

# Untersuchungen über die Celluloseester der höheren Fettsäure. II. Mitteilung: Ueber die Esterbildung aus Alkalicellulose und Fettsäurechlorid und über die Zusammensetzung der Alkalicellulose.

VON

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

(Eingegangen am 7. September 1925).

Ueber die Veresterung der Alkalicellulose mit Fettsäurechlorid ist noch nicht viel bekannt. Doch gibt es einige eingehende Versuche über die Bildung der dieser nahe stehenden Benzoessäureester aus Cellulose, Benzoessäurechlorid und Alkalilauge nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

Cross und Bevan<sup>1)</sup> haben mercerisierte Baumwolle mit Benzoylchlorid und einen Überschuss von Natronlauge behandelt und das in Lösung unlösliche Monobenzoat und lösliche Dibenzoat erhalten. Dementgegen konnten Hauser und Muschner<sup>2)</sup> bei der Benzoylierung von Hydrocellulose nicht über das Monobenzoat hinauskommen, obwohl auf ihr Misslingen schon von Briggs<sup>3)</sup> hingewiesen war. Nach ihm soll man, um hoch benzoylierte Ester zu erhalten, die Ordnung der Behandlung der Cellulose in Rücksicht nehmen, d.h. man soll die zuerst in Alkalilauge tauchen und dann mit Benzoylchlorid behandeln, anstatt der Behandlung zuerst mit Benzoylchlorid und darauf mit Natronlauge, wie Hauser und Muschner<sup>4)</sup> verfahren.

Nach Vieweg<sup>5)</sup> werden bei der Veresterung der Alkalicellulose mit

---

1) Ber. 1901, **34**, 1514.

2) Z. ang. Ch. 1913, **26**, 137.

3) Z. ang. Ch. 1913, **26**, 255.

4) Loc. cit.

5) Ber. 1907, **40**, 3876.

Benzoylchlorid die verdoppelten Mol. der Benzoesäure gegen die gebundenen Alkalimole aufgenommen. Nur bei Alkalilauge von mehr als 16% ist die Bestimmung schwer, weil das Reaktionsprodukt zu zähig ist.

Ost und Klein<sup>1)</sup> haben ein dem Dibenzoat nahe stehendes Produkt erhalten, aber sie konnten den der Viegwagschen Kurve für Alkaliaufnahme entsprechenden Knickpunkt in dem Benzoesäuregehalt bei der Veresterung mit verschiedenen konzentrierter Alkalilauge nicht ausfindig machen.

Verfasser haben die Veresterung der Alkalicellulose mit Fettsäurechlorid unternommen und die Einflüsse des Laugengehalts, der zur Veresterung genommenen Säurechloridmenge sowie der zur Alkalicelluloseherstellung verwendeten Alkalilaugekonzentration untersucht.

### EXPERIMENTELLER TEIL.

Rohmaterialien:

Stearinsäurechlorid: Aus käuflicher Stearinsäure (Schmelzpunkt 51–53° C, Neutralisationzahl 209) mit  $PCl_5$  auf übliche Weise dargestellt.

Palmitinsäurechlorid: Dasselbe Produkt wie bei I. Mitteilung aus Palmitinsäure (Kahlbaum).

Alkalicellulose: Baumwollpapier wurde in Ätznatronlauge (Merk) getaucht.

Benzol: Käuflich.

Veresterung: In den vorliegenden Versuchsreihen wurde die Veresterung, wenn es nicht besonders bemerkt ist, nach folgender Weise ausgeführt.

Auf Alkalicellulose im Meyerkolben wird Säurechloridlösung in Benzol zugesetzt, vermischt und verkorkt. Es wird die Mischung dann eine gewisse Zeitdauer in Zimmer oder in der Eiskammer aufbewahrt, um die Reaktion zum Ende führen zu lassen.

Das Reaktionsprodukt wird nach dem Abfiltrieren mit Wasser ausgewaschen und im Soxhlet mit Alkohol, Seife, Chlorid und Fettsäure ausgezogen, getrocknet, zuletzt bei 105° C.

---

2) Z. ang. Ch. 1913, 26, 437.

Analyse: Sie wurde wie bei der ersten Mitteilung ausgeführt. Die frei gemachte Fettsäure wurde abgewogen und durch Bestimmung der Neutralisationszahl derselben kontrolliert.

### VERSUCHSREIHE I.

Mit Alkalicellulose unter folgenden drei verschiedenen Bedingungen wurde der Einfluss der Menge von Säurechlorid untersucht.

1) Völlig getrocknete Alkalicellulose.

17 g Cellulose wurde in 25% ige Lauge 3 Stunden lang getaucht und beinahe bis zum doppelten Gewicht gepresst. Sie wurde im Vakuum und zuletzt im Dampfschrank gründlich getrocknet. In der Veresterung wurde je 1 g dieser Alkalicellulose genommen.

2) Alkalicellulose mit weniger überschüssiger Alkalilauge.

1 g Cellulose wurde in 22% ige Lauge 4 Stunden lang getaucht und bis zu 2.2 g gepresst.

3) Alkalicellulose mit vieler überschüssiger Alkalilauge.

1 g Cellulose wurde in 22% ige Lauge 40 minuten lang getaucht und schwach gepresst.

Säurechlorid wurde in 20 ccm Benzol gelöst. Beim Zumischen wurde es abgekühlt und 18 Stunden in der Eiskammer aufbewahrt.

In Versuch 2 wurde Säurechloridlösung auf die getrocknete Alkalicellulose nach dem Anfeuchten mit 3 ccm Wasser zugestzt. Die Resultate sind in Tabelle I angegeben.

**Tabelle I.**

Nr. des Versuchs	Art der Alkalicellulose	Säurechlorid in g.	Fettsäuregehalt in Proz.
1	1	1.8	0
2	1	1.8	0
3	1	10.0	0
4	2	1.8	34
5	2	6.0	37
6	3	1.8	3
7	3	6.0	37

Aus Obigen ergibt sich folgendes.

1) Die völlig getrocknete Alkalicellulose wirkt in Benzollösung nicht auf Säurechlorid ein. Das Gleiche ist der Fall, wenn Alkalicellulose einmal getrocknet war und ihr wieder vor der Behandlung mit Säurechlorid Wasser zugesetzt wird. (Vergl. Versuch 1,2 und 3.)

2) In dem Falle, wo das Fettsäurechlorid in genügender Menge vorhanden ist, hängt die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge von der Konzentration der Alkalilauge ab und wird nicht von der im Überschuss vorhandenen Alkalilauge beeinflusst. (Vergl. Versuch 5 und 7.)

3) Aber in dem Falle, dass die Menge des Fettsäurechlorides ungenügend ist, verbraucht das im Überschuss vorhandene Alkali Säurechlorid und als Folge davon wird die der Esterbildung verbrauchte Säurechloridmenge geringer. (Vergl. Versuch 6 und 8.)

4) Die in der Esterbildung verbrauchte Säuremenge wieder wird nicht von der Menge der Säurechlorides beeinflusst, sondern nur von der Konzentration der Alkalilauge. (Vergl. Versuch 4, 5 und 7.)

## VERSUCHSREIHE II.

Um den Einfluss der Konzentration der Alkalilauge näher zu studieren, wurden Alkalicellulose mit verschiedenen Alkalilauge (5-40 volumprozentige) hergestellt und mit Säurechlorid behandelt. Es wurde gefunden, dass es da einen engen Zusammenhang zwischen der gebundenen Fettsäuremenge und der Viewegschen Kurve<sup>1)</sup> für Alkaliaufnahme gibt.

### Versuch A.

In den Versuchen wurden 75 ccm Lauge von verschiedenen Konzentrationen auf 1 g Baumwollpapier verwendet und nach 18 stündigem Einlegen das überschussige Alkali abgepresst. Darauf wurden 5 g Stearinsäurechlorid gelöst in 20 ccm Benzol zugesetzt. Das Gemisch wurden zuerst 2 Stunden lang in der Eiskammer und später noch 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Resultate sind in Tabelle II. angegeben.

---

1) Loc. cit.

Tabelle II.

Nr. des Versuchs.	1	2	3	4	5	6	7	8
Konzentration der Lauge (Vol. %)	5	10	15	20	25	30	35	40
Abgepresste Alkalicellulose in g.	1.5	1.5	2.1	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
Analysen der Produkte.								
Probe genommen in g.	0.4579	0.5836	0.4004	0.4638	0.4610	0.3952	0.6516	0.6118
Fettsäuregehalt derselben in g.	6.0108	0.0302	0.0312	0.0964	0.1102	0.0933	0.2186	0.2090
Fettsäuregehalt in Ester in Proz.	2.36	5.17	7.79	20.84	23.91	23.61	33.55	34.16

Es sei bemerkt, dass da ein deutlicher Knickpunkt in der Aufnahme von Alkali zwischen 10 und 15% iger Lauge beobachtet wurde, obwohl diese Manipulation ganz einfach geschah.

In der aufgenommenen Fettsäuremenge findet man zwei konstante Werte bei 20 bzw. 35% iger Lauge, die der Viegwieschen Kurve entsprechen, obwohl es nicht genau ist. Man kann daher diese Tatsache als Unterstützung für den Beweis der Bildung von Alkalicellulose  $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  bzw.  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  betrachten. Aus diesem Resultat lässt sich das Molekularverhältnis der gebundenen Fettsäure mit Cellulose schwer schliessen, weil die verwendete Fettsäure unrein ist.

#### Versuch B.

Hier wurde Palmitinsäurechlorid (aus Palmitinsäure, Kahlbaum) verwendet und zwar eine geringere als die dem gesammten Alkali entsprechende Menge, nämlich 3 g Säurechlorid in 20 ccm Benzol genommen.

Das Säurechlorid wurden der Reaktionsmasse unter Abkühlung mit Eiswasser zugesetzt und einen Tag lang in der Eiskammer aufbewahrt. Übrigens alles genau wie beim Versuch A ausgeführt. Tabelle III gibt das Resultat dieses Versuchs.

Tabelle III.

Nr. des Versuchs.	1	2	3	4	5	6	7	8
Konzentration der Lauge (Vol. %)	5	10	15	20	25	30	35	40
Abgepresste Alkalicellulose in g.	1.5	1.5	2.2	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4
Analysen der Produkte.								
Probe genommen in g.	0.5289	0.4652	0.6380	0.6541	0.4988	0.4653	0.7378	0.6182
Fettsäuregehalt derselben in g.	0.0090	0.0110	0.0881	0.1586	0.1483	0.1750	0.2088	0.1910
Fettsäuregehalt in Ester in Proz.	1.70	2.40	13.86	24.23	29.74	37.60	28.30	30.89

Abb. I.

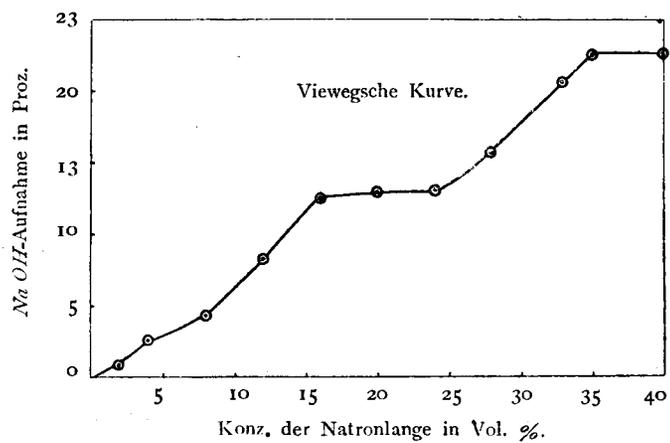
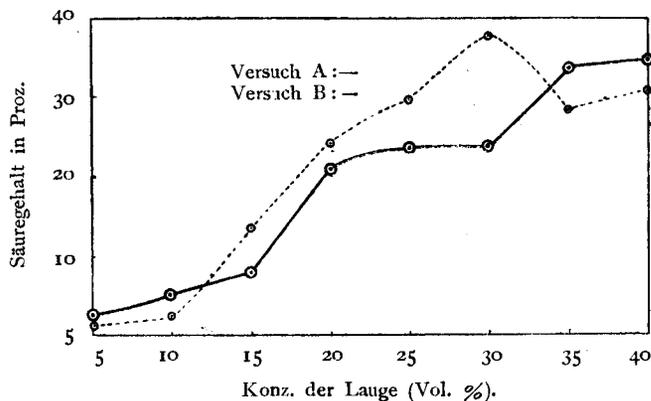


Abb. 2.



Die Säureaufnahme verhält sich nicht wie beim Versuch A. Ein Grund dieser Abweichung liegt wahrscheinlich in dem Mangel an Säurechlorid. Wir sind bereits weiter mit dieser Reaktion beschäftigt, so dass nähere Angaben gleich folgen. Aber es ist von Interesse, in Versuch 5, 7 und 8 die Verbindung von 1 Mol. Fettsäure mit 4 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  ausfindig zu machen.