

Celluloseester der Naphthensäuren.

VON

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

(Eingegangen am 15. April 1926)

Unseres Wissens sind die Celluloseester der Naphthensäuren noch unbekannt, obgleich ihre Ester mit einwertigen Alkoholen und Glycerin schon viel beschrieben sind. Ganz wie bei der Untersuchung über die Celluloseester der höheren Fettsäuren wurde in derselben Reihenfolge in ähnlicher Weise die Herstellung der Celluloseester der Naphthensäuren unternommen.

Dabei kamen folgende 3 Verfahren in Betracht:

- A. Verfahren der Erwärmung der Cellulose mit Naphthensäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin.
- B. Verfahren der Erwärmung der Cellulose mit Naphthensäurechlorid in Gegenwart von Pyridin mit Benzol als Verdünnungsmittel.
- C. Verfahren der Veresterung durch Einwirkung des Naphthensäurechlorides auf Alkalicellulose nach der Schotten-Baumannschen Reaktion.

I. ROHMATERIALIEN.

A. Naphthensäuren.

Die Naphthensäuren als Rohmaterial wurden aus rohen Naphthensäuren aus der Akita raffinerie der Nipponerdöl-Gesellschaft nach folgender Weise gereinigt:

Rohe Naphthensäuren, deren Säurezahl direkt 88.7 und nach der Entwässerung der Ätherlösung derselben mit calciniertem Kochsalz 96.5 betrug, wurde mit den gleichen Mengen Petroläther vom Siedepunkt 40–60° C

und mit kleinen Mengen Alkohol zusammen in einem Scheidetrichter gründlich ausgeschüttelt. Nach längerem Stehen schied sich die obere Petrolätherschicht der Naphthensäuren von der unteren Schicht mit deren Beimengungen, wie Wasser, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , Phenole usw. ab. Die untere Schicht wurde nochmals mit Petroläther ausgezogen, die beiden Petrolätherlösungen zusammengemischt, der Petroläther auf dem Wasserbad verdunstet, eine kleine Menge Kupferoxyd zugesetzt, um die Alkylsulfonsäure zu zersetzen, und im Vakuum (20–30 mm) abdestilliert. Dabei erhielt man zuerst den noch nicht verdunsteten Petroläther. Die später abdestillierten Teile wurden fraktioniert. Dieselbe Manipulation wurde bei den rohen Naphthensäuren wiederholt, wobei die entsprechenden Fraktionen vereinigt und nach Zusetzen einer kleinen Menge Alkohol mit Natronlauge verseift wurden. Hierbei schieden sich neutrale Öle oben ab, wenn sie in genügend grossen Mengen beigemischt waren. Sie wurden abgetrennt und die noch zurückgebliebenen Anteile mit Petroläther soweit ausgezogen, dass dieser keine Färbung mehr zeigte. Der in der Seifenlösung gelöste Petroläther und Alkohol wurde durch Erhitzung verdunstet, die Seifenlösung mit Salzsäure abgespaltet, die abgeschiedenen Naphthensäuren in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis sie gegen Lackmus neutral reagierte. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt man praktisch reine Naphthensäuren.

Behandelt wurden 4.5 kg roher Naphthensäuren, und davon wurden jedesmal 600–800 ccm abdestilliert. Die unter einem Drucke von 20–30 mm bis 100°C abdestillierte Fraktion war ein neutrales Öl, das keine Verwendung fand.

Der verwendete Destillierkolben war etwas nach Claisen geformt, indem auf dem Seitenrohr eine 15 cm hohe, mit Glaskugeln gefüllte Hempelsche Kolonne aufgesetzt war.

Hier möge als Beispiel die Fraktionierung von 600 ccm roher Naphthensäuren folgen:

Tabelle 1.

Destillationstemperatur	100°-170°	170°-205°	205°-220°	220°-250°	über 250°
Destillierte Menge (ccm)	70	122	152	165	126
Säurezahl derselben	60	.85	85	80	80

Bei 100° C wurden ungefähr 200 ccm abdestilliert. Die Mengen der Fraktion vor und nach der Reinigung und Säurezahl derselben sind unten angegeben :

Tabelle 2.

Nr. der Fraktion	1	2	3	4	5	6
Menge vor der Reinigung in g	235	320	115	180	296	264
Säurezahl derselben	70	150	153	160	167	120
Ausbeute nach der Reinigung in g	63	181	52	94	180	105
Säurezahl derselben	250	225	226	203	199	206

Die Säurezahl der niedrigen Fraktion war ursprünglich niedrig, was von der Beimengung des neutralen Oeles herrührte, indem sie nach der Reinigung anstieg und zwar auf einen höheren Wert als den der höheren Fraktion. Dies ist natürlich, weil das Molekulargewicht der Naphthensäuren der niedrigen Fraktion klein sein dürfte.

Die so gereinigten Naphthensäuren waren blassgelb bis gelb gefärbt und besaßen keinen eigentlichen unangenehmen Geruch. Obgleich keine der Fraktionen eine einheitliche Verbindung darstellte, enthielt doch keine Kohlenwasserstoff, so dass die aus den Estern dieser Verbindungen abgespaltete, wieder gewonnene Säure dieselbe Säurezahl wie die ursprüngliche zeigte.

B. Naphthensäureanhydride.

Soweit wir wissen, sind diese Anhydride in der Literatur noch nicht beschrieben. Wir haben sie ganz wie bei der Herstellung der

Fettsäureanhydride durch Erhitzung von Naphthensäuren mit Essigsäureanhydrid hergestellt.

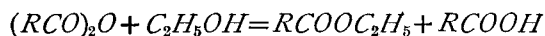
20 g Naphthensäuren I (S. Z. 250, mittleres Molekulargewicht 224) wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid (Merck) unter Rückflusskondensator 8 Stunden lang erhitzt. Durch Stehenlassen über Nacht wurde überschüssiges Essigsäureanhydrid und Essigsäure im Vakuum (20–30 mm) verdunstet, der Rückstand in 250 ccm Benzol gelöst, mit 200 ccm 5 %iger Sodalösung geschüttelt, um die freien Naphthensäuren zu verseifen, und einmal mit 20 %igem Alkohol, 4 mal mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurden 17 g Ausbeute erzielt, die zu 93 % der Theorie entsprechen.

Das Naphthensäureanhydrid ist im Unterschied von den ursprünglichen Naphthensäuren in Alkohol schwer löslich. Durch Erhitzen mit 95 %igem Alkohol löst es sich auf. Dabei entwickelt sich Fruchtaroma. Das rührt vielleicht von der Bildung von Äthylestern her. Im Äther ist das Anhydrid löslich. Bei der Titrierung der Alkohol- oder Ätherlösung mit 0.1 n. alkoholischer Kalilauge mit Phenolphthalein als Indikator ergibt sich kein deutlicher Endpunkt. Wir haben deshalb den Punkt, wo sich längere Zeit hindurch unverändert eine blassrote Färbung zeigt, als Ende angenommen.

Neutralisationszahl des Naphthensäureanhydrides.

	Probe in g	ccm 0.1 n NaOH	N. Z.
Gelöst in Alkohol	0.2370	5.4	127
Gelöst in Äther	0.5242	11.8	123

Die Neutralisationszahl des Naphthensäureanhydrides macht ungefähr die Hälfte der Säurezahl der Naphthensäuren aus. Hier dürfte, wie beim Fettsäureanhydrid, die folgende Reaktion stattfinden.



Die Verseifungszahl des Naphthensäureanhydrides ist, wie folgt:

Probe in g	ccm 0.1 n NaOH	V. Z.
0.5412	25.0	259.0

Diese Zahl stimmt gut mit der berechneten Zahl 260 des Anhydrides

aus den ursprünglichen Naphthensäuren von mittlerem Molekulargewicht 224 überein.

Die physikalischen Konstanten des Anhydrids wurden nicht bestimmt, weil es sich um ein Gemisch handelte und die Bestimmung der Mühe nicht gelohnt hätte.

C. Naphthensäurechloride.

In üblicher Weise wurde gereinigte Naphthensäure 2 (Säurezahl 225, mittleres Molekulargewicht 250) mit derselben Mole von PCl_5 auf dem Wasserbad erwärmt und das gebildete HCl und $POCl_3$ im Vakuum (20–30 mm) verdunstet. Die Verseifungszahl des Naphthensäurechlorides betrug dem theoretischen Wert von 418 gegenüber 389.

Im übrigen war alles wie bei den Versuchen der früheren Mitteilungen.

II. HERSTELLUNG.

A. Verfahren mit Säureanhydrid.

Die Veresterung wurde wie beim Fettsäureester ausgeführt. Baumwollpapier und Säureanhydrid wurden im Kolben in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Das erzielte Produkt wurde mit Alkohol ausgezogen und weiter über 8 Stunden im Soxhlet mit Alkohol ausgezogen, um Pyridin und andere Beimengungen zu beseitigen. Sodann wurde es im Dampfschrank und zuletzt im Luftthermostat bei 105° über 2 Stunden lang getrocknet und wie früher analysiert.

Das Ergebnis war, wie folgt:

Anhydrid	10 g
Pyridin	10 ccm
Papier	1 g
Dauer der Erwärmung	6 Stunden
Analyse.	
Probe	0.5484 g
Säuregehalt	0.0432 g
Säuregehalt in Proz.	7.88 %

Die Esterifikation nach diesem Verfahren war ebenso wenig fruchtbar wie die der Fettsäuren.

B. Verfahren mit Säurechlorid.

Veresterung wurde mit ursprünglicher Cellulose sowie Hydrocellulose nach Girard ausgeführt. Cellulose wurde in Pyridin getränkt und darauf Benzollösung des Naphthensäurechlorides zugesetzt und unter Luftkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol verdünnt und abgesaugt, im Soxhlet über 8 Stunden lang ausgezogen, im Dampfschrank und zuletzt im Luftthermostaten bei 105° getrocknet und dann die Ausbeute bestimmt.

Die Analyse der Produkte wurde wie sonst ausgeführt. Die höher veresterten Produkte, die äusserlich die Faserstruktur verloren hatten, waren vor der Verseifung mit 0.5 n. alkoholischer Lauge in Benzol gequollen. Nötigenfalls wurde die abgeschiedene Cellulosemenge sowie die Säurezahl der wiedergewonnenen Naphthensäuren bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 3 und durch Abbildung 1 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Erwärmungsdauer: 17 Stunden

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Cellulose in g	0.9642	0.9726	1.0544	1.0034	0.5604
Chlorid in g	2.5	5	10	20	20
Pyridin in ccm	2	3	5	10	10
Benzol in ccm	20	30	50	50	50
Ausbeute in g	1.422	2.405	3.527	4.467	2.493
Analyse:					
Probe in g	0.5224	0.4946	0.4974	0.5502	0.5258
Gebundene Säuremenge in g	0.1778	0.3052	0.3707	0.4552	0.4398
Gebundene Säuremenge in %	34.04	61.70	74.78	82.71	83.64
Regenerierte Cellulose	—	—	—	0.1088	0.1045
N. Z. der wiedergewonnenen Säuren	226	227	229	222	222

Die gebundene Säuremenge in Proz. und die Ausbeute der Mono-, Di- und Triester aus 1 g Cellulose sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

	Gebundene Säure in %	Ausbeute aus 1 g Cell.
Monoester	63.4	2.43
Diester	79.8	3.86
Triester	87.4	5.29

Durch Vergleichung von Tabelle 4 mit 3 lässt sich erkennen, dass das Produkt der Versuchsnummer 5 zwischen Di- und Triester liegt. Die Beträge der Naphthensäuren umgerechnet auf Mol. sind die folgenden:

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Gebundene Säure in Mol.	0.32	0.93	1.57	2.31	2.42

Danach und nach der Abbildung ist leicht verständlich, dass ein Produkt, das dem Triester entspricht, schwer erzielbar ist. Bei den Fettsäuren (Palmitinsäure) ist unter dergleichen Bedingungen schon Triester gebildet worden. Damit ist gezeigt, dass die Veresterung mit Naphthensäuren schwerer als die mit Fettsäuren erfolgt.

Unter denselben Bedingungen, nur dass anstatt 5 ccm 2 ccm Pyridin Verwendung fanden, wie im Versuch 3 in Tabelle 3, wurde folgendes Resultat erzielt:

Nr. des Vers.	Cell. in g	Chlorid in g	Pyridin in ccm	Benzol in ccm	Ausbeute in g
6	1.0038	10	2	50	2.0492

Analyse:

Probe in g	Geb. S. in g	Geb. S. in %	S. Z. derselben	Geb. S. in Mol.
0.5728	0.3040	53.08	230	0.67

Die Verbindung der Naphthensäuren ist hier von 1.37 Mol. auf 0.67 Mol. heruntergegangen. Danach ist zu schliessen, dass bei der Veresterung eine genügende Menge Pyridin vorhanden sein muss. Der Versuch mit Hydrocellulose ist unten angegeben:

Nr. des Vers.	Cell. in g	Chlorid in g	Pyridin in ccm	Benzol in ccm
7	1.1	10	5	30

Hier ist dem Falle mit ursprünglicher Cellulose gegenüber der äussere Zustand der Cellulose deutlich verändert, und das Produkt ist nach der Extraktion mit Alkohol im Soxhlet vollständig in Benzol löslich. Die Resultate der Analyse des benzolfrei getrockneten Produktes sind folgende :

Probe in g	Geb. S. in g	Geb. S. in %	N. Z. derselben	Geb. S. in Mol.
0.9412	0.9184	82.87	224	2.31

Danach ist Hydrocellulose leicht veresterbar und daraus ein in Benzol vollständig lösliches Produkt erzielbar.

Die in Benzol löslichen Mengen in den Produkten der Versuchsnummern 2-5 in Tabelle 3, die durch 8 stündiges Extrahieren mit Benzol im Soxhlet gewonnen worden, sind in Tabelle 5 und Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Nr. des Vers.	2	3	4	5
Probe in g.	1.4	2.6	2.6	2.0
Davon in Benzol löslich (g)	0.057	0.205	0.332	0.205
Davon in Benzol löslich (%)	4	8	12	10

Der in Benzol lösliche Teil hat folgende Zusammensetzung :

Probe in g	Geb. S. in g	Geb. S. in %	N. Z. derselben	Geb. S. in Mol.
0.3466	0.2772	79.97	221	2.0

Das Produkt entspricht genau dem Diester. Dieses Resultat bedarf aber unter Verwendung grösserer Mengen einer weiteren Nachprüfung.

C. Verfahren mit Alkalicellulose.

Alkalicellulose: Je 1 g Baumwollpapier wurde in je 25 ccm 5-45 vol. %iger Natronlauge über Nacht getränkt, dann gepresst, wie in der Tabelle 6 angegeben, in einen Kolben eingeschlossen und während 24 Stunden bei 10° gealtert.

Dieser so vorbereiteten Alkalicellulose wurde Naphthensäurechlorid in 20 ccm Benzol zugesetzt, alles gut gemischt und mit Gummistöpsel

verschlossen. Die Reaktion liess man bei 10–15° C über Nacht vor sich gehen. Dann wurde überschüssiges Benzol abgesaugt, einige Male mit warmem Wasser bezw. Alkohol gewaschen und zuletzt mit Alkohol im Soxhlet erschöpfend ausgezogen, um freie Naphthensäure und Seife zu entfernen. Bei jedem Versuche wurden 6 g Naphthensäurechlorid gewonnen, Versuch 9 ausgenommen, wo 8 g verwendet wurden.

Die Analyse wurde wie gewöhnlich ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 6 und Abbildung 2 angegeben.

Tabelle 6.

Nr. des Versuchs	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a
Konz. der Lauge in Vol. %	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Abgepresste Alkalicellulose in g	1.8	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	2.8	3.1	2.8
Ausbeute in g	1	1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4
Analyse:									
Probe in g	0.5248	0.5070	0.5912	0.5774	0.4510	0.4460	0.4532	0.4582	0.4616
Geb. S. in g	0.0108	0.0646	0.1302	0.1616	0.1354	0.1470	0.1302	0.1316	0.1406
Geb. S. in %	2.06	12.75	22.02	27.99	30.02	32.96	28.72	28.72	30.45

Diese Resultate zeigen, dass Alkalicellulose, die mit mehr als 20 vol. %iger konzentrierter Lauge hergestellt ist, unabhängig von der Konzentration der Lauge Ester mit demselben Säuregehalte ergibt. Der Säuregehalt beträgt im Mittel 29.8 % und stimmt praktisch genügend mit dem theoretischen Wert 30.8, der auf 1 Mol. Naphthensäure von mittlerem Molekulargewicht 281 gegen 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$ berechnet worden, überein.

Auch zeigt sich wieder, dass die Veresterung der Naphthensäure schwerer als die der Fettsäure ist und es verschieden von der Fettsäure entsprechend der Konzentration der Natronlauge keine stufenweise Veränderung des Säuregehaltes gibt. Man kann aber verstehen, wenn man die Abb. 2 und die Kurven der Aufnahme des Alkalis nach Vieweg¹ und Heuser² vergleicht, dass der Säuregehalt bis zu einem gewissen Grade von

1. Vieweg, Ber., 1907, **40**, 3882, Z. angew. Chem., 1924, **37** 1008

2. Heuser, Cell. Chem., 1925. **6**. 13, 19

der Aufnahme des Alkalis durch Cellulose beeinflusst wird.

III. EIGENSCHAFTEN DER CELLULOSEESTER DER NAPHTHENSÄUREN.

Die noch unter den Monoestern stehenden Ester zeigen dem ursprünglichen Papier gegenüber keine Veränderung, nur sind sie etwas gequollen. Die höheren sind auch faserförmig, aber enorm gequollen, und ihre äussere Form ist verloren gegangen. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dass die Dicke auf das 2–3 fache vergrössert ist.

Verhalten gegen Wärme: Eine Probe wurde in ein Kapillarrohr eingeschlossen und in üblicher Weise wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erhitzt. Die Resultate sind unten angegeben. Bei den Proben mit verhältnismässig niedrigem Schmelzpunkt lässt sich dieser deutlich bestimmen.

Tabelle 7.

Probe	Erhitzungstemp.	Beobachtung
Ursprüngliches Papier	180°–200°C	braun bis schwarz.
Nr. des Versuchs: 1	200°C	nicht geschmolzen, sondern braun verkohlt.
Nr. des Versuchs: 2	210°–215°C	braun gesinternt.
Nr. des Versuchs: 3	210°–215°C	geschmolzen, caramelfarbig.
Nr. des Versuchs: 4	196°–204°C	geschmolzen, caramelfarbig.
Nr. des Versuchs: 5	194°–198°C	geschmolzen, caramelfarbig.

Mit dem Fortschritte der Veresterung sinkt der Schmelzpunkt, und die einmal geschmolzene Probe ist caramelfarbig und transparent.

Löslichkeit: Der aus ursprünglicher Cellulose gebildete Ester ist überhaupt in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, während ein Teil davon in Benzol löslich ist. Die Löslichkeit hängt nicht nur von dem Gehalt an Naphthensäure, sondern auch von der Eigenschaft der Cellulose ab, indem sich Diester aus Hydrocellulose in Benzol völlig löst. Der in Benzol lösliche Ester ist auch in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther löslich. Der eigentlich unlösliche Ester wird nach dem Einschmelzen

in den oben genannten Lösungsmitteln löslich, ist aber in Alkohol, Petroläther bezw. Azeton unlöslich. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung des Esters verwendet werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine transparent hornartige Masse, die an der Glasfläche fest anklebt, zurück. Der Ester mit ziemlich hohem Naphthensäuregehalt ist in eigentlicher Naphthensäure und in höherer Fettsäure völlig löslich, und die erzielte Lösung lässt sich mit Benzol bezw. Chloroform ohne Fällung verdünnen.

Einige dieser Arten sind auch in Glyceriden und zwar in Ölen, z. B. Holzöl, löslich.

Zusammenfassung.

1. Durch Erwärmung von Cellulose mit Naphthensäurechlorid bezw. Anhydrid in Gegenwart von Pyridin wird Ester gebildet.
 2. Aus Alkalicellulose mit Naphthensäurechlorid bildet sich Ester.
 3. Mit 2–2.5 Mol. Naphthensäure gegen 1 Mol. $C_6 H_{10} O_5$ bildet sich ein Ester.
 4. Untersucht wurden die Eigenschaften des Celluloseesters, besonders sein Verhalten gegen Wärme und Lösungsmittel.
-

Abb. I.

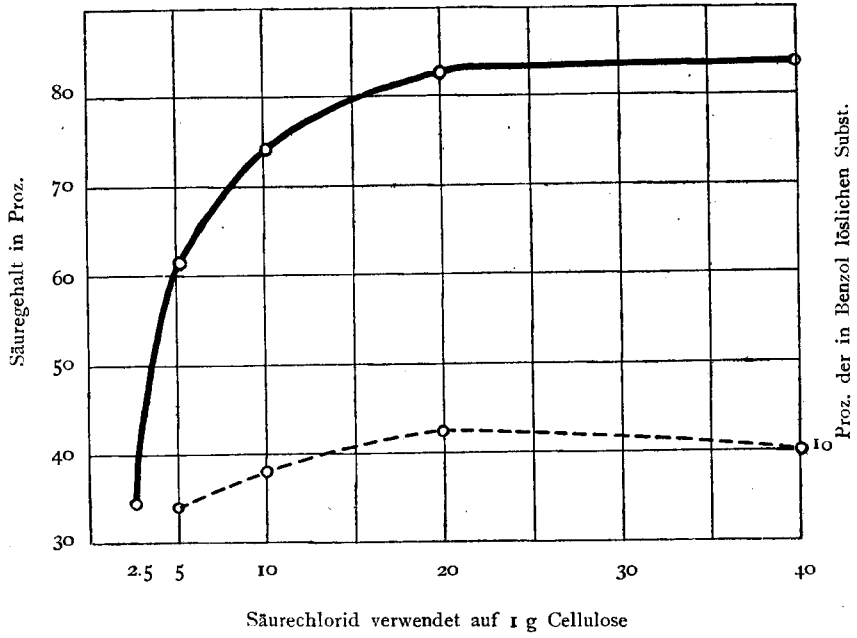


Abb. II.

