

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 Tetrabromid, 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.

beute des Mono-, Di- bzw. Triäthers aus 1 g Cellulose ist wie folgt.

	Mono- äther	Di- äther	Tri- äther
Ausbeute aus 1 g Cellulose .	1,25	1,49	1,74

Versuch 3. 2,17 g Hydrocellulose, 15 ccm 45,6 vol.-%ige Natronlauge und 20 ccm Allylbromid wurden 40 Stunden lang erhitzt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, weil hier die Verluste erheblich waren.

Analyse des alkohollöslichen Anteiles: 0,1436 g Subst.: 0,3348 g CO₂; 0,4051 g H₂O.

$C_6H_7O_3(C_3H_5)_3$. Ber.: C 63,5; H 7,8.

Gef.: C 63,58; H 8,22.

Somit entspricht der lösliche Anteil dem Triäther.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1406 g Subst.: 0,2478 g CO₂; 0,0762 g H₂O.

Gef.: C 48,00; H 6,09.

Nach diesem analytischen Resultat ist der unlösliche Anteil ein Gemisch von unveränderter Cellulose und Monoallyläther. Im Gegensatz zum Baumwollpapier ist die Hydrocellulose pulverförmig, und wenn sie in Alkalilauge getaucht wird, sinkt sie zu Boden und bildet eine vom Allylbromid gesonderte Schicht, so daß die Reaktionsmasse nicht gleichmäßig ist. Der in Alkohol lösliche Anteil kann in Allylbromid gelöst und völlig veräthert werden, während der unlösliche Teil, der gründlichen Einwirkung entzogen, unvollkommen veräthert wird.

Die Zusammensetzung des Mono-, Di- und Triäthers ist wie folgt:

Formel: $C_6H_{10}O_5$ $C_6H_9O_5C_3H_5$ $C_6H_8O_5(C_3H_5)_2$ $C_6H_7O_5(C_3H_5)_3$
Mol.-Gew. der

C_6 -Einheit	162	202	242	282
C % . . .	44,4	53,5	59,5	63,5
H % . . .	6,2	6,9	7,4	7,8

Versuch 4. 2,47 g Baumwollpapier wurden in 45,6 vol.-%iger Natronlauge eingetaucht und auf 11,2 g abgepreßt. Darauf wurden 12 ccm Allylbromid in 60 ccm Benzol 30 Stunden lang einwirken gelassen. Bei der Verwendung des Benzols ist der Verlust bei der späteren Reinigung groß. So wurden 2,5 g Alkoholunlösliches und 0,8 g Lösliches erhalten.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1595 g Subst.: 0,3403 g CO₂; 0,1123 g H₂O.

$C_6H_8O_5(C_3H_5)_2$. Ber.: C 59,5; H 7,4.

Gef.: C 58,20; H 7,70.

Analyse des alkohollöslichen Anteiles. 0,1340 g Subst.: 0,3006 g CO₂; 0,0895 g H₂O.

Gef.: C 61,17; H 7,48.

Der alkoholunlösliche Anteil entspricht beinahe dem Diäther, während der unlösliche dem Gemisch aus Di- und Triäther entspricht.

Versuch 5. Aus 2,21 g Baumwollpapier, ähnlich wie Versuch 4, wurden 2,82 g Alkoholunlösliches und 0,3 g Lösliches erhalten.

Analyse des alkoholunlöslichen Anteiles. 0,1600 g Subst.: 0,3493 g CO₂; 0,1067 g H₂O.

$C_6H_8O_4(C_3H_5)_2$. Ber.: C 59,5; H 7,4.

Gef.: C 59,54; H 7,46.

Halogenzahl des Celluloseallyläthers.

Weil Allylalkohol eine Doppelbindung enthält, müßte der Celluloseallyläther ein Halogenadditionsprodukt ergeben.

0,1 g alkohollöslicher Anteil des Versuches 5 wurde in 100 ccm 95%igem Alkohol gelöst und mit 0,2-n-alkoholischer Bromlösung titriert. Bei Zusatz von 8–9 ccm wurde die Lösung binnen 1–2 Minuten entfärbt. Der gelöste Celluloseallyläther nimmt aber beinahe die der Doppelbindung entsprechende Brommenge auf. Um die aufgenommene Menge quantitativ zu ermitteln, wurde die

Bestimmung mit der Wijschen Lösung, wie in der Fettchemie allgemein üblich, ausgeführt, es konnte ein befriedigendes Resultat erzielt werden, weil die Probe in Tetrachlorkohlenstoff und Wijscher Lösung quillt, ohne darin löslich zu sein.

Ein Vorversuch sollte feststellen, ob die Muttersubstanz Cellulose das Halogen der Wijschen Lösung absorbiert oder nicht, und hierfür wurde Hydrocellulose auf übliche Weise 24 bzw. 48 Stunden lang mit der Lösung behandelt; es wurden praktisch übereinstimmende Resultate erzielt, die darauf hinwiesen, daß die Cellulosesubstanz Halogen nicht verbraucht.

Die Jodzahlen des Mono-, Di- und Triallyläthers sind, wie folgt:

Äther:	Mono	Di	Tri
Jodzahl:	125	210	270

Beispiele der Jodzahlbestimmung sind unten angegeben.

Probe	Wirkungs- dauer in Stunden	Substanz in g	ccm Hypo- Lösung*)	Jodzahl
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 3	17	0,0992	2,60	50,0
Alkohollöslicher Äther d. Versuchs 4	17	0,1068	12,22	217,7
Do	41	0,0933	10,75	220,1
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 4	17	0,1573	13,65	165,5
Alkoholunlöslicher Äther d. Versuchs 5	24	0,0941	10,20	206,5

*) 1 ccm Hypolösung entspricht 0,01905 g Jod.

Durch Vergleich mit den analytischen Resultaten erkennt man, daß der Celluloseallyläther entsprechend seiner Doppelbindung Halogen quantitativ aufnimmt.

Analyse des Celluloseallyläthers nach Zeisel.

Es wurde gefunden, daß wie bei Trimethyl- bzw. Äthylcellulose Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,7), wie er gewöhnlich in der Methoxylbestimmung angewandt wird, zur vollständigen Verseifung noch ungenügend ist. Es dürfte daher notwendig sein, ein geeignetes Quellungsmedium und viel konzentrierteren Jodwasserstoff anzuwenden.

Ein Beispiel der Bestimmung sei hier angegeben. Probe: der alkohollösliche Äther des Versuches 4. 0,0872 g Subst.: 0,1484 g AgJ.

$C_6H_8O_3(C_3H_5)_2$. Ber.: 47,1 Allyloxyd. Gef.: 41,27.

Bromid der Allylcellulose.

0,25 g des alkoholunlöslichen Äthers des Versuches 5, der dem Diäther entspricht, wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 25 ccm 0,5-n-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, die der berechneten Menge beinahe doppelt entsprach, behandelt. Nach einem Tag wurde nacheinander mit Hypo, Alkohol und warmem Wasser ausgewaschen. So wurden 0,53 g schneeweißes Bromid erzielt. Beim Erhitzen während kurzer Zeit auf 190° zersetzt es sich nicht, und sein Bromgehalt entspricht praktisch dem Tetrabromid.

0,1629 g Subst.: 0,2064 g AgBr.

$C_6H_8O_4(C_3H_5Br)_2$. Ber.: 56,9 Br. Gef.: 53,92 Br.

Bei dieser Untersuchung wurden wir durch die Kaiserliche Akademie unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle unseren ergebenen Dank aussprechen.
[A. 40.]