man hat hier den Vorteil, nicht die erhaltenen Präparate von Acetamid abtrennen zu müssen). Von dem dunkelbraunen Rückstand (16,4 g) wurden 14,1 g der Destillation unterworfen. Bei 5–6 mm Quecksilberdruck destillierte zunächst bei 95° (Ölbad 135°) Acetamid über. Sobald das Acetamid abgetrieben war, wurde die Vorlage gewechselt und das Kondensrohr mit Äther gereinigt. Bei 5–6 mm 180° (Ölbad 200–220°) destillierten 6,2 g eines dunkelgelbgefärbten Sirups über, während im Kolben 2,1 g zurückblieben. Vom Destillat kristallisierten aus Äther bei Petroläther Zusatz 1,42 g in langen Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde nochmals bei 4 mm Quecksilber destilliert und siedete bei 173°, Ölbad 200–210° (Ausbeute 3,7 g), im Kolben blieben 0,72 g Pech zurück. Es war also bei der Destillation eine teilweise Zersetzung eingetreten.

Der kristallisierte Anteil schmilzt unter vorhergehendem Weichwerden bei 99°. Die Substanz läßt sich gut aus Äther umkristallisieren, wobei sie in langen Nadeln erscheint.

Vor der Analyse haben wir die Substanz im Vakuum über P₂O₅ bei 78° getrocknet; dabei verflüchtigte sich auch ein Teil der Substanz und erschien in schönen Kristallen an der Glaswand des Trockenrohres.

0,0955 g Substanz: 0,1911 g CO₂, 0,0758 g H₂O

Ber.: C 54,53; H 9,15

Gef.: C 54,59; H 8,88.

Die Äthoxylbestimmung lieferte ebenfalls auf Triäthylglykose stimmende Werte. In Chloroformlösung zeigt die Substanz langsame Mutarotation (Wiedergabe später).

Die Triäthylglykose reduziert Fehlingsche Lösung, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und warmem Äther. Sie ist unlöslich in Petroläther, sie löst sich schwer in kaltem Äther. Die Substanz hat einen bitteren Geschmack.

Das Präparat, das nach nochmaliger Destillation des Mutterlaugenrückstandes der Triäthylglykose erhalten worden war, lieferte folgende Äthoxylzahlen:

0,1248 g Subst.: 0,2809 g AgJ

Gef.: 43,18% OC₂H₅. Dieses entspricht ungefähr 2,4 Äthoxylgruppen pro Glykose (Ber. 43,70). Das Präparat enthält also neben noch weiteren Mengen Triäthylglykose in der Hauptsache Diäthylglykose.

Versuch zur nochmaligen Einwirkung von Acetolysierungsgemisch auf den acetylierten Äthylzuckersirup.

Es war notwendig, den obenbeschriebenen Acetatsirup noch einmal einem Acetylierungsgemisch auszusetzen, um festzustellen, ob weitere Acetylgruppen aufgenommen würden; denn es war denkbar, daß trotz unserer Vorsichtsmaßregeln bei der Aufarbeitung Essigsäureabspaltung erfolgt war. 15 g Destillat wurden in einem Gemisch von 30 g Essig-

säureanhydrid und 40 g Pyridin (reinst) gelöst und vier Tage stehen gelassen. Die Hauptmenge Pyridin und Anhydrid wurden bei vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 40 ccm Äther aufgenommen, wiederholt mit normaler Schwefelsäure, sodann in verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und sofort mit Chlorcalcium getrocknet. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert. Siedepunkt 144–154°, Ölbad 184–206° bei 1 mm beute 12 g; das Destillat ist farblos. Die Analyse zeigt, daß weitere Aufnahme von Acetylgruppen nicht stattgefunden hat. erhaltenen Daten stimmen nicht scharf mit denen vor der Behandlung mit dem Acetylierungsmittel überein. Dies hat vermutlich seine Ursache darin, daß aus dem Gemisch während der Isolierung (durch die Waschoperationen gewisse Anteile entfernt wurden, so daß sich die Durchschnittszusammensetzung etwas geändert hat. Auf jeden Fall läßt sich eindeutig erkennen, daß Acetylgruppen nicht mehr aufgenommen werden.

0,1098 g Subst.: 0,2195 g CO₂, 0,0760 g H₂O0,0995 g Subst.: 0,1987 g CO₂, 0,0685 g H₂O

Gef.: 54,42 H 7,74

54,48 7,70

0,1020 g Subst.: 0,1780 g AgJ (Zeiselbestimmung)

0,1178 g Subst.: 0,1637 g AgJ

Gef.: 33,49% OC₂H₅33,56% OC₂H₅.Die Werte vor der Acetylierung waren 55,15% C 7,79% H 32,98% OC₂H₅.

Wir haben in einer Reihe von Versuchen¹⁷⁾, in denen zur Ernie drigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen gearbeitet wurde, festgestellt, daß die Zusammensetzung des Zuckeranteiles in verschiedenen Stadien der Acetolyse annähernd dieselbe ist. Wir haben dabei den Zuckeranteil vor der Acetylgruppenabspaltung, sowie nach der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak untersucht. Wir haben dabei Sorge getragen, daß bei der Isolierung der Präparate durch die Reinigungsoperationen eine Entmischung möglichst vermieden wurde. Dies vollständig zu vermeiden, ist indessen kaum möglich, worauf geringere Schwankungen des Äthoxylgehaltes zurückgeführt werden müssen. Die verseiften Präparate konnten nicht destilliert werden, weil, wie gezeigt ist, dadurch eine Abtrennung der nichtdestillierbaren niederalkylierten Anteile erfolgen würde. Diese Präparate sind durch Behandeln im Hochvakuum nach Möglichkeit acetamidfrei gemacht worden. Wir geben schließlich noch die Zusammensetzungen einiger Werte für die zugehörigen Depolymerisate bei dieser Gelegenheit wieder.

t = 0°	Glykosenanteil unverseift	ebenso verseift	Depolymerisat (verseift)
fünf Ansätze aus je 5,2 g Äthylcellulose (trocken), 10 ccm Essigsäureacetylhydrid, 10 ccm Eisessig, 6 Tropf. 15% iger H ₂ SO ₄			
nach 156 Stunden			39,71% OC ₂ H ₅
" 252 "	33,60% OC ₂ H ₅	39,56 OC ₂ H ₅	39,99% OC ₂ H ₅
" 324 "		41,67 OC ₂ H ₅	40,55% OC ₂ H ₅
" 492 "	34,72% OC ₂ H ₅	41,13 OC ₂ H ₅	
" 660 "	34,65% OC ₂ H ₅	40,79 OC ₂ H ₅	
t = 3–5°			
drei Ansätze wie oben			
nach 327 Stunden		39,26 OC ₂ H ₅	40,22% OC ₂ H ₅
" 663 "		39,61 OC ₂ H ₅	
" 831 "		38,51 OC ₂ H ₅	40,86% OC ₂ H ₅ ¹⁸⁾

Unsere in Z. El. Ch. 26, 251 [1920] mitgeteilten Äthoxylzahlen beziehen sich, wie angegeben wurde, auf ein Ausgangsmaterial von 47,08% OC₂H₅. Dieses Präparat war, wie festgestellt wurde, „überäthylt“ vgl. S. 2. Wir werden später auf die Acetolyse überäthylter Präparate zurückkommen.

Es ist uns also gelungen, nachzuweisen, daß die Cellulose aus Komplexen aufgebaut ist, die höchstens 4 Glykosereste enthalten.

Ob die Komplexe, die wir in Anlehnung an unsere¹⁹⁾ damals noch unbewiesene Hilfsvorstellung als Äthylcellulose bezeichnen können, nun durch Restaffinitäten sich zu Äthylcellulose vereinigen, läßt sich wohl annehmen, bislang aber noch nicht beweisen.²⁰⁾

¹⁷⁾ Wir haben Ansätze der oben beschriebenen Art neuerdings noch nach 2, 5, 24 und 144 Stunden unterbrochen und auch hier Depolymerisate derselben Molekulargröße erhalten. Wir geben diese Versuche im Zusammenhang a. a. O. wieder.

¹⁸⁾ Für dieses Präparat ergaben sich folgende Molgewicht-Bestimmungen. 0,5086 g Subst. in 17,75 g Eisessig $\Delta = 0,120^\circ$, Molgewicht 929. 0,2898 g Subst. 15,0 g Naphthalin $\Delta = 0,090^\circ$ Molgewicht 1479.

¹⁹⁾ Z. El. Ch. 26, 246 [1920].

²⁰⁾ Wir wollen daher diese Frage noch einstweilen zurückstellen, die Karrer, Helv. chim. act. 197/198 [1921] in seiner letzten Diskussion über die Priorität des Nebenvalenzgedankens in der Chemie der Polysaccharide bereits für die Stärke durch „Experimentalbeweise“ für erledigt hält. Ich möchte bei dieser Gelegenheit zu bedenken geben, daß es für die Stärke noch gar nicht ausgemacht ist, daß es sich bei den von Karrer erörterten Depoly-

¹⁶⁾ Legt man die Analysendaten zugrunde, so berechnet sich (am besten graphisch ausgewertet) 24% Anhydrid.

Das dieser Auswertung entsprechende Molgew. beträgt 325,3 (vgl. oben).

Wir haben ferner nachgewiesen, daß bei der totalen Acetolyse der Äthylcellulose bis zum acetylierten Äthylzuckergemisch diese Phase der Depolymerisation durchlaufen wird, in dem die Depolymerisate unter den des gebildeten Zuckers verschwinden. Aus der chemischen Verschiedenheit der von uns aufgefundenen Depolymerisate (nach 2 und nach acht Stunden, sowie neuerdings nach 2, 5, 44 Stunden) geht hervor, daß an dem ursprünglich entstandenen Depolymerisat bei gleichbleibendem Molekulargewicht Veränderungen gehen, bevor daraus die Zuckermoleküle entstehen. Die Acetolyse der Äthylcellulose bis zum Äthylzucker durchläuft also mindestens zwei Zwischenphasen, wenn wir von den zunächst stattfindenden Quellungs Vorgängen einmal absehen.

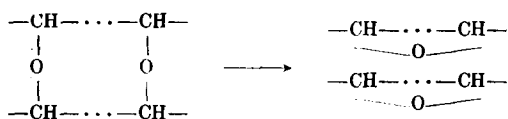
Wir dürfen nun mit Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß diese Abbaufolge in analoger Weise sich bei der Acetolyse der Cellulose vollzieht. Es ist hier nur bisher nicht möglich gewesen, Depolymerisationsprodukte und Hydrolyseprodukte methodisch zu trennen.

Für den größten Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Analysen sind wir Frl. L. Naß zu Dank verpflichtet.

Für die Frage der Cellulosekonstitution ist es notwendig zu wissen, wieviel Cellobiose in der Cellulose vorgebildet ist. Diese Frage direkt zu entscheiden, ist schwierig, da das Acetolysierungsmittel unter Umständen auch gleichzeitig die entstehende Cellobiose angreift und zu Zucker acetolysiert. Durch die von Ost angegebenen Acetolysierungsbedingungen wird augenscheinlich die Cellobiose vor der Acetolyse bewahrt, indem sie sich dieser durch Auskristallisieren entzieht. Die Frage ist die, ob nicht doch ein Teil der Cellobiose gespalten wird. Die Frage läßt sich direkt durch die Acetolyse nicht entscheiden. Herr Freudenberg²¹⁾ glaubt, sie indirekt entscheiden zu können, indem er Cellobiose dem Acetolysierungsgemisch aussetzt und die Menge zugunsten der Cellobiose beim Abbau der Cellulose bucht, die hierbei in Form von Zuckeracetat verschwindet. Wir haben derartige Versuche lange vor Herrn Freudenberg in unserem Laboratorium ausgeführt und haben erkannt, daß sie nicht stichhaltig sind, da die Acetolyse der Cellulose und die Acetolyse der Cellobiose nicht miteinander verglichen werden können. Bei der Acetolyse der Cellulose werden, wie oben gezeigt ist, Phasen durchlaufen, die noch keine freie Cellobiose enthalten. Herr Freudenberg vernachlässigt mit anderen Worten bei der Interpretation seiner Ergebnisse die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Cellulose zu Cellulose. Solange Herr Freudenberg uns also den Beweis schuldig bleibt, daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Cellulose unendlich klein ist gegenüber der Acetolysengeschwindigkeit sind seine mitgeteilten Versuche, die dazu dienen sollten, unseren in vorläufiger Mitteilung wiedergegebenen Versuchen „die Beweiskraft abzusprechen“, a priori abzulehnen. Wir haben nun aber in der vorliegenden Abhandlung den Beweis erbracht, daß bei der Acetolyse der Äthylcellulose Depolymerisationsphasen durchlaufen werden, in denen noch kein reduzierender Zucker auftritt. Wir können mit großer Wahrscheinlichkeit von der Äthylcellulose auf die Cellulose schließen und annehmen, daß auch diese unter dem Einfluß des Acetolysierungsmittels Depolymerisationsphasen durchläuft. Es ergibt sich, daß die Depolymerisationsgeschwindigkeit bei der Acetolyse der Cellulose keineswegs vernachlässigt werden darf.

Herr Freudenberg glaubt, seinen Versuchen noch besonderen Rückhalt zu verleihen, indem er am Ende seiner Abhandlungen darauf hinweist, daß Herr Karrer²²⁾ auch zu seinem Ergebnis gekommen sei. Hat sich Herr Freudenberg im übrigen bemüht, bei seinen Cellobiosespaltsversuchen nach Möglichkeit die Verhältnisse bei der Acetolyse der Cellulose zu imitieren, indem er versuchte, Gleichgewichtsverhältnisse der in Frage stehenden Reaktionsprodukte zu berücksichtigen, so müssen wir die Anordnungen Karrers vollends ablehnen. Herr Karrer acetolysiert ohne weiteres Cellulose und Cellobiose $\frac{1}{2}$ Minute lang bei 105°. Dann setzt er im Endresultat beide Prozesse gleich. Selbst wenn keine Depolymerisationsphasen durchlaufen würden, ist diese Anordnung unzulässig. Es ergibt sich dies ohne weiteres durch den Hinweis, daß alle Acetolysierungen Gleichgewichtsreaktionen sind. Nun kommt aber das oben erörterte Moment hinzu, daß beim Übergang von Cellulose zu Cellobiose-Glykose außer den Quellungsphasen auch Depolymerisationsphasen durchlaufen werden. Die Ergebnisse der Karrerschen²²⁾ Versuche sind also noch weniger stichhaltig wie die oben erörterten. [A. 180.]

merisationen der Stärke um Nebenvalezen handeln muß. Es kann sich auch um Bindungsverschiebungen handeln, die folgendermaßen aussehen:



Dann würden wir den Begriff der Nebenvalezen für die Stärke gar nicht nötig haben.

²¹⁾ B. 54, 767 [1921].

²²⁾ Helv. chim. act. 4, 174 [1921]: Durch die vorstehende Wiedergabe eines Teiles unserer Versuche erübrigt sich eine Erwiderung auf die Kritik des Herrn Karrer an unseren früher, übrigens ausdrücklich als vorläufig mitgeteilten Versuchen.

Studien über Vorschläge zur Bestimmung der Jodzahl der Fette mittels des Jodmonochlorids in Tetrachlorkohlenstoff.

Von B. M. MARGOSCHES und RICHARD BARU.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Hochschule Brunn.)

(Eingeg. 30.7. 1921.)

In der Kriegszeit brachte es in manchen Ländern der M. Eisessig mit sich, daß man von der Jodzahlbestimmung nach der Methode von Wijs Abstand nehmen mußte, obwohl diese gegen die bekannte Methode von v. Hübl besondere Vorzüge (Haltbarkeit der Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig und kurze Versuchsdauer) aufweist.

Am 29. Juli 1918 berichtete Eug. Hildt¹⁾ in einer Sitzung der Société des chimistes français, in Paris, über eine Abänderung der „Wijschen Jodlösung“, wonach an Stelle des Eisessigs Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Jodmonochlorid empfohlen wird. Bei der Methode von Wijs dient der Tetrachlorkohlenstoff nur als Fettlösungsmittel; verwendet man diesen gleichzeitig als Lösungsmittel für das Jodmonochlorid, so erhält man eine an Halogen reichere und nach Hildt auch wohlfeilere Lösung als die „Jodlösung“ von Wijs. Die Wohlfeilheit des Verfahrens führt Hildt darauf zurück, daß man nur 5 bis höchstens 10 ccm der Hildt-Lösung zur Versuchsdurchführung benötigt, und den hierbei verbrauchten Tetrachlorkohlenstoff leicht zurückgewinnen kann²⁾. Gegenüber der „Hüblschen Jodlösung“, einer alkoholischen Jod-Quecksilberchloridlösung — deren rasche Veränderlichkeit des Titers stets die Ausführung eines Leerversuchs erfordert —, zeichnet sich die „Hildtsche Jodlösung“, ebenso wie die von Wijs, durch besondere Haltbarkeit aus.

Aus dem im Chem. Zentralblatte (1919, II, 722) erschienenen Referate über die Arbeit von Hildt konnte nicht entnommen werden, ob Hildt seinen Vorschlag mit einer großen Zahl systematischer Versuchsreihen belegt hat und ob auch die diesbezügliche Literatur herangezogen worden ist. Über diese Fragen hat erst ein Sonderabdruck der Originalarbeit Aufschluß gegeben³⁾. Die in kurzen Zügen gehaltene Arbeit enthält nur sehr wenig experimentelles Material. Hildt hat unter Heranziehung von Olivenöl, Erdnußöl und Baumwollsaamenöl nur drei Versuche mit entsprechenden Parallelversuchen verzeichnet; Vergleichswerte der untersuchten Produkte nach dem Hübl- und Wijs-Verfahren fehlen. Es erscheint notwendig, um Mißverständnisse zu vermeiden, das Wenige, was Hildt in dieser Richtung anführt, wörtlich wiederzugeben:

„.... Les résultats sont comparables entre eux et à ceux de Hübl, ainsi le même échantillon d'huile d'olive a donné un indice de 85 pour un opérateur et 85,7 dans deux essais, d'un autre opérateur et à 5 jours d'intervalle. Un échantillon d'arachide a donné 88,9 et 88,2 pour deux opérateurs différents. Un échantillon de coton a donné 112,4 et 112,5 pour un même opérateur à 3 jours d'intervalle....“

Bemerkenswert erscheint, daß Hildt einen Vorgänger in A. Marshall⁴⁾ besitzt. Letzterer hat bereits vor mehr als zwei Jahrzehnten vorgeschlagen, neben der Wijschen Lösung auch eine Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff zur Bestimmung der Jodzahl zu verwenden. Nach Marshall (conf. Chem. Zentralblatte 1900, I, 1039) gibt eine solche Lösung Werte in der gleichen Höhe mit denen nach Wijs. Es findet hierbei nur eine Anlagerung von JCl statt, Substitution tritt nicht ein. In den bekannten Werken von Benedikt-Ulzer und von Lewkowitsch wird der Vorschlag von Marshall nur kurz angedeutet; die betreffenden Referate in Fachzeitschriften sind kurz gehalten und widersprechen sich zum Teil.

Auch eine im Jahre 1902 erschienene Arbeit von F. W. Hunt⁵⁾ über vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden zur Bestimmung der Jodzahl, die in direktem Zusammenhange mit der Marshall-Arbeit steht, wird in verschiedenen Referaten in verschiedener Weise wiedergegeben. Nach dem Referate im Chem. Zentralblatte (1902, I, 1253) hat Hunt vergleichende Studien mit einer Wijslösung in der von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 213 [1900]) empfohlenen Modifikation ausgeführt und hierbei höhere Resultate als nach dem Hüblverfahren erhalten.

Aus einer Arbeit von F. H. van Leent⁶⁾ (conf. Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 661 [1904]) geht einwandfrei hervor, daß Marshall mit

¹⁾ Eug. Hildt, Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode. Revue des produits chim. 21, 254 [1918].

²⁾ Unseres Erachtens ist als wohlfeile „Jodlösung“ im Vergleiche zu Hübl- und Wijs-Lösungen eigentlich nur die Aschmansche Lösung zu bezeichnen. Vgl. B. M. Margosches und Richard Baru „Orientierende Versuche über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman (Chem. Ztg. 1921).“

³⁾ Der Sonderabdruck wurde uns in liebenswürdiger Weise vom Autor zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ A. Marshall, Journ. Soc. chem. ind. 19, 213 [1900].

⁵⁾ F. W. Hunt, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 454 [1902].

⁶⁾ F. H. van Leent, Chem. Weekblad 1, 773 [1904].