

Untersuchungen über die Celluloseester der höheren Fettsäuren. I. Mitteilung: Über die Esterbildung aus ursprünglicher Cellulose und über die Eigenschaften der erzielten Ester.

VON

G. Kita, T. Mazume, I. Sakrada
und T. Nakashima.

(Eingegangen am 7. September 1925.)

Vor einigen Jahren haben Grün und Wittka¹⁾ Mono- und Diester der Stearin- und Laurinsäure der Cellulose dargestellt, indem sie Verbandwatte bei Gegenwart von Pyridin mit Säurechlorid auf dem Wasserbad erwärmten. Sie konnten aber keine Triester bilden, und die erzielten Produkte waren nur in Fettsäuren und in den Glyceriden derselben löslich, aber nicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Karrer, Peyer und Zega²⁾ haben Tripalmitat aus der aus Kupferammoniaklösung regenerierten Cellulose und Säurechlorid bei Gegenwart von Chinolin dargestellt.

Nach Gault und Ehrmann³⁾ ist die Esterbildung aus der ursprünglichen Cellulose schwer erzielbar. Aus Hydrocellulose haben sie die Celluloseester der höheren Fettsäuren dargestellt und nach der Behandlung in Autoclaven eine in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff lösliche plastische Masse erzielt. Nach ihr ist das Produkt wahrscheinlich ein Gemisch von Di- und Triester.

Die Verfasser haben sich auch mit dieser Frage beschäftigt und gefunden, dass aus der ursprünglichen Cellulose eine lösliche Ester und vielleicht auch Triester gebildet werden können.

1) Z. angew. Chem. 1921, **34**, 145.

2) Helv. chim. Acta. 1922, **5**, 853.

3) Bull. soc. chim. 1923, **33**, 1235.

A. VERFAHREN MIT SÄUREANHYDRID.

Cellulose: Baumwollpapier, wie es für die Celluloidfabrikation Verwendung findet, wurde zerschnitten und bei 105° C mehr als 2 Stunden getrocknet.

Säureanhydrid: Aus Stearin- bzw. Palmitinsäure (Kahlbaum) wurden Säureanhydride nach Holde¹⁾ herstellt. Beim Umkrystallisieren der Anhydride fand hier Äther anstatt Alkohol Verwendung, um den Einwand der Möglichkeit der Esterbildung auszuschalten.:

Tabelle I.

	Neutralisationswert.		Schmelzpkt.	Molekulargewicht	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
Palmitinsäure	218.3	—	63°	267	256
Stearinsäure	197.5	—	70°	—	—
Palmitinsäureanhydrid . .	229.7	227.2	—	470	494
Stearinsäureanhydrid . .	205.6	204.0	72°	542	550

Die Molekulargewichte wurden nach Kampfermethode von K. Rast²⁾ bestimmt. Die Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Benzollösung ist ungeeignet, weil hier Association der Fettsäure vorkommen kann.

Veresterung: Die beiden Rohmaterialien wurden im Kolben mit Chloroform in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad unter Rückflusskondensator mehrere Stunden erhitzt. Die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit wurde durch Anbringung eines $CaCl_2$ -Rohres vermieden. Das erzielte Produkt wurde mit Alkohol ausgewaschen, weiter in Soxhletschem Extraktionsapparat gründlich ausgezogen und der Rückstand in Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analyse: Probe wurde mit 0.5 n alkoholischer Kalilauge lange Zeit, mehr als 2 Stunden, verseift und filtriert. Das Filtrat wurde nach

1) Ber. 1924, 57, 103.

2) Ber. 1922, 55, 1501.

dem Eindampfen wieder in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Fettsäure mit Äther ausgezogen, um sie zu bestimmen. Einige Beispiele sind in Tabelle II. angegeben.

Tabelle II.

I.	Cellulose (g)	0.5
	Stearinsäureanhydrid (g)	3.6
	Pyridin (ccm)	2.0
	Dauer des Erhitzens in Stunden	6.0
	Ausbeute (g)	0.6
	Fettsäuregehalt in Proz.	9.3
II.	Cellulose (g)	0.5
	Palmitinsäureanhydrid (g)	4
	Pyridin (ccm)	4.0
	Dauer des Erhitzens in Stunden	8
	Ausbeute (g)	0.6
	Fettsäuregehalt in Proz.	5

Diese Versuche wurden mit der ursprünglichen Cellulose angestellt. Man kann mit Hydrocellulose und unter anderen Bedingungen viel stärkere Verbindung der Fettsäure beabsichtigen. Aber es ist überhaupt mittels dieses Verfahrens ein Ester mit höherem Säuregehalt schwer darzustellen. Verfasser haben deshalb dieses Verfahren verlassen und nach dem weiteren schon erprobten Verfahren gearbeitet.

B. VERFAHREN MIT SÄURECHLORID.

Cellulose: Als Cellulose wurde wie früher Baumwollpapier verwendet sowie die daraus nach Girard hergestellte Hydrocellulose.

Säurechlorid: Das Säurechlorid der Palmitinsäure (Kahlbaum) wurde auf übliche Weise mit PCl_5 hergestellt und nach dem Verjagen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) bei $100^\circ C$ unter $150-200^{mm}$ verwendet. Seine Verseifungszahl betrug so 415 (theoretisch 409.5).

Veresterung: Die Esterifikation erfolgte ausgeführt, wie unter A erörtert. Nach der Reaktion wurde das Pyridin mit Alkohol ausgewaschen und weiter in Soxhletschem Apparat mit Benzol, Äther bezw. Alkohol, Fettsäure und Pyridin ausgezogen. Bei der Manipulation wurde gefunden, dass hierbei Benzol- bezw. ätherlösliche Celluloseester gebildet waren.

Tabelle III enthält die Angaben über Ausbeute, Menge der gefundenen Fettsäure und Neutralisationswerte der Fettsäure aus unlöslichen Ester, während Tabelle IV diejenigen der Fettsäuren aus löslichen Ester zeigt.

Analyse: Bei der Analyse des Esters gelingt die frühere Versuchungsmethode für Monopalmitat wohl, aber für Di- bzw. Tripalmitat ist sie so ungenügend, dass sie gut übereinstimmendes Resultat schwer erzielbar ist. Es wurde jedoch gefunden, dass Zusatz von Benzol zur alkoholischen Lauge die Verseifung begünstigt.

Die Methode der Zersetzung der Ester mittels eines Gemisches von konzentrierten Schwefelsäure, Salzsäure und Wasser nach Grün und Wittka¹⁾ bringt ebenfalls Verluste und ergibt kein gutes Resultat.

Tabelle III.

A. Cellulose: Ursprüngliches, nicht behandeltes Baumwollpapier.

Nr. des Versuchs	3	4	5	9	6	11
Cellulose (g)	2	1	1	1	1	0,5
Säurechlorid (g)	5	5	5	5	10	10
Säurechlorid/Cellulose	2,5	5	5	5	10	20
Pyridin (ccm)	15	15	30	30	30	30
Dauer des Erhitzens in Stunden ²⁾ . .	6,5	6,5	18	10	18	17
Extraktionslösungsmittel	Benzol	Benzol	Benzol	Alkohol	Äther	Alkohol
Ausbeute (g)	3,8	3,0	—	4,0	3,2	3,3
Fettsäuregehalt in Proz.	59,6	74,3	72,0	79,3	84,5	86,0
Neutralisationswert	213,0	214,0	213,4	209,3	204,0	170

1) Loc. cit.

2) Die Zahl gibt nur die Dauer des Erhitzens tagsüber an, wohingegen die Einwirkung in der Nacht nicht berücksichtigt ist.

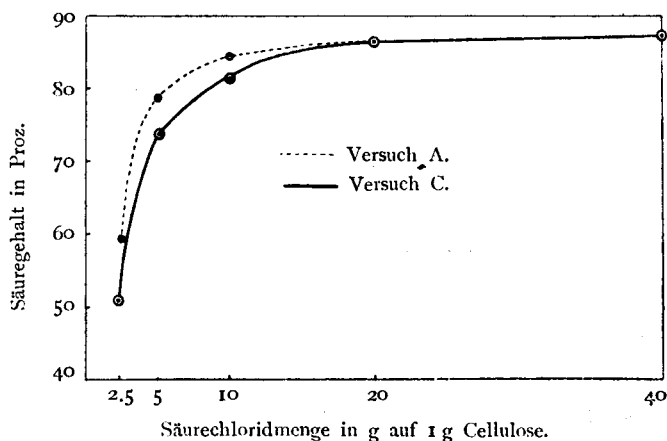
B. Cellulose: Hydrocellulose.

Lösungsmittel: Pyridin.			
Nr. des Versuchs	8	7	10
Cellulose (g)	1	0.5	0.5
Säurechlorid (g)	5	5	10
Säurechlorid/Cellulose	5	10	20
Pyridin (ccm)	15	15	30
Dauer des Erhitzens in Stunden	10	18	19
Extraktionslösungsmittel	Alkohol	Äther	Alkohol
Ausbeute (g)	4.5	0.6	3.7
Fettsäuregehalt in Proz.	82.64	80.97	84.1
Neutralisationswert	208.6	214.0	146.1

C. Cellulose: Ursprüngliches, nicht behandeltes Baumwollpapier.

Lösungsmittel: Benzol bei Gegenwart von Pyridin.					
Nr. des Versuchs	16	17	15	12	14
Cellulose in (g)	2.003	1.0265	1.0081	0.5067	0.2594
Säurechlorid in (g)	5	5	10	10	10
Säurechlorid/Cellulose	2.5	5	10	20	40
Pyridin (ccm)	10	3	5	5	10
Benzol (ccm)	35	20	35	25	25
Dauer des Erhitzens in Stunden	7	14	12	11	16
Ausbeute in (g)	3.7280	3.4528	4.2622	2.7685	1.3406
Fettsäuregehalt in Proz.	50.78	74.04	81.21	86.74	87.22
Neutralisationswert	218.7	217.3	211.8	202.7	193.2
Regenerierte Cellulose in Proz.	—	24.49	21.35	15.28	17.04

Abb. 1.



Aus A und B ersieht man, dass die Arten der Cellulose auf den gefundenen Säuregehalt keinen besonderen Einfluss ausüben, obwohl die Eigenschaften der Ester sich von einander abweichen. C zeigt, dass man bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel Pyridin ersparen kann. Hierbei wird das Produkt auch weiss, während es bei Verwendung von Pyridin gelb bis braun gefärbt ist.

Die Ausbeute in Versuch 6 (A) und 7 (B) stellen die in Äther unlöslichen Estermenge dar, während die Mengen und Zusammensetzungen der ätherlöslichen Ester wie folgt sind. (Tabelle IV.)

Tabelle IV.

Nr. des Versuchs	Ausbeute (g)	Fettsäuregehalt in Proz.	Neutralisationswert
6 (A)	1.5	86.68	207.1
7 (B)	1.8	89.13	197.9

Theoretische Ausbeute und Zusammensetzung der drei Palmitate sind in Tabelle V. angegeben.

Tabelle V.

	Fettsäuregehalt in Proz.	Ausbeute von 1 g Baumwollpapier.
$C_6 H_9 O_4 C_{16} H_{31} O_2$	64.3	2.469
$C_6 H_8 O_3 (C_{17} H_{31} O_2)_2$	80.2	3.938
$C_6 H_9 O_2 (C_{16} H_{31} O_2)_3$	87.68	5.407

Aus der Ausbeute des Produktes und der abgespaltenen Fettsäuremenge kann man auf die Bildung des Tripalmitinsäureester schliessen. Hier sei bemerkt, dass die Neutralisationszahl der abgespaltenen Fettsäure manchmal niedrigere Werte als Palmitinsäure zeigt, besonders ist dies der Fall, wenn der Säuregehalt des Produktes dem Tripalmitat näher ist. (Vergl. 10, 11, 7 (B), 14.) Diese Erscheinung wird durch die Beimengung unverseifbarer Substanzen verursacht. Zur Ermittlung des Grundes sind weitere Versuche notwendig.

EIGENSCHAFTEN DER PRODUKTE.

Die Form des Monopalmitates ist scheinbar nicht verändert, nur ist es etwas gequollen. Di- und Tripalmitat sind zwar auch faserförmig, jedoch enorm gequollen und ihre ursprüngliche äussere Form ist verloren gegangen. Tripalmitat ist in Benzol bzw. Chloroform völlig löslich. In Äther löst sich das Produkt aus Hydrocellulose völlig, während dasjenige aus der ursprünglichen Cellulose nur teilweise darin löslich ist. Dipalmitat aus der Hydrocellulose ist in Benzol löslich, während das aus der ursprünglichen Cellulose sich nur teilweise darin löst. Monopalmitat ist in Benzol unlöslich, wird aber darin transparent.

Der aus Benzol- bzw. Ätherlösung hergestellte Film ist gegen Säure gut widerstandsfähig und auch gegen Alkalilauge ziemlich gut. So wird z. B. aus einer Probe mit 80 % gebundener Fettsäure nur 50 % Fettsäure nach 5 stündigem Kochen mit 0.5 n alkoholischer Kalilauge abgespalten.

Verhalten unter Wärmeeinflüssen: Nach der Kapillarmethode gibt

die Probe mit niedrigerem Schmelzpunkt einen deutlichen Punkt, während die höheren einen unklaren Schmelzpunkt gibt.

Tabelle VI.

Probe.	Erhitzte Temp.	Beobachtung.
Baumwollpapier.	180–210°	braun bis schwarz.
Versuch 3	220°	nicht geschmolzen, etwas gelb gefärbt.
„ 4	„	sintert, etwas braun gefärbt.
„ 6	180°–189°	geschmolzen transparent.
„ 6 (B)	154–157	„ „
„ 8	180–220	geschmolzen.
„ 13	220	ohne scheinbare Veränderung.
„ 14	„	sintern, etwas braun gefärbt.
„ 15	„	nicht geschmolzen.

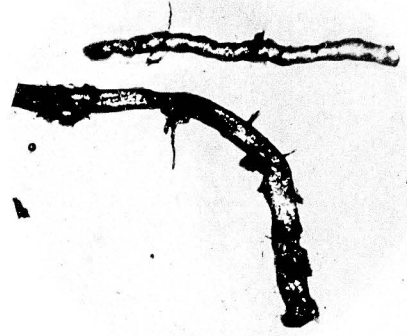
Aus diesen Resultaten ersieht man, dass die Löslichkeit und die Schmelzpunkte der Ester nicht nur vom Säuregehalt, sondern auch vom Grade der Depolymerisation der Cellulose abhängen. So zeigen z. B. im allgemeinen die Ester aus Hydrocellulose grosse Löslichkeit und niedrigeren Schmelzpunkt.

ZUSAMMENFASSUNG.

- 1) Bei Gegenwart von Pyridin werden aus Cellulose und höheren Säureanhydriden Ester gebildet. Deren Fettsäuregehalt ist jedoch niedrig.
- 2) Im Gegensatz zu Grün und Wittka lassen sich nach den beschriebenen Versuchen benzol- bzw. ätherlösliche Ester erzielen.
- 3) Nach Gault ist die Esterbildung aus der ursprünglichen Cellulose unmöglich, während unsere Versuche selbst unter gewöhnlichen Druck diese Möglichkeit ergeben.
- 4) Der Schmelzpunkt ist höher als der früher angenommene.
- 5) Der höchste der homologen Ester ist höchst wahrscheinlich Triester.



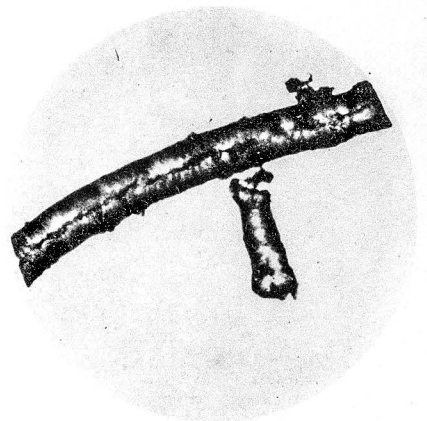
× 90
Ursprüngliche Cellulose.



× 90
Versuch 3.



× 90
Versuch 9.



× 90
Versuch 12.