

diesem in gewisser Menge zugesetzt⁶⁹). Naoum⁷⁰) hat ferner vor einigen Jahren darauf hingewiesen, daß das Glykoldinitrat einen idealen Zerfall zu Stickstoff, Wasser und Kohlendioxyd zeigt. Trotzdem wurde selbst zu einer Zeit, als der Preis des Glykols noch unter dem des Glycerins lag, die Verwendung von Glykoldinitrat von deutschen und Schweizer Sprengstoffwerken abgelehnt mit der Begründung, die physiologischen Wirkungen dieser Verbindung⁷¹) seien infolge der höheren Flüchtigkeit noch übler als die des Glycerintrinitrats, so daß hieran die Verarbeitung scheitere. Auch besitze man bereits zufriedenstellende Stoffe, z. B. Nitro-polyglycerine, um Frostsicherheit des Dynamits zu erreichen.

Den Mut und das Geschick, diese Schwierigkeit der physiologischen Wirkung zu überwinden, hat offenbar das Ausland. Rinkenbach hat die chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Glykoldinitrats genauer untersucht und ferner nähere Angaben über die Verwendung der Verbindung in der Dynamitfabrikation gemacht⁷²). Der Gefrierpunkt von Glykoldinitrat liegt bei -23° , der von Glycerintrinitrat bei $+13^{\circ}$. 25% Glykoldinitrat im Nitroglycerin genügen, um die Mischung für jede Winterkälte genügend frostbeständig zu machen.

Inzwischen soll die Verwendung von Glykoldinitrat als Zusatz zu Dynamit in U. S. A. beträchtlichen Umfang angenommen haben. Nach Stettbacher, auf dessen Bericht über die Verwendung von Glykoldinitrat im übrigen verwiesen sei⁷³), sollen in England und Amerika nur noch schwer gefrierbare Dynamite aus direkt nitrierten Glycerin-Glykol-Mischungen hergestellt werden, und auch in Frankreich stellt man das Glykoldinitrat bereits an vielen Orten her. Bis Mitte 1927 hat das Bureau of Mines in U. S. A. bereits 25 Glykoldinitrat enthaltende Sprengstoffe für Kohlenbergwerke zugelassen.

Der amerikanische Verbrauch von Glykol zur Herstellung von frostbeständigen Dynamiten wird für 1927 auf 4000 t geschätzt⁷⁴). Ob ferner Diäthylenglykol-Dinitrat⁷⁵) Bedeutung in der Sprengstofftechnik erlangen

⁶⁹) Ältere Literatur siehe Brooks, Chem. metallurg. Engin. 22, 629 [1920].

⁷⁰) Ztschr. angew. Chem. 35, 465 [1922].

⁷¹) Vgl. Döllken, Münch. med. Wchschr. 1928, 294.

⁷²) Ind. Engin. Chem. 18, 1195 [1926]; Chem. metallurg. Engin. 34, 296 [1927].

⁷³) Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg. 53, 13/14, ferner S. 1 u. 12 [1929].

⁷⁴) Chemische Ind. 1928, 1263.

⁷⁵) W. Rinkenbach, Ind. Engin. Chem. 19, 925 [1927].

wird, bleibt abzuwarten. In den neuesten Inseraten der C. u. C. wird dieser Zweck nicht mehr genannt.

Äthanol-amine.

Das Gemisch dieser Basen, enthaltend 0–5% Mono-, 20–25% Di- und 70–75% Tri-Äthanolamin, wird seit kurzem von der C. u. C. in den Handel gebracht. Es ist eine viscose, fast farblose, stark basische Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischen Geruch, mischbar mit Wasser. Mit Fettsäuren verbinden die Basen sich zu Seifen mit guter Emulgierungsfähigkeit. Die zweckmäßige technische Anwendung muß sich erst noch herausstellen.

Wirtschaftliches.

Die Frage, ob die gesteigerte Produktion von Glykol, insbesondere in Amerika, für das Fallen der Glycerinpreise verantwortlich zu machen sei, ist wiederholt in Zeitungen und Zeitschriften in bejahendem Sinne beantwortet worden⁷⁶).

Bei rein zeitlicher Betrachtung scheinen die Tatsachen diese Ansicht zu rechtfertigen. In den Jahren 1925 und 1926 stieg der Preis des reinen Glycerins⁷⁷) bis auf nahezu 2,50 M. je Kilogramm. 1926 begann die amerikanische Glykolproduktion mit 2250 t und steigerte sich angeblich 1927 auf etwa 15 000 t, während im gleichen Zeitraum die Glycerinpreise ständig und 1928 bis unter 0,90 M. heruntergingen. Es liegt an sich nahe, hier einen Zusammenhang anzunehmen.

Andererseits hat sich der Preis des Glykols bis heute auf etwa 2,— M. bei einem angeblichen Einstandspreis von 1,20 bis 1,30 M. je Kilogramm gehalten. Dieser Preis ist so hoch über dem Glycerinpreis, und die Menge an Glykol im Vergleich mit der Weltproduktion (weit über 100 000 t⁷⁸)) so verhältnismäßig klein, daß, von dieser Seite gesehen, der außerordentliche Preissturz nicht begründet erscheint. Man möchte also annehmen, daß die damalige Steigerung des Glycerinpreises eine künstliche war, hauptsächlich wohl zurückzuführen auf die derzeitige amerikanische Propaganda für die Verwendung von Glycerin als Gefrierschutzmittel für Autokühler und die entsprechenden spekulativen Käufe, sowie die dadurch gesteigerte Produktion. Der darauffolgende Preissturz des Glycerins erscheint in diesem Licht als eine natürliche Regulierung zwischen Angebot und Nachfrage. [A. 42.]

⁷⁶) Z. B. Chemische Ind. 1928, 625; Fortschrittsberichte d. Chem.-Ztg., I. c.

⁷⁷) Z. B. Chemische Ind., I. c.

⁷⁸) Produktion 1925 allein in U. S. A. 45 000 t Rohglycerin (80%ig); Chemische Ind. 1927, 956, Anm. 4.

Über die Cellulosexanthogenessigsäure.

Von TADASHI NAKASHIMA.

Institute of physical and chemical research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Wird Äthylxanthogensaures Kalium mit dem Äthylester der Monochloressigsäure behandelt, so erhält man den Äthylester der Äthylxanthogenessigsäure¹). Eine ähnliche Reaktion mit Viscose wurde neulich von Lilienfeld²) patentiert.

Der Verfasser hat früher mit anderen gefunden, daß man aus der Viscose mit höheren Fettsäurechloriden nur die Fettsäureester der Cellulose, aber kein Um-

setzungsprodukt des Natriums der Xanthogensäure erzielt. Seitdem hat Verfasser die Reaktion der Viscose mit Monochloressigsäure studiert.

Viscose wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die Nebenprodukte zu zersetzen und zu neutralisieren, darauf wurde das Natriumsalz der Monochloressigsäure zugesetzt. Die Reaktion schreitet langsam fort, dabei wird die Lösung zuerst hellgrünlich, durchsichtig und dünnflüssig, beim weiteren Fortschreiten wiederum dicker, um sich zuletzt in Gallert zu verwandeln.

Das erzielte Produkt ist in Wasser löslich und wird aus der Lösung mit Alkohol oder Salzlösung gefällt. Der

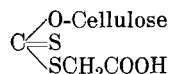
¹) C. O. Cech u. Steiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 902 [1875]. E. Billmann, Liebigs Ann. 339, 355 [1905].

²) Engl. Pat. 231, 800, 1924.

³) G. Kita, I. Sakurada u. T. Nakashima, Journ. Cell. Institut, Tokyo, 2, 8 [1927].

mit Alkohol oder Salzlösung erschöpfend (bis das Filtrat neutral wird) ausgewaschene Niederschlag sieht wie das Natriumsalz des Cellulosexanthogenates aus.

Während Cellulosexanthogenat mit Schwefelsäure leicht in Cellulose, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfat zersetzt wird, ist dagegen dieser Niederschlag schwer zersetzbar, der S-Gehalt bleibt durch ein fünf Minuten langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Damit ist es sichergestellt, daß hier eine andere Verbindung aus Viscose gebildet worden ist. Diese Verbindung ist nicht Celluloseglykolsäure, denn sie ist gegen Alkalilauge unbeständig, enthält äquivalente Mengen CS_2 an das Natrium gebunden; es ist vielmehr Cellulose-xanthogenessigsäure



vorhanden, wie die Herstellungsweise, die Eigenschaften sowie die Analyse bestätigen.

Die Cellulose-xanthogenessigsäure wird aus der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Schwefelsäure gefällt. Sie ist in Wasser unlöslich und gegen Erhitzen ziemlich beständig. In Alkalilauge wird sie farblos, durchsichtig gelöst, aber beim langen Stehen wird sie hellgrün und gallertartig und regeneriert schließlich Cellulose. Das von der regenerierten Cellulose abfiltrierte Filtrat entwickelt beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Nach dem Austreiben desselben durch Erhitzen wird es mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt hinterläßt nach dem Verdunsten eine gelbe, ölige Masse von schlechtem Geruch. Sie wird durch Abfiltrieren von der festen Masse abgetrennt. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Ammoniak und Ferrichlorid dunkelrotviolett, eine Farbenreaktion, welche für Thioglykolsäure spricht.

Weil xanthogensaures und xanthogenessigsäures Natrium sich gegen Mineralsäure verschiedenartig verhalten, können beide getrennt bestimmt werden, so daß man den Verlauf der Umsetzung verfolgen kann. Es ist natürlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der verwendeten Menge der Monochloressigsäure abhängt. Verwendet man z. B. ein Mol. Monochloressigsäure auf 1 Mol. Cellulose, so verläuft die Reaktion langsam; bei 9° wird die Reaktionsmasse nach 70 Stunden gallertig, während bei zwei Molen Monochloressigsäure nach 48 Stunden und bei fünf Molen nach 10 Stunden die Masse gallertig wird. Im ersten und zweiten Falle laufen die beiden Reaktionen der Umsetzung des xanthogensauren Natriums und der Monochloressigsäure sowie die Zersetzung der Xanthogensäure parallel. Daher nimmt das gesamte gebundene Alkali allmählich ab, wie Abb. 1 und 2 zeigen.

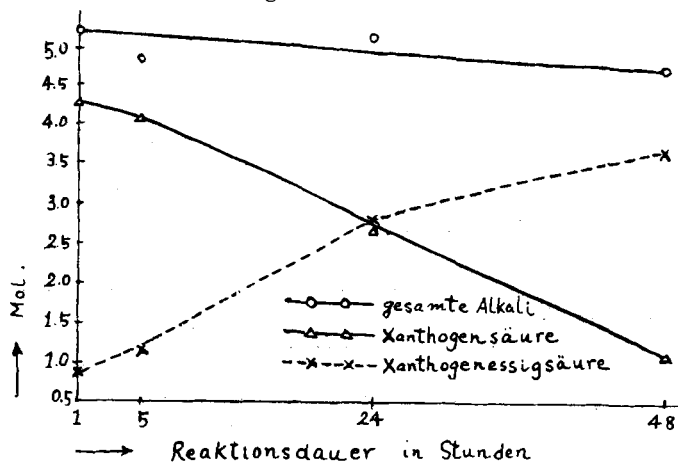


Abb. 1.

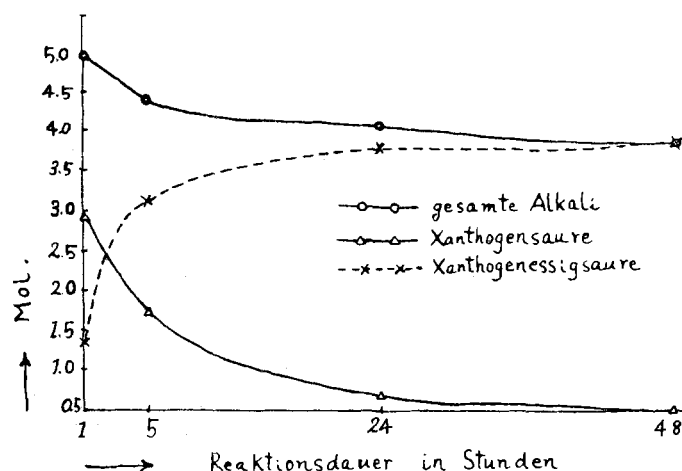


Abb. 2.

In erstem Falle (Abb. 1) verläuft die Zersetzung der Xanthogensäure und die Bildung der Xanthogenessigsäure langsam, weil eine zu kleine Menge Monochloressigsäure zugegen ist, während sie im zweiten Falle schnell verläuft und nach 48 Stunden die Xanthogensäure völlig verbraucht hat. Im dritten Falle ist die Umsetzungsgeschwindigkeit so schnell, daß keine Zeit für die Selbstzersetzung bleibt und das Alkali der Viscose quantitativ durch den Essigsäurerest umgesetzt wird. Es ist auch von Interesse, daß bei der Gelbildung durch Umsetzung Xanthogenessigsäure nicht oder nur spurweise vorhanden ist.

Metallsalze der Xanthogenessigsäure. Setzt man CuSO_4 , AgNO_3 , HgNO_3 , BaCl_2 , ZnSO_4 -Lösung der Lösung des Natriumsalzes der Cellulose-xanthogenessigsäure zu, so erhält man durch Umsetzung den Niederschlag des betreffenden Metallsalzes. Das Kupfersalz ist hellblau, die anderen sind weiß gefärbt.

Experimenteller Teil.

Rohmaterialien: Monochloressigsäure Merck. 10%ige wässrige Lösung wurde mit der äquivalenten Menge Bicarbonat neutralisiert verwendet.

Zur Darstellung der Viscose wurden 5 g Baumwollpapier in 50 ccm 18%ige Natronlauge getaucht, dreifach abgepreßt und zwei Tage altern gelassen. Nach der Zerkleinerung wurden 3,5 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt, bei 9° 5–6 Stunden lang einwirken gelassen, mit 68 g Wasser verdünnt und bei 9° zwei Tage lang reifen gelassen. Die so hergestellte Viscose enthält 0,51 Mole gebundenes Alkali auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Außerdem wurden 5 g CS_2 anstatt 3,5 g verwendet, sonst unter gleichen Bedingungen. Dabei betrug die Bindung des Alkalis 0,66 Mol.

Die Viscose wurde mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm 0,25 n-Essigsäure angesäuert, um die Nebenprodukte zu zersetzen. Darauf wurde monochloressigsäures Natrium zugesetzt und bei 9° stehengelassen. Folgende Mengenverhältnisse wurden verwendet:

Probe	Angewandte CS_2 -Menge	Angewandte CH_3ClCOOH -Menge
	g	g
A	3,5	3
B	3,5	6
C	5,0	15

Versuche über die Eigenschaften der Cellulosexanthogenessigsäure, die bei der Analyse berücksichtigt wurden:

1. Beständigkeit gegen Schwefelsäure.

a) Probe C wurde nach dreitägiger Reifung auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht; die Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde nach der hier üblichen Methode ausgeführt. Auf eine gewisse Menge der gereinigten Probe wurde im Zersetzungskolben Schwefelsäure unter gleichzeitigem Einströmen von Wasserstoff zugesetzt und bis nahe auf 100° erhitzt. Der bei der Zersetzung entwickelte H₂S bzw. CS₂ wird in ZnSO₄-Lösung bzw. in alkoholischer Kalilauge in Kaliapparaten aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Nach sechsstündiger Erhitzung entwickelte sich bei dieser Probe kein H₂S und kein CS₂. Nach weiterer sechsstündiger Erhitzung konnte die Entwicklung kleiner Mengen H₂S beobachtet und gleichzeitig Verkohlung festgestellt werden. Die Viscose verhält sich aber ganz anders. Hier wird der im xanthogensauren Natrium gebundene Schwefel vollkommen als CS₂ abgespalten. Wird z. B. Viscose, die mit 3,5 g CS₂ hergestellt wurde, mit verdünnter Essigsäure behandelt und nach dem Stehen bei 9° mit Kochsalzlösung gereinigt und zersetzt, so entwickelt sich eine dem im xanthogensauren Natrium gebundene äquivalente Menge von CS₂, wie folgende Zahlen zeigen:

Das aus 0,2126 g regenerierter Cellulose entsprechende xanthogensaure Natrium verbrauchte 29,1 ccm n_{150}° -Jodlösung ($f = 0,9627$). (CS₂ 0,43 Mol.) Das aus 0,2092 g regenerierter Cellulose entsprechende xanthogensaure Natrium verbrauchte 10,8 ccm n_{20}° -Natronlauge. (Na 0,43 Mol.)

b) Eine kleine Menge der Probe C wurde nach der Reinigung eine Stunde lang mit Schwefelsäure gekocht. Im Filtrate wurde keine Schwefelverbindung, die Jod verbraucht, beobachtet.

2. Beständigkeit gegen das Erhitzen.

Cellulose-xanthogenessigsäure wurde mit Schwefelsäure fünf Minuten lang erhitzt, gründlich ausgewaschen, bis das Filtrat keine H₂SO₄-Reaktion mehr gab. Ein Teil wurde gleich nach dem Abpressen zwischen Filterpapier, der andere nach zweistündigem Trocknen bei 105° der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Carius unterworfen. Die Abweichungen der Bestimmung liegen innerhalb der Fehlergrenze, so daß also das Erhitzen keinen Schwefelverlust zur Folge hat:

	Bei 105°	
	Feuchte Probe	getrocknete Probe
Subst. in g	10,37 13,06	— —
Getrocknete Subst. in g .	(0,2477) (0,333)	0,2870 0,5684
BaSO ₄ in g	0,2053 0,2650	0,2448 0,4702
CS ₂ in Mol. auf C ₆ H ₁₀ O ₅	0,377 0,358	0,391 0,376

Aus obigem ersieht man, daß Cellulose-xanthogenessigsäure gegen Schwefelsäure und Erhitzen beständig ist.

3. Verhalten gegen Alkalilauge.

Die mit Schwefelsäure gereinigte Probe wurde in 0,1 n-Natronlauge gelöst und nach längerem Stehen wiederum mit Schwefelsäure gefällt. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes zeigt, daß die Probe nach mehrstündigem Stehen fast völlig zersetzt ist.

Dauer des Stehens in Tagen .	1	5
Subst. in g	11,60	10,18
Getrocknete Subst. in g . . .	0,2888	0,2535
BaSO ₄	0,0806	0,0042
CS ₂ in Mol. auf C ₆ H ₁₀ O ₅ . .	0,10	0,01

Analysen. Ist die Probe durch Beendigung der Reaktion gebildet, so gestaltet sich die Analyse einfach. Eine Probe aus der Zwischenstufe der Reaktion enthält

aber noch unveränderte Xanthogensäure. So ist es nötig, Xanthogenessigsäure neben Xanthogensäure getrennt zu bestimmen. Xanthogenessigsäure wird durch Erhitzen während kurzer Zeit in Schwefelsäure und durch Trocknen bei 105° nicht zersetzt, beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure wird aber Xanthogensäure allein zersetzt und die Xanthogenessigsäure mit der regenerierten Cellulose ausgefällt. Von der nicht mit Schwefelsäure behandelten Probe wird der gesamte Schwefel auch als Xanthogensäure bestimmt und auf die getrocknete Substanz berechnet, und zwar in Mol. auf C₆H₁₀O₅ ausgedrückt.

a) Gesamte gebundene Alkalimenge und Xanthogenessigsäuremenge. Die mit verdünnter Essigsäure und gesättigter Kochsalzlösung gereinigte Probe wird mit einer bestimmten Menge 0,1 n-H₂SO₄ 5 Minuten lang gekocht und nach 12 Stunden auf ein trockenes, tariertes Filter abfiltriert. Das Filtrat wird mit 0,1 n-Natronlauge rücktitriert. Aus dem Verbrauch der Schwefelsäure und dem Rückstandsgewicht wird die gebundene Alkalimenge berechnet. Der Rückstand wird nach zweistündigem Trocknen bei 105° gewogen und nach Carius sein Schwefelgehalt bestimmt. Daraus wird die gebundene Xanthogenessigsäure berechnet.

b) Gesamte Schwefelmenge. Von dem mit Salzlösung gereinigten Produkt wird die gesamte S-Menge nach Carius bestimmt. Schwefel, als CS₂ berechnet, soll der gesamten Alkalimenge äquivalent sein, was praktisch erwiesen ist.

c) Die in Xanthogensäure gebundene Schwefelmenge. Sie wird aus der Bestimmung des CS₂, welcher aus der mit Kochsalzlösung gereinigten Probe entwickelt wird, berechnet.

Versuch 1. Probe B. Einwirkungsdauer 7 Stunden. Gebundenes Alkali der Viscose als Rohmaterial betrug 0,50 Mol.

Bestimmung der Xanthogenessigsäure: 0,2591 g getrocknete Subst.: 0,2102 g BaSO₄, 0,366 Mol. Xanthogenessigsäure. — Bestimmung der Xanthogensäure: 9,64 g Subst. (0,2294 g als getrocknete Subst.): 8,0 ccm n_{150}° -J-Lösung ($f = 1,008$), 0,148 Mol. Xanthogensäure. — Bestimmung des gesamten gebundenen Alkalis: 0,2591 g getrocknete Subst.: 6,52 ccm 0,1 n-NaOH ($f = 0,9469$), 0,503 Mol. Alkali. — Bestimmung des gesamten Schwefels: 8,26 g Subst. (als getrocknete Subst. 0,1966 g): 0,2246 g BaSO₄, 0,515 Mol. S (CS₂).

In obigem Beispiel stimmt 0,515 Mol. gesamter gebundener Schwefel (CS₂) auf C₆H₁₀O₅ mit 0,503 Mol. gesamtem gebundenem Alkali innerhalb der Fehlergrenze überein, und die Summe von 0,366 Mol. Xanthogenessigsäure und 0,148 Mol. Xanthogensäure ist gleich dem gesamten Alkali oder Schwefel.

Versuch 2. Probe C. Auf Viscose wird Monochloressigsäure im Überschuß angewandt. Hier schreitet die Reaktion schnell voran, und die Umsetzung ist vollständig. Gebundenes Alkali der Viscose als Rohmaterial betrug 0,66 Mol.

Bestimmung der Xanthogenessigsäure: 0,2107 g getrocknete Substanz, 0,2610 g BaSO₄, 0,667 Mol. Xanthogenessigsäure. — Bestimmung der Xanthogensäure: null. — Bestimmung des gesamten Alkalis: 0,1996 g getrocknete Substanz, 9,8 ccm n_{20}° NaOH ($f = 0,0513$), 0,632 Mol. Alkali.

Verlauf der Reaktion. Während des Verlaufes der Reaktion wurden Proben nach gewissen Zeiträumen herausgenommen und der Verlauf der Reaktion untersucht.

Versuch 1. Probe A.

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,081	0,118	0,277	0,367
Xanthogensäure in Mol. . .	0,430	0,410	0,275	0,109
Ges. Schwefel (CS ₂) in Mol.	0,517	0,528	0,552	0,476
Gesamtes Alkali in Mol. . .	0,520	0,481	0,518	0,476

Versuch 2. Probe B.

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,142	0,267	0,379	0,382	0,381
Xanthogensäure in Mol.	0,296	0,176	0,046	0,000	0,000
Ges. Schwefel (CS ₂) in Mol.	0,438	0,443	0,415	0,382	0,381
Gesamtes Alkali in Mol.	0,447	0,436	0,405	0,384	0,383

Die analytischen Daten des Versuchs 2 sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Versuch 2.

Xanthogenessigsäure:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Getrocknete Substanz in g.	0,1898	0,2296	0,3124	0,2728	0,2788
BaSO ₄ in g.	0,0696	0,1447	0,2602	0,2470	0,2330
Xanthogenessigsäure in Mol.	0,142	0,266	0,379	0,284	0,381

Xanthogensäure:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48
Getrocknete Substanz in g.	0,2309	0,1733	0,2223	0,2336
n_{50}^D J in ccm ($f = 1,0$)	18,9	7,7	2,4	0,00
Xanthogensäure in Mol.	0,2965	0,175	0,045	0,00

Gesamtes Alkali:

Reaktionsdauer in Stunden:	1	5	24	48	240
Getrocknete Substanz in g.	0,1898	0,2296	0,3124	0,2928	0,2788
n_{10}^D NaOH in ccm ($f = 0,9469$)	4,95	5,35	6,30	5,62	5,3
Gebundenes Alkali in Mol.	0,447	0,436	0,405	0,388	0,383

[A. 38.]

Untersuchungen über die Allylcellulose.

Von ICHIRO SAKURADA, Kyoto.

Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo-Komagome.

(Eingeg. 1. März 1929.)

Untersuchungen über die Verätherung der Kohlenhydrate sind verhältnismäßig neu. Aber Methyl- bzw. Äthyläther wurde eingehend von Irvin und seinen Mitarbeitern, von Heß u. a. studiert. Sie haben damit die Chemie der Kohlenhydrate, besonders jene der Cellulose, wesentlich gefördert.

Im allgemeinen sind die Äther der Cellulose beständig und haben charakteristische Eigenschaft. Die Synthese der Celluloseäther ist wissenschaftlich sowie auch technisch sehr interessant, weil man aktive Reste mit verschiedenen Gruppen in Form von Äthern einführen kann.

Verfasser hat die Herstellung des Allyläthers der Cellulose mit Hilfe von Allylbromid unternommen.

Die Allyläther der Kohlenhydrate sind noch wenig bekannt, und es liegen nur die Untersuchungen von Tomecko und Adams¹⁾ und von Frey²⁾ (Laboratorium Staudinger) vor. Tomecko u. a. haben aus Dextrinen und verschiedenen Stärkearten Äther gemäß der Bruttoformel C₁₃H₂₄O₁₀, d. h. einen Monoäther der C₁₂-Einheit, hergestellt. Auch aus Cellulose soll ein ähnliches Derivat erhalten worden sein. Aber die analytischen Resultate entsprechen besser der Cellulose. Frey hat die Allylierung der Hexose und Sukrose unternommen und die Sukroseverbindung näher studiert, über die Allylierung der Cellulose aber nichts berichtet.

Verfasser hat das in 40–50%iger Natronlauge suspendierte, zerschnittene Baumwollpapier der Wirkung des Allylbromides unterworfen und durch einmalige Behandlung die höchsten Äther, d. h. Tri- bzw. Diäther, der C₆-Einheit erzielt. Die Bestimmung der Halogenaufnahme gab ein übereinstimmendes Resultat mit der Elementaranalyse und zeigte, daß die Doppelbindung intakt geblieben war. Weiter konnte er ein Tetra-bromid, das dem Diallyläther der Cellulose entspricht, in verhältnismäßig reinem Zustand isolieren.

Höhere Allyläther sind in Äthylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. teilweise löslich, aber die Löslichkeit ist im allgemeinen kleiner als erwartet wurde, und dabei gelang es nicht, einen Äther, der 100%ig in Lösung geht, herzustellen. Ein Grund dafür könnte vielleicht in der geringeren physikalischen Veränderung der Cellulose liegen, da die Ätherifikation verhältnismäßig einfach verlief. Aber man kann aus dem

Vergleich mit anderen Äthern und Estern vermuten, daß der in organischen Lösungsmitteln völlig lösliche Äther darstellbar sein muß.

Der gut gereinigte Äther ist gegen Erhitzen beständig, indem er beim Erhitzen auf 210° im Capillarröhrchen schneeweiß bleibt und anscheinend keine Veränderung zeigt.

Experimenteller Teil.

Allylierung: Das fein geschnittene Baumwollpapier wurde in 40 bis 50 vol.-%iger Natronlauge getaucht und, wenn nötig, nach einem Tag vier- bis fünfmal abgepreßt. Darauf wurde das auf die gesamte Alkalimenge als überschüssig berechnete Allylbromid zugesetzt, und, da die Reaktion bei Zimmertemperatur nicht fortschritt, wurde das Gemisch unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Läßt man das Allylbromid in Benzol gelöst einwirken, so geht die Reaktion in derselben Zeit sehr glatt, selbst mit kleiner Menge Natronlauge und Allylbromid, vor sich.

Bei unserem Versuch wurde kein Rührer benutzt, obgleich er die Reaktionsdauer verkürzen dürfte. Es ist merkwürdig, daß hier durch eine einmalige Behandlung Triäther erzielt werden, was bei Methyl- bzw. Äthylcellulose erst nach vielmaliger Wiederholung der Verätherung erzielt werden kann.

Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt zuerst mit Essigsäure beinahe neutralisiert, das nicht veränderte Allylbromid und der Allylalkohol werden mit Dampf abdestilliert, und im Soxhlet werden die Salze mit Wasser entzogen. Nach dem Trocknen wird das Produkt wiederum mit Alkohol ausgezogen. Dabei geht ein Teil in den Alkohol über. Der unlösliche Teil wird wiederum mehr als zehnmal mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der in Alkohol gelöste Anteil wird durch Zusatz von Wasser gefällt und nach gründlichem Auswaschen wie früher getrocknet. Der so gereinigte Äther ist gegen Erhitzen beständig. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Hydrocellulose nach Girard ausgeführt.

Versuch 1. 0,57 g Baumwollpapier, 5 ccm 51%ige Natronlauge und 8,5 ccm Allylbromid wurden unter zeitweisem Schütteln bei Zimmertemperatur 7 Tage lang stehen gelassen. Dabei konnte keine Zunahme des Gewichtes des Papieres beobachtet werden, so daß die Allylierung zu versagen scheint.

Versuch 2. 1,48 g Baumwollpapier, 15 ccm 45,6 vol.-%ige Natronlauge und 20 ccm Allylbromid wurden periodisch 32 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute betrug 2,50 g, d. h. 1,69 g auf 1 g Baumwollpapier, und dies entspricht beinahe jener des Triäthers. Die theoretische Aus-

1) Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2698 [1923].

2) Dissert. Eidgenössischen Techn. Hochschule Zürich, Nr. 452.