

## 79. László Zechmeister: Zur Einwirkung von Acetylbromid auf Cellulose.

(Eingegangen am 6. Januar 1923.)

Acetylbromid wurde in den letzten Jahren öfters mit zusammengesetzten Kohlenhydraten in Reaktion gebracht. So haben M. Bergmann und F. Beck<sup>1)</sup> Stärke und Cellulose bis zu Aceto-bromglucose abgebaut, und auch von K. Heß<sup>2)</sup> liegen diesbezügliche Angaben vor. P. Karrer<sup>3)</sup> hat mit Hilfe des Bromids Maltose, Amylosen, Stärke und Glykogen in Acetobrommaltose verwandelt und wichtige Schlüsse für die Konstitution der Polysaccharide daraus gezogen. Mit Rücksicht auf diese präparativen Ergebnisse seien nachstehend einige analytische Versuche über den allgemeinen Verlauf der Acetolyse von Cellulose mit Acetylbromid wiedergegeben, und zwar aus einer, unter der Leitung des Hrn. Geh.-Rat R. Willstätter vor einem Jahrzehnt, im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie ausgeführten Arbeit<sup>4)</sup>, die den genannten Forschern wohl nicht bekannt war.

Unsere ersten Versuche bezweckten, zu prüfen, ob die intakte (oder fast intakte) Cellulose in eine Acetobrom-Verbindung übergeführt werden kann, welche die Polyose für synthetische Zwecke zugänglich machen würde. Die unversehrte Cellulose-Faser verhält sich indessen träge gegen das Reagens, sie nimmt weder Brom, noch Acetylgruppen in nennenswerten Mengen auf, und ihre Hydroxyle werden nur in dem Maße reaktionsfähig, als das Kohlenhydrat in Lösung geht. Mit dem Lösungsvorgang ist aber ein tiefer gehender Abbau verbunden. Dieses Verhalten bildet somit ein Gegenstück zur Veresterung der Cellulose mit Salpetersäure, welche bekanntlich schon in der nur mäßig angegriffenen Faser erfolgen kann.

Für den acetolytischen Zerfall der gelösten Cellulose ist das Bromid nicht allein verantwortlich, vielmehr spielen dabei seine, selbst in den besten Handelspräparaten nie fehlenden sauren Beimengungen, Bromwasserstoff und Essigsäure, eine wichtige Rolle, indem sie Spaltung bis zu einer Stufe bewirken, die dem Reagens nicht mehr widersteht.

<sup>1)</sup> B. 54, 1574 [1921].      <sup>2)</sup> B. 54, 2867 [1921].

<sup>3)</sup> P. Karrer und C. Nägeli, Helv. 4, 169 und 263 [1921]; P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Wälti, ebenda S. 678; P. Karrer und F. Widmer, ebenda S. 700; P. Karrer und E. Birklin, Helv. 5, 181 [1922]; P. Karrer und A. P. Smirnoff, ebenda S. 187; P. Karrer, B. 55, 153 [1922].

<sup>4)</sup> Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins, Dissertat., Zürich, S. 17–21, 45–55 und 75 [1913].

Die große Reaktionsträgheit des Acetylbromids selbst ergab sich aus Versuchen mit gereinigtem Bromid, das, in einem entsprechenden Apparat, mit entwässerter Baumwolle zusammengebracht wurde. Der Lösungsvorgang erlitt so eine außerordentlich starke Verzögerung und war nach 9 Tagen noch nicht beendet. Demgegenüber erfolgt rascher Abbau bis zu der Monose-Stufe mit technischem Bromid, namentlich wenn das Reaktionsgemisch — im Bombenrohr — unter der Einwirkung des entstehenden Bromwasserstoffs verbleibt.

In einer anderen Versuchsreihe haben wir das Bromid durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Wassermenge auf verschiedene »Grade der Hydrolyse« eingestellt und seine Wirkungsweise analytisch verfolgt. Unterbricht man die Einwirkung eines solchen Reagens auf Cellulose, so läßt sich der jeweilige Stand des Abbau-Vorganges am leichtesten kennzeichnen durch die Menge des ungelöst gebliebenen und des, aus der Lösung mit Wasser fällbaren Materials, sowie durch die Zusammensetzung des letzteren. Schwerer zugänglich für die Analyse sind die wasserlöslichen Reaktionsprodukte, die sich durch ein kräftiges Reduktionsvermögen veraten.

Je weitgehender das Acetylbromid hydrolysiert war, desto stärker war seine Wirkung. Beispiel:

Grad der Hydrolyse (°/o)	Ungelöst (°/o des Ausgangsmat.)	°/o Br im Gefällten
etwa 0	75	1.4
5	17.5	6.0
10	10	12.0

Da die ungelöste Faser, wie erwähnt, fast unverändert bleibt, wird die Acetolyse zweckmäßig durch die Untersuchung der zu verschiedenen Zeitpunkten gefällten Produkte verfolgt, bei genauer Einhaltung eines bestimmten Hydrolysegrades während der ganzen Versuchsreihe.

Macht man die einfache Annahme, daß Acetylbromid die, im Verlaufe des Prozesses allmählich, mit sinkender Molekulargröße entstehenden Produkte in Acetobrom-Verbindungen verwandelt — ähnlich wie dies mit Glucose oder Maltose geschieht —, so ist mit fortschreitender Acetolyse ein rasches Anwachsen des Brom-Gehaltes im Reaktionsprodukte zu erwarten, während die Acetyl-Zahl nur eine kleine Verminderung erfährt, welche zudem durch die Bestimmungsfehler ( $\pm 1\%$ ) verdeckt werden kann. Es berechnen<sup>5)</sup> sich nämlich z. B. für:

Aceto-brom-oktasaccharid ( $C_{48}H_{56}O_{40}Ac_{25}Br$ ):	3.3°/o Br;	44.3°/o $CH_3.CO$ .
» -disaccharid ( $C_{12}H_{14}O_{10}Ac_7Br$ ):	11.4 » »	43.1 » »
» -monosaccharid ( $C_6H_7O_5Ac_4Br$ ):	19.4 » »	41.9 » »

Die Analysenresultate ergaben in der Tat ein derartiges Bild. Stets traten Halogen und Acetyl gemeinschaftlich auf, ihr Verhältnis verschob sich aber stark mit fortschreitender Reaktion zugunsten der Bromzahlen. So enthielt das Gefällte bei einem Versuche nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. ca. 0.5°/o Brom und 43°/o Acetyl, nach 2 Tagen aber 14°/o Brom und 39°/o Acetyl.

Die Versuchsergebnisse deuten also darauf hin, daß dieser Abbau der Cellulose in einem verwickelten Wechselspiel zwischen der Einwirkung von Acetylbromid und von Bromwasserstoff besteht:

<sup>5)</sup> Damit soll natürlich nichts über die Konstitution der Cellulose ausgesagt werden.

Die Säure gibt der Spaltung den ersten Anstoß, worauf die Veresterung der entschleierten Hydroxyle einsetzt; hierdurch wird wiederum Bromwasserstoff frei, welcher den allgemeinen Abbau noch mehr beschleunigt, usw. Neben der schrittweisen Umwandlung in Derivate von niedriger molekularen Kohlenhydraten macht sich aber auch eine teilweise Verdrängung von Acetylgruppen durch Brom geltend, welche an die Umwandlung von Glucose-pentaacetat in Aceto-bromglucose erinnert. Für eine ähnliche Auffassung des Reaktionsverlaufes sprechen auch die neuesten Untersuchungen von P. Karrer und namentlich die interessante Angabe<sup>6)</sup>, daß bei der Einwirkung von absolutem Acetylbromid auf acetylierte Stärke eine bromhaltige Verbindung überhaupt nicht entsteht, weil es an Gelegenheit zur Bildung von Bromwasserstoff hier mangelt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß sich auch Holz in Acetylbromid auflöst, und zwar merkwürdigerweise ohne Rückstand, eine Beobachtung, die neuerdings auch von P. Karrer und F. Widmer<sup>7)</sup> gemacht worden ist. Durch Füllen mit Eiswasser erhält man helle, körnige, bromhaltige Produkte. Die Übertragung dieser Reaktion auf das nach der Salzsäure-Methode<sup>8)</sup> zugängliche Lignin-Präparat wird beabsichtigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von absolutem Acetylbromid.

Zur Reinigung des käuflichen Bromids von sauren Beimengungen ist Destillation über blanke Calciumspäne geeignet. Das so vorbehandelte und erneuert mit Ca versetzte Reagens (60 g) wurde, in einem Apparat<sup>9)</sup> mit Schliffverbindungen, direkt zu der bei 110° im Apparate selbst getrockneten Cellulose (5 g) hinüberdestilliert. Das Reaktionsgemisch blieb, durch Chlorcalcium geschützt, offen bei Zimmertemperatur stehen. Zur Kontrolle diente ein Parallelversuch mit dem käuflichen Bromid. Letzteres hat die Cellulose in 64 Stdn. bis auf Spuren gelöst, während beim Hauptversuch zu diesem Zeitpunkte noch nichts in Lösung gegangen war. Erst nach 4½ Tagen setzte der Lösungsvorgang langsam ein, war aber in 9 Tagen noch nicht beendet. Gleichzeitig begann das Chlorcalcium zu verschmieren; mit Hilfe von besseren Schutzvorrichtungen läßt sich die Reaktion gewiß noch stärker verzögern.

Die Aufarbeitung des Präzisionsversuches am 15. Tag ergab 10.1 g durch Eiswasser gefälltes, farbloses Material. Schmp. unscharf bei 80° (teilweise Sinterung bei 45°). Gef. 22.66% Br. (Ber. für Aceto-bromglucose 19.44%.)

Bei einem ähnlichen, mit käufl. Bromid und 2 g Baumwolle ausgeführten Kontrollversuch war die Monose-Stufe viel früher, nämlich schon nach 5 Tagen erreicht. Mit Eis schied sich ein schönes Produkt, 2.83 g rohe Aceto-bromglucose (über 50% d. Th.) ab. Schmp. 70–75° (sintert teilweise bei 40–60°). Gef. 20.65% Br, ber. 19.44%. Beim Austausch des Halogens durch Acetyl<sup>10)</sup> wurde ein teilweise krystallisierender Sirup erhalten, aus dem (ohne Nachacetylieren!) nur 17% der berechneten Menge an  $\beta$ -Glucose-pentaacetat isoliert werden konnten.

<sup>6)</sup> Helv. 4, 680 [1921]; vergl. auch M. Bergmann und F. Beck, B. 54, 1575, Fußnote [1921].

<sup>7)</sup> Helv. 4, 700 [1921].

<sup>8)</sup> R. Willstätter und L. Zechmeister, B. 46, 2406 [1913].

<sup>9)</sup> Eine Skizze desselben siehe in der genannten Dissertat. (S. 75).

<sup>10)</sup> Nach W. Koenigs und E. Knorr, B. 34, 963 [1901].

Bei einem nach 2 Tagen unterbrochenen Präzisionsversuch wurde die ungelöst gebliebene, mit absol. Äther 30-mal ausgeschüttelte Polyose untersucht: gef. 0.68% Br; Acetylgehalt an der Fehlergrenze.

### Acetolyse mit teilweise hydrolysiertem Bromid.

Ein Vorversuch zeigte die beschleunigende Wirkung von Bromwasserstoff in Eisessig: Ein Gemisch von 32.5 g Acetylbromid und 12 g techn. »HBr in Eisessig« löste 4 g Cellulose in weniger als 2 Tagen auf (das Bromid allein brauchte unter gleichen Bedingungen 5 Tage). Der Abbau war weit fortgeschritten. Fällbar 7.2 g. Die Substanz ließ sich nicht zur Gewichtskonstanz bringen. Nach Ersatz des Broms mit Acetyl erhalten (ohne Reacetylierung): 0.9 g Glucose-pentaacetat (Schmp. 127–128°, korr.) und 0.3 g eines, ebenfalls in schönen Nadeln krystallisierenden Körpers vom korr. Schmp. 193–194° (wohl ein Cellobiose-oktaacetat).

Für nachstehende Versuchsreihe wurde das eiskalte Bromid durch Zutropfen der berechneten Wassermenge (unter Schwenkung) auf den jeweils gewünschten »Grad der Hydrolyse« gebracht, der durch Gewichtsprozent an hydrolysiertem Acetylbromid im Reagens gekennzeichnet wird.

Ausführung der Versuche: Je 4 g trockne Baumwolle wurden mit 110 g Reagens im »Hydrierungskolben« von R. Willstätter und E. Waser<sup>11)</sup>, offen, durch Chlorcalcium geschützt, bei Zimmertemperatur in diffusum Tageslicht geschüttelt.

Fortschreiten der Acetolyse.

Grad der Hydrolyse %	Stdn.	Ungelöst	Gelöst und gefällt
		(in Gew.-Proz. der Cellulose)	
5	4½	82.5	17.5
5	23	35	47.5
5	30	17	
5	48	0	75
10	23	10	50
10	36	0	
10	48	0	72

Zusammensetzung des Gefällten.

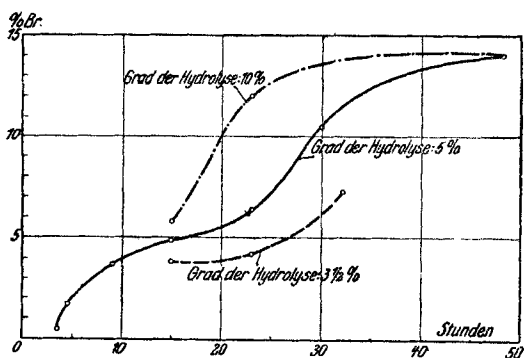
Grad der Hydrolyse %	Stdn.	Analyse	
		% Br	% CH <sub>3</sub> .CO
>0	23	1.44	
3¼	15	3.94	46.4
3¼	23	4.26	42.9
3¼	32	7.86	44.1
5	3½	0.51	43.2
5	4½	1.67	
5	9	3.79	
5	15	4.91	44.6
5	23	6.70	43.7
5	23	6.38	43.1
5	30	10.54	39.0
5	48	14.14	38.9
10	15	5.91	44.0
10	23	12.05	
10	48	14.05	
30	23	14.89	

Das Ansteigen des Bromgehaltes im Fällungsprodukt mit der Versuchsdauer, beeinflußt durch den Grad der Hydrolyse, wird durch die Figur veranschaulicht.

Der ungelöste Rest wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf Brom und Acetyl geprüft, stets mit negativem Resultat. Das zerreibliche Material ist der Hydrocellulose von A. Girard<sup>12)</sup> sehr ähnlich, was auch aus der verringerten Hygroskopizität hervorgeht:

<sup>11)</sup> Abgebildet bei E. Waser, Über Derivate des Cyclooctans, Diss. Zürich [1911].

<sup>12)</sup> A. ch. [5] 24, 337 [1881].



gef. 49.9 (alkal. Verseifung), bzw. 51.0 (saure Vers.); b) Acetyl-cellulose puriss Schuchardt. Ber. 44.8, gef. 44.1 (a. V.), bzw. 43.1 und 43.8 (s. V.).

### Beschleunigung der Acetolyse durch entstehenden Bromwasserstoff.

Folgende Versuche zeigen den raschen Abbau der Cellulose durch käufli. Bromid, im Einschlußrohr. Bei Zimmertemperatur wird die Faser in  $\frac{1}{2}$  Tag aufgelockert, in 1 Tag fast völlig, in 2 Tagen klar gelöst. Die Lösung verfärbt sich am 3.—4. Tag und erscheint nach 3—4 Wochen dunkelrot. Zur Auflösung genügen 4 Gewichtsteile des Reagens. Bei gegebenen Versuchsbedingungen entstehen um so bromreichere Fällungsprodukte mit Wasser, je konzentrierter die Lösung an Kohlenhydrat war. Die Anwendung von überschüssigem Bromid verzögert das Verdunkeln und ergibt reinere Produkte.

- |    |                |                   |         |                    |             |
|----|----------------|-------------------|---------|--------------------|-------------|
| a) | 1 g Cellulose, | 5 g Bromid (1:5); | 3 Tage: | im Fällungsprodukt | 31.15 % Br. |
| b) | 1 » »          | 4 » » (1:4);      | 11 » »  | » »                | 40.80 » »   |
| c) | 2 » »          | 20 » » (1:10);    | 21 » »  | » »                | 32.80 » »   |

In 5 Tln. Bromid war also schon nach 3 Tagen fast derselbe Bromgehalt erreicht, wie in 10 Tln. nach 21 Tagen. Die Zahlen gehen weit über den Halogengehalt der Aceto-bromglucose hinaus, in Vers. b) wird sogar der der Aceto-dibromglucose (37.0 %) überschritten. Die klebrigen Rohprodukte erstarrten bald beim Kneten unter Eiswasser zu farblosen, ätherlöslichen Pulvern. Schmp. z. B. 50—60°. An der Luft allmähliche Zersetzung unter Abgabe von HBr.

(Viel langsamer wirkt Acetylchlorid ein. Unter Bedingungen von a) ging die Cellulose erst nach 8 Tagen in Lösung. Das nach 12 Tagen Gefällte — 2.3 g aus 2 g Zellstoff — war beständig und höher molekular. Schmp. 110—130°. Gef. 3.72 % Cl. Bei einem Schüttelversuch — 2 g Cellulose mit 50 g käufli. Chlorid im Hydrierungskolben — waren nach 18 Tagen noch 75 % der Cellulose ungelöst.)

### Stärke.

2 g Stärke, 20 g käufli. Acetylchlorid, im Einschlußrohr. Nach  $\frac{1}{2}$  Tag war die Stärke größtenteils, nach 1 Tag völlig gelöst. Mit Eis wurden 4.0 g (ca. 75 % d. Th.) rohe, mit bromreicheren Stoffen verunreinigte Aceto-bromglucose gefällt. Schmp. 70—72°; Br-Gehalt 22.11 statt 19.44 %. Der Ersatz von Brom mit Acetyl,

<sup>13)</sup> Bei 47.5-proz. Luftfeuchtigkeit, bezogen auf die Sättigungskapazität der Luft bei 20°.

<sup>14)</sup> Z. Ang. 25, 1467 [1912].

Wassergehalt<sup>13)</sup>: ungelöster Rest (Versuchsdauer 15 Stdn.) 3.2 %; Baumwolle (Ausgangsmat.) 5.0 %; Hydrocellulose nach Girard 2.9 %.

Die Acetylbestimmungen wurden nach H. Ost und T. Katayama<sup>14)</sup> ausgeführt. Analysenfehler:  $\pm 1\%$  Acetyl; mit weniger als 1 g Substanz erhält man oft zu hohe Zahlen; blinde Versuche täuschen stets etwas Acetyl vor. Die angewandte Arbeitsweise ergab: a) Cellobiose-octaacetat. Ber. 50.7 %  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,

ohne Nachacetylieren, ergab nur 0.15 g kryst. Glucose-pentaacetat aus 3 g Rohprodukt. Daneben ging ein farbloser Sirup in den Äther.

Weit günstiger ist es, nach M. Bergmann und F. Beck (l. c.), das Acetyl-bromid zusammen mit viel Bromwasserstoff anzuwenden, wobei man 80% d. Th. an reiner, kryst. Aceto-bromglucose gewinnen kann.

### Holz.

Holz löst sich ohne Rückstand in Acetylbromid. 2 g Fichtenholzmehl wurden mit 20 g techn. Bromid  $2\frac{1}{2}$  Tage lang im Einschlußrohr behandelt. Das Material war nach wenigen Stunden gelockert, nach 4 Stdn. größtenteils, nach 1 Tag völlig gelöst. Die dunkle Lösung schied beim Aufgießen auf Eis 2.3 g einer körnigen, hellbräunlichen, sehr gut aussehenden Substanz ab. Schmp. unscharf 60–70°; Brom-Gehalt 25.5%. Die wäßrige Mutterlauge wirkt reduzierend.

Ein ähnlicher Versuch, bei dem das Holz mit Essigester vorgereinigt wurde, ergab nach 8 Tagen ein helles, körniges Fällungsprodukt, mit 26.1% Br.

## 80. K. Zahn: Über Halogenderivate von Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazinen und deren Umsetzungsprodukte. Übergang von Thiazin- in Thiazol-Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1923.)

Bekanntlich werden Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazine bei der Einwirkung von Alkali aufgespalten zu den ihnen zugrunde liegenden o-Aminoaryl-thioglykolsäuren, deren innere Anhydride sie darstellen, und aus deren Salzen sie umgekehrt gewonnen werden können. Im übrigen galten bisher diese Verbindungen für ziemlich beständig und wenig reaktionsfähig, insbesondere blieb der Thiazinring bei den meisten Reaktionen intakt.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin (1) das zuerst von Claab erhaltene »Sulfazon«<sup>1)</sup>; mit Chromsäure erhielten Unger und Graff<sup>2)</sup> ein anderes Oxydationsprodukt, dessen Konstitution sie jedoch nicht näher feststellten. Mit Kupferzinkstaub erhitzt, entsteht in geringer Menge Indol, mit Phosphorchloriden komplizierte blauviolette Farbstoffe. Nach Herzog<sup>3)</sup> kondensiert sich die Verbindung mit Anilin des Isatins und des Thionaphtenchinons zu indigoiden Farbstoffen, und sie liefert schließlich beim Erhitzen auf höhere Temperatur ein rotes Kondensationsprodukt<sup>4)</sup>, das vermutlich aus zwei Molekülen durch Wasseraustritt entstanden ist. Über die Einwirkung von Halogenen liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor.

Bei Gelegenheit anderer Untersuchungen habe ich nun gefunden, daß ganz allgemein Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazine, die im Folgenden der Kürze halber meist als Keto-thiazine bezeichnet werden sollen, sehr reaktionsfähig sind gegenüber Halogenen.

Während die Einwirkung von Brom unter gewöhnlichen Bedingungen nur zu Monosubstitutionsprodukten führt, gelingt es mit Hilfe von Chlor oder Sulfurylchlorid, je nach der Menge des Halogens und je nach der Wahl des angewandten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, ein und zwei Atome Chlor einzuführen. Für die Darstellung der Monochlororderivate hat sich Benzol, für die Dichlorsubstitutionsprodukte Nitro-benzol als

<sup>1)</sup> D. R. P. 256 342 Bsp. 3 (Frdl. 11, 161).      <sup>2)</sup> B. 30, 2393 [1897].

<sup>3)</sup> B. 52, 2273 [1919].      <sup>4)</sup> D. R. P. 243 196 (Frdl. 10, 551).