

γ -Oxy-*n*-butyraldehyd (1-Oxy-tetrahydro-furan) (VII).

Die Spaltung des Pentenols mit Ozon wird in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt (aus 4 g Pentenol) 2.6 g, d. i. 64% d. Th.

0.1180 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0909 g H₂O.

C₄H₈O₂ (88.0). Ber. C 54.55, H 9.09. Gef. C 54.79, H 8.62.

$d_4^{18} = 1.0447$; $n_D^{18.0} = 1.4291$.

M_D (Cyclo-Form: C₄H₈O·O'). Ber. 21.64. Gef. 21.72.

M_D (Oxo-Form: C₄H₈O·O''). „ 22.21.

Die Reaktionen des Körpers entsprechen, besonders gegen Fuchsin-schweflige-Säure und ammoniakalische Silberlösung, ganz den beim γ -Oxyvaleraldehyd beschriebenen¹³⁾, stimmen also mit der Annahme einer Cyclo-Form gut überein.

372. W. Vieweg: Einwirkung von wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Natronlaugen auf Cellulose.

(Eingegangen am 9. Oktober 1924.)

Um einen tieferen Einblick in die Natur der Vorgänge zu bekommen, die sich beim Zusammenbringen von Wasser, Alkohol, Ätznatron und Cellulose abspielen, habe ich zusammen mit Hrn. cand. chem. P. Schubert unter sinngemäßer Anwendung der von mir in dieser Zeitschrift¹⁾ bereits angegebenen Methode Versuchsreihen durchgeführt. Je 3 g lufttrockene Watte wurde bei Zimmer-Temperatur (18–20°) in alkohol. Natronlaugen eingetragen, die durch Mischen von wäßrigen NaOH-Lösungen mit bei 77–78° destilliertem Brennspritus dargestellt wurden. Verwendet wurde eine reine Verbandwatte mit: Feuchtigkeit 6.2%, Aschengehalt 0.5%, Viewegsche Säurezahl 2.2, alkali-lösliche Bestandteile (β - und γ -Cellulose) 1.5%.

Auf diese Weise wurden 3 verschiedene Serien wäßrig-alkohol. Laugen mit einem Alkohol-Gehalt von ca. 10%, 35% und 50% hergestellt. Das von der Cellulose aufgenommene NaOH wurde aus der Titrationsdifferenz vor und nach dem Einbringen der Watte in 150 ccm Lösung ermittelt und die jedesmalige Natronaufnahme auf 100 g Cellulose berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle I.

10-proz. Alkohol		35-proz. Alkohol		50-proz. Alkohol	
g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose	g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose	g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgen. dch. 100 g Cellulose
4	2.8	6	8.5	4	8.5
12	10.0	11	17.0	8	22.0
20	16.0	15	21.7	12	30.8
27	21.5	20	29.4	17.2	43.4
		24	35.0		

Die Werte dieser Tabelle sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

¹³⁾ B. 52, 1803 [1919].

¹⁾ B. 40, 3877 [1907]; vergl. auch Briggs, Ch. Z. 34, 455 [1900]; Karrer, Cellulose-Chemie 7, 69 [1924].

Fig. 1.

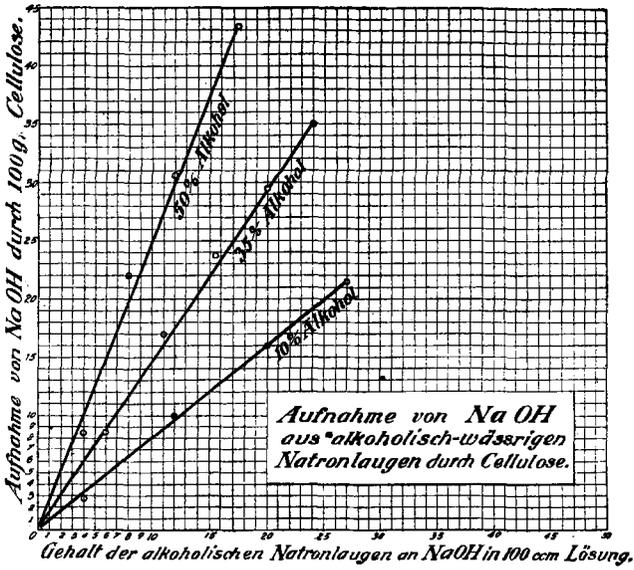
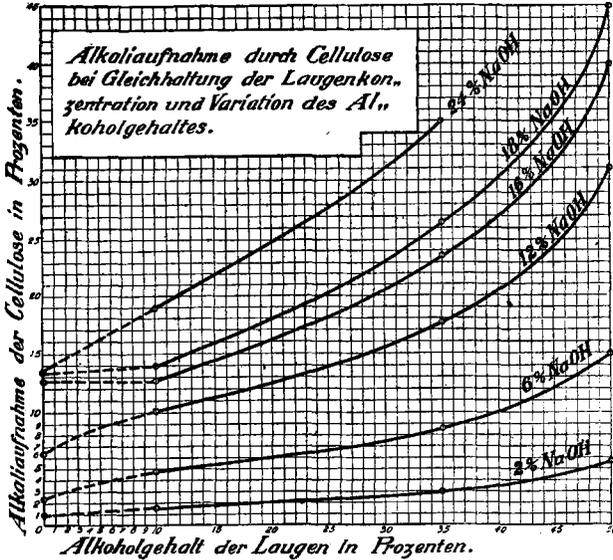


Fig. 2.



Es ergeben sich vom 0-Punkt an geradlinig ansteigende Kurven, die umso steiler verlaufen, je höher der Alkohol-Gehalt der Laugen ist. Die Abweichungen von der Geraden dürften auf die in der Methode liegenden Fehlerquellen zurückzuführen sein. Der Verlauf der Kurven läßt erkennen, daß in Gegenwart von wässrigem Alkohol zwischen Natronlauge und Cellulose

keine zu einer definierten Verbindung führende chemische Reaktion eintritt. NaOH verteilt (löst) sich zwischen Cellulose und wäßrigem Alkohol.

Eine interessante Beleuchtung erfahren die Verhältnisse, wenn man die Resultate nach dem Gesichtspunkte aufträgt, wie sich die NaOH-Aufnahme vollzieht, wenn der Alkohol-Gehalt bei gleichbleibender Basizität variiert wird.

Die Beeinflussung der NaOH-Aufnahme seitens der Cellulose durch Alkohol ist bei schwach alkalischer Lauge wesentlich geringer als bei starker. So zeigt sich, daß bei ca. 50-proz. Alkohol eine etwa 5-fache NaOH-Aufnahme in der Cellulose stattfindet, wenn 18% NaOH statt 2% zugegen sind. Ferner ergibt sich, daß die Kurven einen ansteigenden Verlauf nehmen, was beweist, daß die Aufnahme der Cellulose an NaOH umso größer wird, je mehr Alkohol vorhanden ist.

Die vorstehenden Ergebnisse gestatten ein Urteil über die Versuche, welche unternommen worden sind, um die mit konzentrierten wäßrigen Laugen entstehende Cellulose-Natriumhydroxyd-Verbindung ($C_6H_{10}O_5$)₂, NaOH durch Auswaschen mit Alkohol zu isolieren²⁾. Die den Laugen entnommene Cellulose enthält etwa 200% anhaftende Lauge, die beim Auftropfen von Alkohol diesen zunächst in wäßrig-alkalischen Alkohol verwandelt, wobei sich die in den Kurven dargestellten Verhältnisse einstellen, während die molekulare Verbindung unter diesen Bedingungen nicht beständig ist.

Im Anschluß an die oben zitierte Veröffentlichung von Rassow und Wadewitz, welche die Existenz der Verbindung ($C_6H_{10}O_5$)₂, NaOH nicht feststellen konnten, habe ich meine früheren Arbeiten erneut nachgeprüft. Die Versuche wurden in Glasgefäßen sowie in eisernen Büchsen durchgeführt und ergaben die in Tabelle II angegebenen Werte.

Tabelle II.					
g NaOH in 100 ccm Lösung	g NaOH aufgenommen durch 100 g Cellulose				Mittel
0.4	0.57	0.47			0.52
2.0	1.30	1.00			1.15
4.0	1.70	1.73			1.76
7.27	2.95	3.40	3.07		3.14
7.27	2.95	3.40	3.07		3.14
11.75	6.04	5.80			5.92
13.60	8.25	8.72	8.91*		8.71
15.35	12.06	12.13	11.13	12.70*	12.15
17.54	12.44	13.00	13.81		13.08
20.64	13.95	13.41	14.36		13.90
23.75	13.19	12.73	13.96	13.53	13.62
			13.43*	13.70*	
27.98	14.02	13.22	13.33		13.52
30.67	14.04	13.22			13.63
33.0	12.85	13.31	13.86		13.40
35.6	11.45	12.38	12.75		12.24
39.3	20.38	22.35	20.26*		20.99
41.05	21.46	21.60	20.70		21.25
46.04	24.94	25.19	24.72		24.95

Die mit * bezeichneten Versuche sind in Eisenbüchsen ausgeführt.

²⁾ Rassow und Wadewitz, J. pr. [2] 106, 266 [1924].

Ferner wurden Versuche in großem Maßstabe ausgeführt (50 kg Sulfit Zellstoff, getaucht in 1000 l Lauge). Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle III.

Konz. d. Lauge in Vol.-% . . .	16.6	21.45	26.3
% NaOH aufgen. dch. Zellstoff .	10.0	14.0	13.0

Die Nachprüfungen in Glas- und Eisengefäßen, sowie im technischen Maßstab bestätigten meine früheren Resultate, wonach eine Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2$, NaOH in Laugen mittlerer Stärke beständig ist, was sich bei graphischer Darstellung in wagerechtem Verlauf der Aufnahmekurven ausdrückt.

Der Knickpunkt der Kurven, der die Erreichung des molekularen Verhältnisses 2 Mol. Cellulose: 1 Mol. NaOH kennzeichnet, tritt bei verschiedenem Cellulose-Material bei verschiedener Laugen-Konzentration auf. Es wurde Watte, Ramie, gereinigte Mako-Baumwolle und aus Viscose regenerierte Cellulose (Crinol) untersucht.

Tabelle IV. (NaOH-Aufnahme durch Ramie.)

g NaOH in 100 ccm Lösung:	g NaOH in 100 g Ramie:
8	5.41
10	8.21
12	13.99
16	13.99

Tabelle V. (NaOH-Aufnahme durch gereinigte Mako-Baumwolle.)

g NaOH in 100 ccm Lösung:	g NaOH in 100 g Mako-Baumwolle:
8	3.98
12	7.41
16	12.9
20	13.99 13.75
24	12.8 13.60
28	14.20 14.44
33	15.8
40	20.0

Tabelle VI. (NaOH-Aufnahme durch Crinol.)

g NaOH in 100 ccm Lösung:	g NaOH in 100 g Crinol:
6	7.73
8	9.78
10	10.65
12	13.30
14	13.31
16	13.16

Der Knickpunkt der Kurve tritt also bei Mako-Baumwolle und Watte in 16-proz., bei Ramie und Crinol in 12-proz. Natronlauge ein.

Übrigens hat J. R. Katz, Amsterdam³⁾ in Zusammenarbeit mit H. Mark Röntgenspektrogramme gefunden, die sich den obigen Ergebnissen merkwürdig gut anschließen⁴⁾. Bei Ramie fanden sie das Röntgen-

³⁾ Mitteilung in der Diskussion zu meinem Vortrag auf der Naturforscher-Versammlung 1924 in Innsbruck.

⁴⁾ vergl. auch S. 371. in „Ergebn. d. ex. Naturwiss.“, Bd. 3 [1924].

spektrum der Cellulose in 8-proz. Natronlauge noch unverändert, in 10-proz. Natronlauge traten daneben neue Streifen auf, bei 12-proz. Natronlauge waren die alten Streifen verschwunden, es blieben nur die neuen bestehen. Die Zahlenwerte stimmen auffällig mit den von mir gegebenen überein. Ein Verschwinden der Cellulose-Interferenzen mit Auftreten von neuen Interferenzen ist eben das, was im Falle der Bildung von Alkali-cellulosaten röntgenspektrographisch zu erwarten wäre.

373. Heinrich Rheinboldt und Hans Roleff: Über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 4. August 1924.)

Während man fast allgemein, nach dem Vorbilde von Barbier¹⁾ und Grignard²⁾, das Einwirkungsprodukt der Organomagnesiumhalogenide auf Carbonylverbindungen mit aufgerichteter Carbonylgruppe als Halogenmagnesiumalkoholat (I) formuliert, wurde in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten die primäre Bildung einer Verbindung höherer Ordnung angenommen. J. v. Braun³⁾ stellte eine Formel auf nach Art der Oxoniumverbindungen (II); Meisenheimer⁴⁾, sowie Heß und Rheinboldt⁵⁾ betrachten jedoch das Magnesium als Zentralatom⁶⁾, sodaß die Anlagerungsverbindungen von Grignard-Reagens an Carbonylverbindungen in Parallele kommen zu den zahlreichen Additionsverbindungen der Magnesiumhalogenide⁷⁾ $(MgA_n)X_2$. Meisenheimer nimmt an, daß sich am Aufbau der Grignard-Additionsverbindungen außerdem ein Molekül Äther beteiligt, sodaß das Magnesium mit der Koordinationszahl 4 fungiert (III), und kann auf Grund dieser Voraussetzung den gesamten Verlauf der Grignardschen Reaktion einheitlich erklären. Weit charakteristischer für Magnesium sind jedoch die Koordinationszahlen 3 und 6; daher ist zu erwägen, ob in den Additionsprodukten nicht echte Komplexverbindungen mit extraradikal gebundenem Halogen vorliegen (IV), in denen dem Magnesium die Koordinationszahl 3 zukäme⁸⁾. Doch läßt sich darüber mit Bestimmtheit nichts aussagen. Da wir zudem über den Äthergehalt der Anlagerungsverbindungen in seiner Abhängigkeit

¹⁾ Ph. Barbier, C. r. **128**, 111 [1899].

²⁾ V. Grignard, C. r. **130**, 1323 [1900]; A. ch. [7] **24**, 448, 461, 469, 473 [1901].

³⁾ J. v. Braun und Georg Kirschbaum, B. **52**, 1725 [1919]; vergl. B. **50**, 1637 [1917], **54**, 2687 [1921], in Analogie zu der Formulierung der Ätherverbindung nach Grignard, C. r. **136**, 1262 [1903], Bl. [3] **29**, 945 [1903]; vergl. Beckmann, B. **38**, 905 [1905], Tschelinzew, ebenda, 3665, dagegen Baeyer und Villiger, B. **35**, 1202 [1902].

⁴⁾ J. Meisenheimer und J. Casper, B. **54**, 1655 [1921].

⁵⁾ K. Heß und H. Rheinboldt, B. **54**, 2043 [1921]. Diese Abhandlung befand sich bereits im Druck, als die Meisenheimersche Arbeit erschien.

⁶⁾ Anmerkungsweise machte zuerst F. Straus auf eine derartige Formulierungsmöglichkeit aufmerksam, A. **393**, 241 Anm. 1 [1912].

⁷⁾ vergl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 29, 30, 34, 70, 71, 84, 87, 90, 153, 288.

⁸⁾ Eine entsprechende Formulierung der Ätherverbindung $[R_2O \dots MgR]X$ wird von Tschelinzew in Erwägung gezogen, B. **38**, 3665 [1905].