

225. G. v. Frank und W. Caro: Über Cellulose-oxalsäure-ester¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 29. April 1930.)

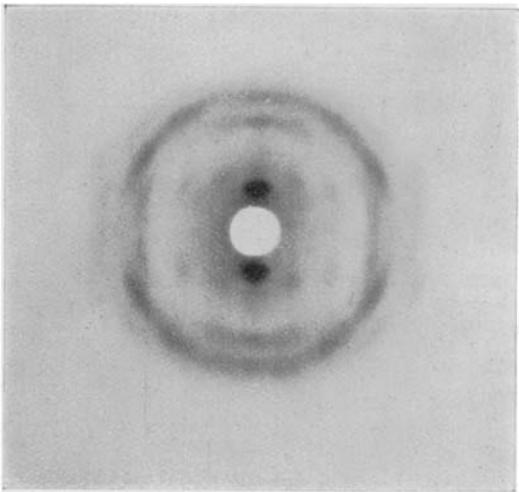
Ester der Cellulose mit mehrbasischen Säuren sind in der Literatur mehrfach beschrieben; so kennt man bereits Schwefelsäure-ester²⁾, Phosphorsäure-ester³⁾, Kohlensäure-ester⁴⁾ und Phthalsäure-ester⁵⁾ der Cellulose. Über die Bildung von Cellulose-oxalsäure-estern macht lediglich Briggs⁶⁾ Angaben; er nimmt an, daß beim Erhitzen von mit Oxalsäure getränkter Baumwolle eine Veresterung der Cellulose eintritt. Doch führen seine Analysen zu dem Ergebnis, daß unter diesen Bedingungen auf 10 C₆-Einheiten noch nicht 1 Mol. Oxalsäure aufgenommen wird. Lösliche oder quellbare Ester können also auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Auch die Einwirkung von Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin auf Cellulose ist keine geeignete Methode, um lösliche Ester herzustellen. Substituiert man aber das eine Chloratom des Oxalylchlorids durch ein Alkohol-Radikal, arbeitet man also mit dem Ester-halbchlorid der Oxalsäure, so läßt sich die Cellulose in Gegenwart von Pyridin überraschend glatt zu gut löslichen Produkten verestern; die Reaktion geht in gewissen Fällen schon bei wenig über Zimmer-Temperatur und in kurzer Zeit vor sich. Aus dieser Darstellungsweise und durch die Analyse ergibt sich, daß es sich um gemischte Ester der Oxalsäure mit Cellulose und Alkoholen handelt; einem Triester würde beispielsweise die allgemeine Formel C₆H₁₀O₅(CO.COOR)₃ zukommen. Die Cellulose-oxalsäure-ester entsprechen in ihrer Konstitution demnach den von Heuser⁷⁾ durch Einwirkung von Chlor-ameisensäure-methylester auf alkali-lösliche Hydrocellulose dargestellten Cellulose-kohlensäure-estern. Gegenüber diesen Estern zeichnen sich die Cellulose-oxalsäure-ester aber durch größere Beständigkeit aus.

Durch Einwirkung der entsprechenden Ester-chloride auf Cellulose wurden gewonnen: Cellulose-oxalsäure-äthyl-, -allyl-, -isooamyl-, -cyclohexyl-, -mentyl- und -cetylester, und zwar fast sämtlich in gut löslichem, wenig abgebautem Zustande mit einem zwischen Di- und Triester liegenden Veresterungsgrad.

Aus den Versuchen von Grün und Wittka⁸⁾ über Cellulose-stearate und -laurate und von Karrer⁹⁾ über Palmitate und Stearate der Cellulose könnte man folgern, daß die Einführung größerer Kohlenwasserstoff-Reste in das Cellulose-Molekül Schwierigkeiten bereitet und zu wenig löslichen Produkten führt. Die leichte Bildung und die Eigenschaften des Cellulose-oxalsäure-mentyl- und -cetyesters zeigen dagegen, daß in diesem Falle lediglich die Reaktionsfähigkeit der mit dem Kohlenwasserstoff-Rest verbundenen Gruppe entscheidend ist; in dieser Beziehung verhält sich die in den Ester-halbchloriden der Oxalsäure vorhandene Gruppe Cl.CO.CO — besonders günstig.

¹⁾ Dissertat. Walter Caro, Universität Berlin, 1930.²⁾ B. 61, 754 [1928]. ³⁾ Engl. Pat. 279 796 [1927].⁴⁾ B. 57, 1389 [1924]. ⁵⁾ Journ. ind. eng. Chem. 12, 743 [1920].⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 31, 520 [1911]. ⁷⁾ B. 57, 1389 [1924].⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 84, 645 [1921].⁹⁾ Helv. chim. Acta 5, 862 [1922], 6, 822 [1923].



Röntgenogramm von Cellulose-oxalsäure-äthylester.

G. v. Frank und W. Caro, B. 63, 1532 [1930].

Die Reihe der dargestellten Ester ermöglichte recht bequem, Erfahrungen darüber zu sammeln, in welcher Weise verschieden große Radikale in Cellulose-Verbindungen desselben chemischen Typus sich auswirken. Gegenüber der Reihe der aliphatischen Cellulose-fettsäure-ester bietet das Studium der hier untersuchten Gruppe den Vorteil sehr ähnlicher Bildungs-Bedingungen.

Es wurden deshalb die Löslichkeits-Verhältnisse, die Erweichungs-Temperaturen, die Dichten, die Festigkeiten der Filme und andere Eigenschaften der Ester einer vergleichenden Betrachtung unterzogen, wortüber im experimentellen Teil ausführlich berichtet wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Eigenschaften der Ester — gleichen Veresterungsgrad vorausgesetzt — durch das Verhältnis Cellulose-Rest: Kohlenwasserstoff-Rest bestimmt werden. So nimmt z. B. die Reißfestigkeit der Filme mit zunehmender Größe des Alkohol-Radikals entsprechend dem verminderten Gehalt an gerüstbildender Cellulose ab, die Plastizität steigt, gleichzeitig sinken die Erweichungs-Temperaturen der Ester usw. (vergl. Tabelle I).

Tabelle I: Änderung der Eigenschaften der Cellulose-oxalsäure-ester mit Veränderung des Kohlenwasserstoff-Restes.

Wachsendem R in Cell.-CO.CO.R entspricht:

1. Dichte: fällt,
2. Löslichkeit: wächst in nicht-polarem Lösungsmittel, fällt in polarem Lösungsmittel,
3. Erweichungspunkt: fällt,
4. Plastizität (Film): steigt,
5. Reißfestigkeit (Film): fällt.

Der Vergleich der Viscositäten der Ester mit verschiedenen Alkohol-Resten gibt keine durchsichtigen Resultate, was zum Teil mit den etwas verschiedenen Herstellungs-Bedingungen der Ester zusammenhängt.

Mit wachsendem Kohlenwasserstoff-Rest nimmt die Löslichkeit in kohlenwasserstoff-ähnlichen Lösungsmitteln, bei Verwendung von Lösungsmittel-Gemischen in Richtung eines zunehmenden Gehaltes an Kohlenwasserstoff, Äther, Chloroform usw. im Gemisch zu. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Regeln von Highfield¹⁰⁾, der fand, daß die Löslichkeit von Nitro-cellulose in Lösungsmittel-Gemischen durch das Verhältnis polarer und unpolarer Gruppen im Cellulose-ester und in den Lösungsmitteln bedingt ist.

Schließlich wurden auch Versuche unternommen, durch vorsichtige Verseifung der Cellulose-oxalsäure-alkylester das Alkohol-Radikal abzuspalten und so zu freien Cellulose-oxalsäuren bzw. deren Salzen zu gelangen, die die Analoga zu den von W. Traube¹¹⁾ erhaltenen celluloseschwefelsauren Salzen darstellen würden. Doch blieben diese Versuche bisher erfolglos, da mit der Abspaltung des Alkohols auch gleichzeitig die Cellulose-Oxalsäure-Bindung aufgehoben wurde.

Technisch kommt den Cellulose-oxalsäure-estern wegen ihrer geringen Beständigkeit gegen verseifende Agenzien Bedeutung wohl nicht zu. Bedenkenswert ist aber, daß sie als Modell einer Cellulose-Verbindung angesehen werden können, in der das zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei technischen Produkten oft hinzugefügte sogenannte Weichhaltungsmittel — häufig aus Estern mehrbasischer Säuren be-

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 124, 245 [1926].

¹¹⁾ B. 61, 754 [1928].

stehend — in chemischer Bindung mit dem Cellulose-Komplex vorliegt. Dieser Umstand scheint aber ein prinzipiell anderes mechanisches Verhalten der Filme aus Cellulose-oxalsäure-alkylestern gegenüber solchen aus Cellulose-estern und Weichhaltungsmitteln, z. B. Cellulose-nitrat + Campher, nicht zu bedingen, wodurch die allerdings schon auf andere Weise¹²⁾ festgestellte intramicellare Quellung von Cellulose-nitrat durch gewisse Weichmachungsmittel erneut bestätigt wird.

Die aus Cellulose-oxalsäure-alkylestern hergestellten Filme boten zur röntgenographischen Untersuchung sogenannter Deformationsstrukturen an Cellulose-Derivaten infolge ihrer großen Plastizität ein besonders geeignetes Material. Hierüber wird von anderer Seite an anderer Stelle berichtet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Oxalsäure-esterchloride.

Die von Anschütz¹³⁾ angegebene, in der Literatur beschriebene Darstellungsweise für eine Reihe von Oxalester-chloriden, die auf der Umsetzung von Oxalsäure-dialkylestern mit Phosphorpentachlorid und Spaltung der entstandenen Dichlor-äthoxy-essigsäure-alkylester in Oxalsäure-esterchlorid und Alkylchlorid beruht, liefert infolge der mehrfach notwendigen Fraktionierungen nur schlechte Ausbeuten, insbesondere bei den höheren Alkoholen. Seitdem Staudinger¹⁴⁾ das Oxalylchlorid leicht zugänglich gemacht hat, ist es bequemer, Oxalylchlorid direkt mit der äquimolekularen Menge Alkohol umzusetzen. Da das käufliche Oxalylchlorid stets nicht unbeträchtliche Mengen Phosphortrichlorid enthält, das mit den Alkoholen gleichfalls unter Bildung von Ester-chloriden¹⁵⁾ reagiert, muß das entstandene Oxalester-chlorid durch Destillation gereinigt werden. Bei der Einwirkung nicht fraktionierter Oxalsäure-esterchloride auf Cellulose entstehen instabile phophorsäure-haltige Cellulose-oxalsäure-ester, die bereits nach kurzer Aufbewahrung schlecht löslich werden und Oxalsäure abspalten.

Zu 1 Mol. Oxalylchlorid wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß und Umschütteln tropfenweise 1 Mol. Alkohol hinzugegeben. Die Reaktion wurde durch schwaches Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Aufhören der Gasentwicklung zu Ende geführt. Lag ein fester Alkohol, wie z. B. Menthol, vor, so wurde er, in Chloroform gelöst, zum Oxalylchlorid zugegeben. Die Fraktionierung der Ester-chloride erfolgte in Vakuum, beim Cetyl-oxalsäure-chlorid war die Anwendung von Hochvakuum erforderlich. Die Ausbeuten betrugen ca. 60% d. Th.

In der Tabelle 2 sind die Siedepunkte der neu dargestellten, bisher nicht beschriebenen Ester-chloride zusammengestellt:

Tabelle 2.
Siedepunkte der Oxalester-chloride.

	Formel	Druck	Temperatur
Allyl-oxalsäure-chlorid	Cl.CO.CO ₂ C ₃ H ₅	12 mm	50—51°
Cyclohexyl-oxalsäure-chlorid ..	Cl.CO.CO ₂ C ₆ H ₁₁	34 mm	120—122°
Octyl-oxalsäure-chlorid	Cl.CO.CO ₂ C ₈ H ₁₇	9 mm	104—106°
Menthyl-oxalsäure-chlorid	Cl.CO.CO ₂ C ₁₀ H ₁₉	8—9 mm	123—125°
Cetyl-oxalsäure-chlorid	Cl.CO.CO ₂ C ₁₆ H ₃₃	0.01 mm	155—160°
[Nitro-benzyl]-oxalsäure-chlorid	Cl.CO.CO ₂ .CH ₂ .C ₆ H ₄ .NO ₂	11—12 mm	183°

¹²⁾ Ueda, Ztschr. physikal. Chem. 183, 350 [1928], und Untersuchungen vieler anderer Autoren. ¹³⁾ A. 254, 24. ¹⁴⁾ B. 41, 3558 [1908]. ¹⁵⁾ A. 189, 343.

Infolge der Reaktionsfähigkeit des Oxalylchlorids mit aromatischen Verbindungen geben nur diejenigen aromatischen Alkohole stabile Oxalsäure-esterchloride, deren *p*-Wasserstoffatom substituiert ist.

Von den angeführten Ester-chloriden waren bei Zimmer-Temperatur fest: Nitro-benzyl- und Cetyl-oxalsäure-chlorid; letzteres hatte wachsartige Konsistenz.

Das bereits bekannte Äthyl-oxalsäure-chlorid läßt sich auf die beschriebene Weise nicht in genügend phosphor-freiem Zustande gewinnen. Wir benützten deshalb zu seiner Darstellung das von Diels und Nawiasky¹⁶⁾ angegebene Verfahren.

Gewinnung der Cellulose-oxalsäure-ester.

Für das Gelingen der Reaktion ist es erforderlich, gut getrocknete Cellulose-Präparate und Reagenzien zu benützen und im Verhältnis zur Cellulose nicht weniger als 3 Mol. Pyridin anzuwenden. Dagegen kann das molare Verhältnis der Säurechlorid-Menge zum Pyridin kleiner oder größer sein als 1:1. Im ersten Fall liegt ein basisches Veresterungs-Gemisch vor, im zweiten ein saures.

Bei der Bildung des Cellulose-oxalsäure-äthylesters wurde erwiesen, daß die Anwendung eines basischen oder sauren Veresterungs-Gemisches in bezug auf den erzielten Veresterungsgrad bei den Cellulose-oxalsäure-estern nur wenig unterschiedliche Resultate ergibt. Die Darstellung des Allylesters gelingt nur im sauren Reaktionsgemisch, da im basischen das Allyl-oxalsäure-chlorid durch eine Nebenreaktion mit dem Pyridin verbraucht wird. Aus der stets stärkeren Verfärbung des basischen Reaktionsgemisches im Verhältnis zum sauren nach beendeter Reaktion geht weiter hervor, daß auch bei der Bildung der anderen Ester neben der eigentlichen Veresterung stets eine schwache Nebenreaktion zwischen Pyridin und dem Esterchlorid einhergeht, wodurch ein Teil des Ester-chlorids verbraucht und der Reaktion mit der Cellulose entzogen wird.

Bei sämtlichen Veresterungen wurde ein Veresterungsgrad zwischen Di- und Triester erzielt.

Ausführung der Veresterung: Zu 2—5 g gut getrockneter Cellulose (Nitrierpapier, Ramiefaser oder nach Girard hergestellter Hydro-cellulose¹⁷⁾) wurde in einem mit Feuchtigkeits-Abschluß versehenen Rundkolben die berechnete Menge Pyridin zugegeben und soviel Nitro-benzol, daß die Cellulose reichlich bedeckt war. Bei der hierauf erfolgenden Zugabe des Oxalester-chlorids, gleichfalls mit wenig Nitro-benzol verdünnt, trat meist infolge Bildung der Anlagerungs-Verbindung zwischen Ester-chlorid und Pyridin geringe Erwärmung ein. Nach Einbringen in ein Heizbad ließ die starke Quellung der Cellulose in dem Veresterungs-Gemisch bereits kurze Zeit nach dem Zusammengießen das Einsetzen der Reaktion erkennen. Bei denjenigen Estern, die in dem als Verdünnungsmittel angewendeten Nitro-benzol nicht löslich waren, ging die Reaktion nicht weiter als bis zu dieser Quellung; während der Veresterungs-Reaktion blieb demgemäß die Faserstruktur größtenteils erhalten. Gleichwohl hatte ein völliges

¹⁶⁾ B. 37, 3678 [1904].

¹⁷⁾ Erhalten durch Tränken von Baumwoll-Pulver mit 3-proz. Schwefelsäure, Abpressen und Erhitzen im luft-trocknen Zustande während 3 Std. auf 70°. Anschließend wird bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen. — Die Hydro-cellulose-Versuche stammen aus einem früheren Stadium der Untersuchung, in dem wir uns hauptsächlich mit dem Cellulose-oxalsäure-äthylester befaßten; es war beobachtet worden, daß bei Anwendung von Hydro-cellulose die Bildung von besser löslichem Cellulose-oxalsäure-äthylester erfolgt (vergl. Tabelle 3).

Durchreagieren stattgefunden. Bei den anderen Estern wurde die Reaktion mit der nach einigen Stunden eintretenden teilweisen oder ganzen Lösung der Substanz beendet.

Tabelle 3 enthält die Darstellungs-Bedingungen für die Cellulose-oxalsäure-ester nebst Angaben über die Beschaffenheit des Reaktionsgemisches nach beendeter Reaktion und über den erzielten Veresterungsgrad.

Tabelle 3.

Darstellungs-Bedingungen für die Cellulose-oxalsäure-ester.

Ausgangsmaterial	Eingeführte Alkohol-Badikal	Molare Zusammensetzung d. Reakt.-Gemisch. Pyridin: Oxal-ester-chlorid: Cellulose	Temp.	Dauer Stun.	Nach beendigt. Reakt.	Anzahl Säure-Reste pro C ₆ H ₁₀ O ₅ - Einheit
I Hydro-cellulose ..	Äthyl	16:4:1	70—80°	5—6	fast völlig. Lösg.	2.58
II Hydro-cellulose ..	Äthyl	4:6:1	70—80°	5	teilweis. Lösg.	2.93
III Ramie	Äthyl	16:4:1	60—70°	5	Faserstruktur erhalten	2.70
IV Nitrierpapier	Allyl	16:4:1	40—50°	4—5	stark gequollen	0.89
V Nitrierpapier	Allyl	3.5:4:1	70°	4	zum größt. Teil gelöst	2.79
VI Nitrierpapier	Isoamyl	16:4:1	40°	3—4	Lösung	2.41
VII Nitrierpapier	Cyclohexyl	16:4:1	100°	1	"	
VIII Nitrierpapier	Menthyl	16:4:1	70—80°	9	Faserstruktur teilweis. erhält.	2.56
IX Ramie	Menthyl	16:4:1	80—90°	4—5	Faserstruktur teilweis. erhält.	
X Nitrierpapier	Cetyl	16:4:1	70—80°	4	sehr starke Quellung	2.29

Ramie, Nitrierpapier und Hydro-cellulose zeigten in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit keine wesentlichen Unterschiede. Nicht möglich war die Veresterung der Cellulose mit *p*-Nitrobenzyl-oxalsäure-chlorid: beim Erhitzen in Gegenwart von Pyridin zersetzte sich letzteres.

Bemerkenswert ist die besonders leichte Bildung von Cellulose-oxalsäure-isoamylester; schon bei Zimmer-Temperatur kann man das Einsetzen der Veresterung beobachten. Der Cellulose-oxalsäure-isoamylester ist gleichzeitig derjenige Ester, der die vielseitigsten Löslichkeits-Eigenschaften zeigt.

Aufarbeitung der Reaktionsgemische.

Die entstandenen Cellulose-oxalsäure-ester wurden durch Alkohol, bei starker Quellbarkeit in Alkohol auch durch Äthyläther, gefällt und durch Extraktion im Soxhlet-Apparat weiter gereinigt. Schwierigkeiten bereitete die Reinigung des Cellulose-oxalsäure-isoamylesters wegen der guten Löslichkeit bzw. Quellung dieses Esters in der Mehrzahl der Lösungsmittel. Wurde wie beschrieben verfahren, so wurde der Ester in größeren, zähen Brocken erhalten, die in ihrem Inneren nicht zu entfernende Verunreinigungen enthielten. Zum Ziel führte aber die dem Engl. Pat. Nr. 265491 (1926) entlehnte Arbeitsweise: Das zähe Reaktionsgemisch wurde mit einem

großen Überschuß von Chlornatrium verrieben (auf 1 g Cellulose ca. 100 g Salz) und in Petroläther eingetragen. Nach 12-stdg. Stehen wurde abgesaugt, abgepreßt und erneut in Petroläther eingetragen. Nach 3-maliger Wiederholung wurde dieselbe Extraktion auch mit kaltem Methanol mehrmals ausgeführt, bis der Geruch von Nitro-benzol und Pyridin gänzlich verschwunden war. Schließlich wurde durch Wasser das Chlornatrium ausgewaschen. In getrocknetem Zustand war das Produkt nunmehr feinkörnig und porös.

Die bei der Darstellung der verschiedenen Ester erzielten Ausbeuten entsprachen stets zwischen 94% und 100% der Theorie.

Veresterung unter Erhaltung der Faserstruktur.

Für die röntgenographische Untersuchung der Produkte erschien es wünschenswert, über Präparate zu verfügen, die unter guter Erhaltung der Faserstruktur verestert worden waren. Zu diesem Zweck wurden auf kleine Glasbügel gespannte Ramiefasern in verschiedene Veresterungs-Gemische gebracht. Ein einwandfreies Resultat ergab lediglich die Veresterung mit Oxalsäure-äthylester-chlorid, da hier die Anlagerungs-Verbindung Pyridin-Esterchlorid in Nitro-benzol löslich, der entstehende Cellulose-ester aber ganz unlöslich ist. Die Fasern reagierten völlig durch und waren gegenüber nativer Ramie erheblich verdickt. Bei Versuchen mit einer Reihe anderer Ester trat entweder infolge zu starker Quellung teilweise Zerstörung der gespannten Fasern ein oder, bei Anwendung eines andern Verdünnungsmittels, z. B. Benzol statt Nitro-benzol im Reaktionsgemisch, wurde kein vollständiges Durchreagieren erzielt.

Analyse.

Neben der Feststellung des Veresterungsgrades war es Aufgabe der Analyse, die dargelegte Auffassung von der Konstitution der Cellulose-oxalsäure-ester sicherzustellen und nachzuweisen, daß Ester der Cellulose und nicht von Abbauprodukten derselben vorliegen.

Beim Cellulose-oxalsäure-äthylester und -allylester wurde das Alkohol-Radikal zur im Cellulose-ester gebundenen Oxalsäure im molaren Verhältnis 1:1 stehend gefunden, wie es die Konstitution gemischter Cellulose-oxalsäure-alkylester erfordert. Bei den übrigen Estern wurde deshalb auf eine gesonderte Bestimmung des Alkohol-Restes verzichtet und lediglich Oxalsäure-Gehalt und Menge der regenerierten Cellulose ermittelt. Nach Umrechnung der gefundenen Oxalsäure auf den Rest $\text{CO.COOC}_n\text{H}_m$ ergab sich stets eine befriedigende Ergänzung mit der gefundenen Cellulose zu 100%.

Die regenerierte Cellulose erwies sich röntgenographisch als Hydrat-cellulose. Ihre geringen Kupferzahlen und ihre niedrige Alkalilöslichkeit sprechen für die Berechtigung der Auffassung der beschriebenen Ester als Derivate der Cellulose.

Die Verseifung der Ester erfolgte mit $n/2$ -alkoholisch-wässriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 24 Stdn. wurde mit einem Überschuß von $n/2$ -Schwefelsäure versetzt, die Cellulose abfiltriert und das Filtrat zurücktitriert. In einigen Fällen wurde die Oxalsäure auch gravimetrisch bestimmt und der so ermittelte Wert in befriedigender Übereinstimmung mit dem Titrationswert stehend gefunden.

Cellulose-oxalsäure-äthylester aus Hydro-cellulose: 0.7037 g, 0.7102 g verbrauchten 17.22 ccm, 17.46 ccm $n/5$ -NaOH und ergaben 0.2414 g, 0.2447 g CaO. Oxalsäure gefunden titrimetrisch 55.06 %, 55.31 %, gravimetrisch 55.27, 55.50 %.

Cellulose-oxalsäure-isoamylester aus Nitrierpapier: 0.5989 g verbrauchten 10.39 ccm $n/5$ -NaOH und ergaben 0.1453 g CaO. Oxalsäure gefunden titrimetrisch 39.03 %, gravimetrisch 38.83 %.

Äthoxylbestimmung nach Zeisel: 0.2683, 0.2809 g Äthyl-oxalsäure-ester aus Ramie ergaben 0.3982, 0.4167 g AgJ. Äthoxyl nach Zeisel gef. 28.51, 28.50 %; Äthoxyl aus dem Oxalsäure-Gehalt (56.28, 56.21 % Oxalsäure) berechnet 28.12 %.

Bestimmung des Allylalkohols nach Wijs: 0.2984, 0.3068 g Cellulose-oxalsäure-allylester aus Nitrierpapier verbrauchten 17.31, 17.65 ccm $n/5$ -Wijsche Lösung. Allylalkohol gef. 33.67, 33.43 %. Allylalkohol aus dem Oxalsäure-Gehalt (52.80, 52.98 % Oxalsäure) berechnet 34.11 %.

Tabelle 4.

Oxalsäure- und Cellulose-Gehalt der Cellulose-oxalsäure-ester.

Ester	gef. (COOH) ₂	CO.COOR-Rest daraus ber.	gef. Cellulose	Summe aus Ester- säure-Rest und Cellulose-Rest ¹⁸⁾
I ¹⁸⁾ Äthyl ..	55.25 %	62.00 %	37.85 %	99.24 %
II Äthyl.....	57.97 %	65.05 %	35.62 %	100.03 %
III Äthyl.....	56.24 %	63.11 %	38.00 %	100.48 %
V Allyl	52.89 %	66.42 %	33.09 %	98.94 %
VI Isoamyl...	43.04 %	68.43 %	29.50 %	97.49 % ²⁰⁾
VII Cyclohexyl aus Hydro- cellulose ..	41.30 %	71.17 %	—	—
VIII Menthyl ..	32.89 %	77.18 %	21.44 %	98.23 %
IX Menthyl ..	29.13 %	68.36 %	30.96 %	98.94 %
X Cetyl	23.61 %	81.67 %	19.31 %	100.71 %

Kupfer-Bestimmung nach Schwalbe-Bertrand: Die aus 0.5570 g Äthyl-oxalsäure-ester aus Nitrierpapier durch Verseifung erhaltene Cellulose verbrauchte 0.90 ccm $n/10$ -KMnO₄-Lösung. Kupferzahl 1.03. — Aus 0.4028 g Isoamyl-oxalsäure-ester aus Nitrierpapier erhaltene Cellulose verbrauchte 0.25 ccm $n/10$ -KMnO₄-Lösung. Kupferzahl 0.39.

Alkali-Löslichkeit der regenerierten Cellulose.

Zur Anwendung kam 2-n. (8-proz.) Natronlauge bei Zimmer-Temperatur. Bemerkenswert ist, daß die Alkali-Löslichkeit der aus den während der Veresterungs-Reaktion in Lösung gehenden Estern regenerierten Cellulose größer gefunden wurde, als die der Cellulose aus den Estern, die Faserstruktur bewahrten.

¹⁸⁾ Die Zahlen korrespondieren mit denjenigen der Tabelle 2, in der die Darstellungs-Bedingungen für die Ester angegeben sind.

¹⁹⁾ Geringere Werte als 100 % sind vermutlich durch teilweises Inlösungsgehen der Cellulose bei der Verseifung verursacht.

²⁰⁾ Wie bereits erwähnt, bereitete die Reinigung des Isoamylesters größere Schwierigkeiten als diejenige der anderen Ester.

Regenerierte Cellulose aus Äthyl-oxalsäure-ester: alkalilöslich zu 2.5%, aus Allyl-oxalsäure-ester 5.1%, aus Isoamyl-oxalsäure-ester 25%.

Verhalten der Cellulose-oxalsäure-ester.

Die Abtrennung geringer Mengen unlöslicher Anteile aus den Estern geschah durch Zentrifugieren 2-proz. Lösungen der Ester in entsprechenden Lösungsmitteln und Fällen der überstehenden klaren Lösungen durch einen Überschuß an Fällungsmittel. Filtrieren der Lösungen war nicht möglich.

Je nach den angewendeten Fällungs- und Trocknungs-Bedingungen wurden die Ester in Form mehr oder minder grobstückiger Massen erhalten. Eine härtere Beschaffenheit besaßen Äthyl- und Allylester, Isoamyl- und Cyclohexylester waren bedeutend weicher, nahezu plastisch war der Cetyl-ester. Im gequollenen Zustande gaben die Cellulose-oxalsäure-ester das festgehaltene Lösungsmittel nur sehr langsam ab. Charakteristisch verhielten sich Menthyl- und Cetylester gerade in diesem, noch geringe Mengen Lösungsmittel enthaltenden Zustande: sie stellten zähe, sehr stark fadenziehende Massen dar.

Erweichungspunkte.

Entsprechend der Beschaffenheit der Cellulose-oxalsäure-ester bei gewöhnlicher Temperatur war ihr Verhalten beim Erhitzen: mit zunehmender Größe des Alkohol-Restes wird ein Sinken der Erweichungs-Temperaturen beobachtet. Im allgemeinen vollzog sich die Umwandlung in eine sehr zähe Schmelze allerdings innerhalb eines beträchtlichen Temperatur-Intervalles. Nachfolgend sind deshalb die Sinterungspunkte, gekennzeichnet durch das Durchsichtigwerden der Substanz, angegeben:

Äthyl-oxalsäure-ester aus Hydro-cellulose sinteret bei 241—242°²¹⁾, zersetzt sich bei 260—270° unter Bräunung, Isoamyl-oxalsäure-ester aus Nitrierpapier sinteret bei 195—200°, zersetzt sich bei 230—250°. Cyclohexyl-oxalsäure-ester aus Hydro-cellulose sinteret bei 170—175°. Cetyl-oxalsäure-ester aus Nitrierpapier erweicht bei 100° weitgehend, zersetzt sich bei 180° teilweise.

Dichten.

Obwohl in den Cellulose-oxalsäure-estern keine einheitlichen chemischen Verbindungen vorliegen, erschien es doch von Interesse, die durch den Eintritt verschieden großer Alkohol-Reste in das Cellulose-Molekül bedingten Dichte-Änderungen kennen zu lernen.

Die Dichte-Bestimmung erfolgte nach der Schwebemethode. Die Be-netzung der fein gepulverten Substanzen — da sich die Cellulose-oxalsäure-ester der höheren Alkohole nicht pulvern ließen, mußten sie mittels des Mikrotoms in genügend feine Partikel zerschnitten werden — mit der als Schwebeflüssigkeit dienenden konz. Chlorcalcium-Lösung wurde im Vakuum vorgenommen, um den durch Luft-Einschluß bedingten Fehler zu vermeiden. Zur Beschleunigung des Sedimentierens bzw. Aufschwimmens der Teilchen wurden die annähernd richtig eingestellten Suspensionen kurze Zeit zentrifugiert. Die Fehlergrenze bei der Dichte-Bestimmung beträgt $\pm 1\%$.

²¹⁾ Ziemlich scharfe Sinterungs-Temperatur; zum Vergleich sei angeführt, daß bei einem technischen Cellit-Präparat Sintern bei 253° beobachtet wurde.

Tabelle 5.
Dichten der Cellulose-oxalsäure-ester.

	Ester	gef.	ber.
Äthyl-oxalsäure-ester		1.34	1.37
Isoamyl-oxalsäure-ester		1.18	1.21
Cyclohexyl-oxalsäure-ester		1.25	1.30
Menthyl-oxalsäure-ester		1.12	1.15
Cetyl-oxalsäure-ester		1.04	1.04

In Tabelle 5 sind den gefundenen Dichten die berechneten gegenübergestellt, die nach dem Vorgange von Mosenthal²²⁾ bei den Cellulose-nitraten aus dem Molekularvolumen berechnet werden können, indem man dieses aus den Molvolumen der den Cellulose-ester bildenden Radikale zusammensetzt. In vorliegendem Falle wurden die Molvolumen des Cellulose-Restes, der Dicarbonylgruppe und der Alkohol-Reste²³⁾ unter Berücksichtigung des jeweiligen Veresterungsgrades addiert.

Die gefundenen Dichten liegen etwas unter den berechneten, was vielleicht auf eine geringe Quellung der Ester in der als Schwebeflüssigkeit benützten Chlorcalcium-Lösung hinweist. Im allgemeinen ist aber die Übereinstimmung befriedigend.

Durch den Eintritt so großer Radikale wie des Cetyl-Restes in das Cellulose-Molekül wird eine sehr beträchtliche Dichte-Änderung verursacht (Hydrat-cellulose: $d = 1.52$). Die Gitter-Aufweitung entspricht dem Raumbedarf der eintretenden Gruppen.

Löslichkeit.

In Tabelle 6 werden die Löslichkeiten aus Nitrierpapier dargestellter Cellulose-oxalsäure-ester wiedergegeben. Da sich die Produkte im Veresterungsgrad nur wenig unterscheiden, lassen sich aus dieser Zusammensetzung Beziehungen zwischen Lösungsvermögen und Natur der an den Cellulose-oxalsäure-Rest angehängten Gruppen entnehmen.

Tabelle 6.
Löslichkeit der Cellulose-oxalsäure-ester.

Lösungs- mittel	Oxalsäure- allylester	Oxalsäure- isoamylester	Oxalsäure- cyclohexylester	Oxalsäure- menthylester	Oxalsäure- cetyl ester
Petroläther	unlös.	unlös.	unlös.	teilweise lös.	quellbar
Äthyläther	unlös.	in der Hitze quellbar	unlös.	teilweise lös.	quellbar
Benzol	quellbar	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	gut lös.
Chloroform	wenig lös.	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	gut lös.
Amylacetat	unlös.	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	gut lös.
Nitro-benzol	teilweise lös.	gut lös.	gut lös.	wenig lös.	quellbar
Pyridin	gut lös.	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	gut lös.
Methylen- chlorid...	gut lös.	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	gut lös.
Aceton	gut lös.	gut lös.	gut lös.	unlös.	quellbar
Phenol	gut lös.	gut lös.	gut lös.	teilweise lös.	quellbar
Eisessig ...	in der Hitze gut lös.	gut lös.	in der Hitze gut lös.	teilweise lös.	unlös.

²²⁾ Ztschr. angew. Chem. 20, 1973 [1907].

²³⁾ Das Molvolumen der Alkohole wurde den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, dasjenige der Dicarbonylgruppe ergab sich zu 30.3 aus den von Wiens, A. 253, 295 [1897], für eine Reihe von Oxalsäure-estern angegebenen Dichten. Das Cellulose-Molvolumen wurde unter Zugrundelegung der Dichte der Hydrat-cellulose ($d = 1.52$) berechnet.

Wenn man davon absieht, daß die verschiedenen Alkohol-Radikale teilweise verschiedenen Konstitutionsgruppen angehören, läßt sich die Regel aufstellen, daß die Ester mit kleinem Alkohol-Radikal aceton-ähnliche, die mit großem Alkohol-Radikal chloroform-(petroläther)-ähnliche Lösungsmittel bevorzugen. Die eine Mittelstellung einnehmenden, vom Isoamylalkohol und Cyclohexanol sich ableitenden Cellulose-ester sind am vielseitigsten löslich.

Ein abweichendes Verhalten zeigt der nicht mit aufgeführte Cellulose-oxalsäure-äthylester. Dieser unter weitgehender Erhaltung der Faserstruktur gewonnene Ester ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

Die Viscosität der Ester-Lösungen ist sehr beträchtlich, z. B. zeigen 1-proz. Aceton-Lösungen von Cellulose-oxalsäure-isoamylester gegenüber gleichkonzentrierten Cellit-Lösungen im Ostwald-Viscosimeter eine mehrfach so hohe Durchflußzeit. Im wesentlichen scheint dies bedingt durch die stärkere Solvatation der Oxalsäure-ester, verursacht durch die in ihnen enthaltene Dicarbonylgruppe.

Deutlicher als in der Löslichkeit der Cellulose-oxalsäure-ester in einheitlichen Lösungsmitteln zeigt sich die bereits genannte Highfieldsche Regel²⁴⁾ bei der Anwendung von Lösungsmittel-Gemischen bestätigt. So gibt es eine ganze Reihe von Lösungsmittel-Paaren, aus einem Lösungsmittel mit höherer und einem mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante — und dementsprechend als polar und unpolär unterschieden — bestehend, die für gewisse Cellulose-oxalsäure-ester Lösungsmittel darstellen, während die Komponenten Nichtlöser sind. Es seien genannt: Äther-Alkohol für Cellulose-oxalsäure-isoamylester, Nitro-benzol-Äther für Cellulose-oxalsäure-cetyl-ester, Alkohol-Chloroform für Cellulose-oxalsäure-allylester, Aceton-Petroläther für Cellulose-oxalsäure-menthylester.

Das Dispergierungsvermögen solcher Lösungsmittel-Gemische ist von ihrer prozentualen Zusammensetzung abhängig, und zwar läßt die Highfieldsche Anschauung für die Reihe der Cellulose-oxalsäure-ester mit wachsendem Alkohol-Radikal eine Verschiebung der für die Dispersion optimalen Zusammensetzung in Richtung einer Zunahme an unpolarem Bestandteil voraussehen. Zur Ermittlung der am besten lösenden Zusammensetzung eines Lösungsmittel-Gemisches hat Highfield für Nitro-cellulose-Sole die Abhängigkeit des Viscositäts-Verlaufes von dem prozentualen Anteil des einen Lösungsmittels untersucht²⁵⁾. Hierbei zeigt der Viscositäts-Verlauf ein Minimum. Das Lösungsmittel-Gemisch dieses Punktes kann unter gewissen Vorbehalten als das für die Substanz beste Lösungsmittel gelten.

In analoger Weise wurde an Lösungen von einigen Cellulose-oxalsäure-estern in einem Aceton-Petroläther-Gemisch die Lage des Viscositäts-Minimums in Abhängigkeit von dem Petroläther-Anteil untersucht. Es wurden jeweils 100 mg Ester in 10 ccm Lösungsmittel gelöst. Um den durch verschiedene Viscosität der Lösungsmittel-Bestandteile bedingten Fehler auszuschalten, wurde ein durch Mischung verschiedener Fraktionen dem Aceton isoviscos gemachter Petroläther verwandt. Ein

²⁴⁾ I. c.

²⁵⁾ An Lösungen von Acetyl-cellulose in Lösungsmittel-Gemischen wurden derartige Untersuchungen ausgeführt von Barr und Bircumshaw, Kolloid-Ztschr. 28, 223 [1921], v. Fischer, Kolloid-Ztschr. 29, 260 [1921], und E. W. Mardles, Kolloid-Ztschr. 49, 11 [1929].

mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Minimum der relativen Viscosität wurde bei folgenden Petroläther-Anteilen aufgefunden:

Tabelle 7.

Viscositäts-Minimum und Löslichkeits-Bereich von Cellulose-oxalsäure-estern in Aceton-Petroläther.

Ester	Viscositäts-Minimum % Petroläther im Aceton-	Löslichkeits-Bereich Petroläther-Gemisch
Cellulose-oxalsäure-allylester	10 %	0—25 %
Cellulose-oxalsäure-isoamylester	12.5 %	0—60 %
Cellulose-oxalsäure-mentylester	60 %	40—90 %
Cellulose-oxalsäure-cetylester	70 %	55—95 %

Es zeigt sich also mit der Zunahme der Größe des Alkohol-Restes im Cellulose-ester auch ein Anwachsen des zur Erzeugung des am besten lösenden Gemisches notwendigen Petroläther-Anteils. Da ferner nicht alle Lösungsmittel-Kombinationen auf einen bestimmten Cellulose-ester lösend wirken, lassen sich Löslichkeits-Bereiche ermitteln, deren Lage eine analoge Gesetzmäßigkeit wie die Viscositäts-Minima zum Ausdruck bringt.

Selbstverständlich war an der Grenze der Löslichkeits-Bereiche kein scharfer Übergang von Löslichkeit zu Unlöslichkeit zu beobachten. In Flüssigkeits-Gemischen nächst dem Löslichkeits-Bereich zeigen die Ester starke Quellung, die kontinuierlich in vollständige Lösung übergeht.

Der Cellulose-oxalsäure-isoamylester steht bezüglich der Größe des Löslichkeits-Bereiches an erster Stelle; dem entspricht die vielseitige Löslichkeit dieses Esters in stark und schwach polaren Lösungsmitteln (vergl. Tabelle 6).

Bezüglich der bei der Darstellung und Reinigung der Cellulose-oxalsäure-ester notwendigen Fällung der Ester aus ihren Lösungen ergibt sich aus Vorstehendem die Regel, daß es zweckmäßig ist, die Ester mit kleinem Alkohol-Radikal durch den nicht polaren Äthyläther und entsprechend die weniger polaren Ester durch den stärker polaren Alkohol zu fällen. Andernfalls erhält man stark gequollene Produkte, die durch die beim Trocknen eintretende Verhornung sich nur sehr langsam wieder lösen.

Eigenschaften der Filme: Mit Ausnahme der aus Hydro-cellulose als Ausgangsmaterial hergestellten Produkte lieferten die Lösungen sämtlicher Cellulose-oxalsäure-ester beim Eindunsten feste und sehr dehbare Filme, die diese Eigenschaften auch bei längerem Lagern nicht einbüßten. Reißversuche mit Filmstreifen und Dehnungs-Diagramme ergaben, daß der größte Teil der Dehnung plastischer Art ist: z. B. bei Cellulose-oxalsäure-isoamylester-Filmen sind bei 56% Gesamtdehnung 90% plastisch. Mit zunehmender Größe des Alkohol-Radikals wird der elastische Anteil bei gleichzeitig wachsender Gesamtdehnung und abnehmender Festigkeit immer geringer. Die festgestellten Veränderungen und Diagramme sind den bei Nitro-cellulose-Campher-Filmen mit steigendem Campher-Gehalt beobachteten außerordentlich ähnlich.

Anfärbbarkeit: Aus Cellulose-oxalsäure-isoamylester gesponnene Kunstfäden (Lösungsmittel Äther-Aceton 8.5:1.5) ließen sich mit basischen

Farbstoffen gut färben. So zogen schwach essigsäure Lösungen von Chrysoidin, Bismarck-Braun, Krystallviolett und Safranin bei 80° sehr viel besser auf als auf Cellulose-acetat-Fäden.

Beständigkeit gegen Verseifung: Mit Ausnahme des Äthyl-oxalsäure-esters, der schwach verseift wird, sind die Cellulose-oxalsäure-ester gegen kochendes Wasser und selbst gegenüber heißen 1—5-proz. Essigsäure-Lösungen beständig; durch heiße Soda- und Seifen-Lösungen wird aber eine schnelle Verseifung verursacht. Zunehmende Größe des Alkohol-Restes wirkt hinsichtlich Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Agenzien und auch bezüglich Lager-Beständigkeit günstig. Diese letztere war bei den aus phosphor-freien Oxalester-chloriden im sauren Ester-Gemisch dargestellten Estern erheblich, nicht ganz so groß bei Anwendung des basischen Veresterungs-Gemisches.

Röntgenographische Untersuchungen (von W. Jancke).

Messung der Identitätsperiode in der Faserachse am Cellulose-oxalsäure-äthylester, der sich unter guter Erhaltung der Faserstruktur gewinnen ließ, ergab den Wert von 14.8 Å.-E.; dieser ist demnach von der an Cellulose und einer Reihe von Cellulose-Derivaten gemessenen Identitätsperiode von etwa 10.3 Å.-E. beträchtlich verschieden (vgl. das zwischen S. 1532 und 1533 eingefügte Röntgenogramm).

Nach Verseifung zeigten gedehnte Filme aus Cellulose-oxalsäure-isooamylester das Röntgen-Diagramm der mercerisierten Cellulose. Dagegen gab die durch Verseifung von Präparaten, die — im Gegensatz zum Isoamylester — während der Veresterung Faserstruktur bewahrt hatten, regenerierte Cellulose nur einen teilweisen Mercerisierungs-Effekt, ein Verhalten, das in Übereinstimmung steht mit Erfahrungen, wie sie an Nitro-cellulose und anderen Cellulose-Derivaten gewonnen wurden.

Wir möchten es nicht unterlassen, Hrn. Prof. R. O. Herzog für das uns bei Ausführung vorliegender Arbeit zuteil gewordene fördernde Interesse unseren Dank auszusprechen.

226. Friedrich L. Hahn: Ein neues Prinzip nephelometrischer Vergleichung.

(Eingegangen am 17. Februar 1930.)

Bei einer Untersuchung über Bariumsulfat-Fällungen sollte folgende Frage beantwortet werden: Die Fällungs-Äquivalenz sei das Volumen-Verhältnis einer Barium- und einer Sulfat-Lösung, in dem sie sich gerade so fällen, daß die überstehende Lösung äquimolar an Barium und an Sulfat ist. Ändert sich die Fällungs-Äquivalenz, und wie ändert sie sich mit veränderten Fällungs-Bedingungen?

Da eine solche Frage nur im Mittel zahlreicher Versuche eine einigermaßen sichere Antwort finden kann, waren außerordentlich viele gesättigte Bariumsulfat-Lösungen auf ihren Gehalt an Barium- und Sulfat-Ionen zu prüfen, und dies konnte zweckmäßig nur nephelometrisch geschehen. Eine einfache Überschlags-Rechnung zeigt, daß es in diesem Falle (und ähnlich