

Tabelle 21.
Viscositäts-Messungen an Stärke-nitraten in Aceton.

Nitrierdauer in Stdn. bei 0°	η_{sp} (1.4 %) 20°	η_{sp} (1.4 %) 60°	η_{sp} (1.4 %) 20°	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
6	0.11	0.087	0.11	0.79
12	0.10	0.077	0.10	0.77
6	0.12	0.097	0.12	0.81
12	0.10	0.080	0.10	0.80

156. H. Staudinger und H. Eilers: Über hochpolymere Verbindungen, 137. Mittel.¹⁾: Über den makro-molekularen Aufbau des Lichenins.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsgr.]
(Eingegangen am 11. März 1936.)

Über den Aufbau des Lichenins ist noch relativ wenig bekannt. P. Karrer wies nach, daß es sich wie Cellulose in Octacetyl-cellobiose acetylytisch spalten läßt; allerdings entsteht dieses Spaltstück aus Lichenin in weit geringerer Ausbeute als aus Cellulose²⁾. Er nahm deshalb an, daß die beiden Polysaccharide nicht chemisch identisch, aber nahe verwandt sind. Die Kolloid-löslichkeit des Lichenins in Wasser führte er auf dessen größeren Dispersitätsgrad zurück, welcher bewirkt, daß beim Lösungsprozeß der Zutritt des Wassers zu den kleinsten Lichenin-Teilchen möglich ist³⁾. Neuerdings wurde mehrfach die Ansicht geäußert, daß Lichenin dasselbe Aufbau-Prinzip wie die Cellulose besäße, aber ein wesentlich kleineres Molekulargewicht habe als diese⁴⁾. Letztere Auffassung über die Konstitution des Lichenins ist heute nicht mehr haltbar, denn man kennt die polymer-homologe Reihe der Cellulosen von den niedrigsten bis zu den höchsten Gliedern. Diese haben ganz andere Eigenschaften, vor allem andere Löslichkeits-Verhältnisse als das Lichenin. Außer den niedrigsten Gliedern sind die Cellulosen in Wasser unlöslich, während Lichenin in heißem Wasser löslich ist.

Im Zusammenhang mit der voranstehenden Arbeit über den Bau der Stärke wurden einige Versuche an Lichenin vorgenommen, um festzustellen, ob seine Kolloidteilchen einen makro-molekularen oder micellaren Bau besitzen. Verschiedene Lichenin-Präparate wurden dabei nach den Methoden von Karrer⁵⁾ und Pringsheim⁶⁾ hergestellt. Das Lichenin löst sich wie

¹⁾ 136. Mittel. voranstehend.

²⁾ P. Karrer u. B. Joos, *Biochem. Ztschr.* **136**, 537 [1923].

³⁾ P. Karrer, *Polymere Kohlenhydrate* (Leipzig 1925), S. 104.

⁴⁾ Tollens-Elsner, *Handbuch der Kohlenhydrate* (Verlag Ambrosius Barth, 1935), S. 581; H. Pringsheim, *Die Polysaccharide* (Verlag J. Springer, Berlin, 3. Aufl.), S. 95.

⁵⁾ P. Karrer u. B. Joos, *Biochem. Ztschr.* **136**, 537 [1923]; *Helv. chim. Acta* **6**, 800 [1923].

⁶⁾ H. Pringsheim, *B.* **58**, 2135 [1925]; *A.* **450**, 255 [1926], **460**, 42 [1927].

Cellulose zum Unterschied von der Stärke leicht in Schweizers Reagens auf; in Natronlauge ist es leichter löslich als die Cellulose und zeigt ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie die Stärke. In beiden Lösungsmitteln wurden Viscositäts-Messungen vorgenommen. Dabei muß Luft-Sauerstoff auf das peinlichste ausgeschlossen werden, denn das Lichenin wird in Natronlauge, vor allem aber in Schweizers Reagens, leicht oxydativ abgebaut. Bei der Viscositäts-Messung in Schweizers Reagens wurde dabei noch in dunkeln Viscosimetern gearbeitet, um die Lösung vor Licht-Einwirkung zu schützen⁷⁾. Tabelle 1 zeigt, daß in niederviscosen Lösungen die Viscosität proportional mit der Konzentration ansteigt, also daß die η_{sp}/c_{gm} -Werte konstant sind. Weiter ist innerhalb der Fehlergrenzen die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter, also grundmolarer Lösungen, in Natronlauge und Schweizers Reagens die gleiche. Dieses Ergebnis spricht für einen makromolekularen Aufbau der Kolloidteilchen des Lichenins, denn bei einem micellaren Aufbau derselben sollte man erwarten, daß die Micellen in zwei so ungleichen Lösungsmitteln verschiedene Größe haben, und daß deshalb große Unterschiede in der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen auftreten.

Tabelle 1.

Viscositäts-Messungen an Lichenin-Präparaten in verschiedenen Konzentrationen und in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

Präparate	Aschen- Gehalt in % d. getrocknet. Substanz	c%	c _{gm}	Lösungsmittel			
				1-n. NaOH		Schweizers Reagens	
				η_r	η_{sp}/c_{gm}	η_r	η_{sp}/c_{gm}
1) dargestellt nach Kar- rer	1.2	0.162	0.01	1.140	14.0	1.135	13.5
		0.324	0.02	1.287	14.4	1.280	14.0
2) dargestellt nach Kar- rer, gereinigt nach Pringsheim	0.16	0.162	0.01	1.111	11.1	1.097	9.7
		0.324	0.02	1.189	9.5	1.218	10.9
3) dargestellt nach Kar- rer, gereinigt nach Pringsheim, an- schließend noch 14 Tage dialysiert	—	0.162	0.01	1.213	21.3	1.228	22.8
		0.324	0.02	1.228	22.8	1.489	24.5
4) dargestellt nach Kar- rer ohne vorherige Entfernung des Iso- lichenins, gereinigt nach Pringsheim	—	0.162	0.01	1.217	21.7	1.104	10.4
		0.324	0.02	1.457	22.9	1.205	10.3
				1.481	24.1		
				1.470	23.5		

Die K_m -Konstante des Lichenins ist vorerst noch unbekannt. Hierzu muß noch das Molekulargewicht des Lichenins durch Messung des osmotischen Druckes der Lösung ermittelt werden. Die größere Löslichkeit des Lichenins im Vergleich zur Cellulose weist darauf hin, daß die Lichenin-Moleküle nicht

⁷⁾ Über die Empfindlichkeit der Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens, vgl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 68, 3132 [1930].

den gleichen langgestreckten Bau wie die Cellulose-Moleküle haben, sondern daß auch hier wie bei der Stärke die Faden-Moleküle verzweigt oder mäanderförmig gekrümmt sind. Die K_m -Konstante ist also voraussichtlich kleiner als die der Cellulose. Aus den vorliegenden Viscositäts-Messungen geht aber schon hervor, daß die Makro-moleküle des Lichenins sehr hochmolekular sind und mindestens ein Gewicht von 10000 besitzen.

Der makro-molekulare Bau des Lichenins müßte weiter durch Überführung in polymer-analoge Derivate gestützt werden. Nachdem eine polymer-homologe Reihe von Cellulosen in polymer-analoge Nitrate verwandelt werden konnte⁸⁾, hofften wir auch das Lichenin in polymer-analoge Nitrate überführen zu können. Wir ließen bei 0°, wie bei der Cellulose und der Stärke, auf 1 Tl. Lichenin 50 Tle. eines Gemisches von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure einwirken. An den erhaltenen Lichenin-nitraten wurden Viscositäts-Messungen in Butylacetat vorgenommen. Es wurde aus beiden Meßreihen die spezifische Viscosität 1.4-proz. Lösungen berechnet. Diese ist, wie Tabelle 2 zeigt, nicht gleich: Die Lösungen der Lichenin-nitrate sind weniger viscos als die der Ausgangs-Lichenine.

Tabelle 2.

Vergleich der spez. Viscositäten 1.4-proz. Lösungen einiger Lichenin-nitrate mit den Licheninen, aus denen sie hergestellt wurden. Viscositäts-Messungen der Lichenin-nitrate in Butylacetat bei 20°.

Substanzen	Nitrierdauer bei 0° in Stdn.	Stickstoffgehalt in %	c%	τ_r 20°	τ_{sp} 1.4 %	τ_{sp} (1.4 %) d. Lichenin-Lösung in Schweizers Reagens	τ_{sp} (1.4 %) Lichenin
							τ_{sp} (1.4 %) Lichenin-nitrat
Lichenin rein, Präparat Nr. 3 d. Tab. 1.	6	12.5	0.256	1.124	0.68	2.00	2.9
			0.342	1.164	0.67		
Lichenin rein, Präparat Nr. 4 d. Tab. 1.	6	12.6	0.365	1.139	0.53	0.90	1.7
			0.548	1.213	0.54		
	12	12.6	0.411	1.153	0.52	0.90	1.7
			0.822	1.327	0.56		

Die Lichenine verhalten sich mithin beim Nitrieren ähnlich wie die Stärken, sie werden also durch Einwirkung des Nitriergemisches abgebaut, und zwar muß auch hier der Abbau vor der Nitrierung des Lichenins erfolgen, da ein fertiges Lichenin-nitrat bei längerer Einwirkung des Nitriergemisches keinen weiteren Abbau erleidet. Wie bei der Stärke wird auch hier wieder das höhermolekulare Lichenin, also dasjenige Präparat, das die hochviscosen Lösungen liefert, stärker abgebaut als das niedermolekulare. Wir untersuchten weiter die Viscosität der Lichenin-nitrat-Lösungen bei verschiedener Tempe-

⁸⁾ H. Staudinger u. H. Haas in: H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 506.

ratur und fanden hier dieselbe Temperatur-Abhängigkeit wie bei den Stärke- und Cellulose-nitraten.

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen an Lichenin-nitraten in Butylacetat bei verschiedenen Temperaturen.

Substanzen	Nitrierdauer bei 0° in Stdn.	c%	$\eta_{sp}(1.4\%)$			Temperatur-Abhängigkeit $\eta_{sp}(1.4\%)$ 60° $\eta_{sp}(1.4\%)$ 20°
			20°	60° *)	20° **)	
Lichenin rein						
Präparat Nr.	6	0.256	0.68	0.52	0.67	0.77
3 d. Tab. 1		0.342	0.67	0.57	0.67	0.85
Lichenin rein	6	0.365	0.53	0.42	0.54	0.79
Präparat Nr.		0.548	0.54	0.42	0.54	0.78
4 d. Tab. 1	12	0.411	0.52	0.44	0.51	0.85
		0.822	0.56	0.45	0.56	0.80

*) Erhitzungsdauer bei 60°, 1/3 Stde.

***) Nach dem Abkühlen.

Da sich das Lichenin durch Nitrieren nicht in polymer-analoge Derivate überführen ließ, soll weiter versucht werden, solche Derivate durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin zu erhalten, um so, wie bei der Stärke, einen weiteren Einblick in den makro-molekularen Aufbau des Lichenins zu erhalten.

157. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, V. Mittel.¹⁾: Der Zustand des Benzol-Moleküls in Lösung.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]

(Eingegangen am 9. März 1936.)

In einer früheren Arbeit war zur Aufstellung einer Theorie der Direktions-Wirkung gesagt worden: Die Ursache für das Versagen der Theorie ist, daß sie die Grundlage der Theorie, (nämlich) die statischen Verhältnisse des Moleküls, auch auf die Dynamik der Reaktions-Abläufe anzuwenden sucht²⁾. Dieser Satz schließt alles in sich, was über die Versuche zur Aufstellung derartigen Theorien und zur Formulierung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu sagen ist. Wenn wir dennoch neuerlich versuchen wollen, Klarheit in die Verhältnisse zu bringen, so deshalb, weil nur von den Kohlenwasserstoffen her ein Verständnis der Substitution, der Direktions-Wirkung von Substituenten und vor allem wohl auch der eigentlichen Reaktions-Abläufe zu erwarten ist.

¹⁾ IV. Mittel.: B. 69, 146 [1936].

²⁾ K. Lauer, Journ. prakt. Chem. [2] 142, 249 [1935].