

muß diese Operation bis 50-mal wiederholt werden³⁹⁾. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wird durch dieses Ausfrieren nicht geändert, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten. Die Viscosität der Lösung wurde in einem Ost-Ostwaldschen Überlaufviscosimeter unter Licht- und Luftausschluß bestimmt. Vergleicht man nun die Viscosität gleichkonzentrierter Cellulose-Lösungen, so zeigt sich, daß für Produkte bestimmten Polymerisationsgrades das Verhältnis der Viscositäten in allen drei Lösungsmitteln annähernd dasselbe ist.

In der Regel ist sie in Natron- und Lithionlauge gleich hoch, und zwar etwa 10—20% höher als in Schweizers Reagens. Diese Untersuchungen beweisen, daß der Lösungszustand der Cellulosen mindestens bis zum Polymerisationsgrad 470 in allen drei Lösungsmitteln der gleiche ist, und da die Cellulose in Schweizers Reagens molekular gelöst ist, muß dieses auch in den Alkalilaugen der Fall sein. Man kann nun weiter auch aus diesen Messungen die K_m -Konstante für Cellulose in Natronlauge errechnen. Diese muß sich zu der bekannten K_m -Konstante für Cellulose in Schweizers Reagens verhalten wie die spezif. Viscositäten gleichprozentiger Lösungen. Da die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizer-Lösung $5.0 \cdot 10^{-4}$ ist⁴⁰⁾, ergibt sich für Cellulose in Lauge⁴¹⁾ eine K_m -Konstante von etwa $5.5 \cdot 10^{-4}$.

274. H. Staudinger und G. V. Schulz: Über hochpolymere Verbindungen, 165. Mitteil.¹⁾: Osmotische Messungen an Celliten in Eisessig.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 23. Juni 1937.)

Seit einiger Zeit veröffentlichen Hess und Ulmann²⁾ für Cellulose-Derivate Molekulargewichte, die sie mit Hilfe der Methode der isothermen Destillation bestimmen. Danach sollen Cellite in sehr verdünnten Eisessig-Lösungen (etwa 0.05 bis 0.2%) bis zu $(C_6)_2$ -Einheiten aufgespalten sein. Bei Erhöhung der Konzentration sollen sich diese Einheiten zusammenlagern, und zwar im Verhältnis ganzer Vielfacher von $(C_6)_2$. Während schon diese Behauptungen mit allen sonstigen Erfahrungen auf dem Cellulosegebiet in Widerspruch stehen, erscheint die von Hess und Ulmann vertretene Annahme, daß der Übergang des einen in den nächsthöheren Assoziationszustand nicht innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches, sondern jeweils bei einer ganz bestimmten Konzentration erfolgen soll, völlig unverständlich.

³⁹⁾ Die Lösungen sind häufig anfänglich trüb und werden durch das Abkühlen und Auftauen allmählich klar.

⁴⁰⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

⁴¹⁾ Über das abweichende Verhalten einiger Kunstseiden wird an anderer Stelle berichtet.

¹⁾ 164. Mitteil.: E. Sauter, Ztschr. physik. Chem. [B] im Druck. Zugleich 25. Mitteil. über Cellulose; 24. Mitteil. vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1565 [1937].

²⁾ vergl. etwa M. Ulmann u. K. Hess, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934]; **68**, 134 [1935]; ferner M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe, Dresden und Leipzig, 1936.

Ein derartiger Vorgang ist bisher nie beobachtet worden, und wenn er im Falle der Cellulose zuträfe, wäre man versucht, deren Molekülen geradezu einen besonderen Ordnungssinn zuzuschreiben.

Demgegenüber konnte unsere Auffassung vom makromolekularen Bau der Cellulose³⁾ in den letzten Jahren dadurch völlig bewiesen werden, daß sich Cellulosen verschiedener Kettenlänge unter Aufrechterhaltung ihres Polymerisationsgrades in ihre polymeranalogen Derivate überführen lassen⁴⁾. Gemessen wird das Mol.-Gew. (bzw. der Polymerisationsgrad) mit Hilfe der Viskosität oder des osmotischen Druckes, die beide, wie wir zeigten⁵⁾, zum gleichen Ergebnis führen.

Daß die von Hess und Ulmann angegebenen niedrigen Molekulargewichte nicht zutreffen können, wurde bereits früher durch folgende Versuche nachgewiesen⁶⁾. Es wurden Cellite verschiedenen Molekulargewichtes (10000, 40000, 60000) mit Eisessig bis zu den niedrigen Konzentrationen verdünnt, in denen sie nach Hess und Ulmann bis zu $(C_6)_2$ -Einheiten aufgespalten sein sollen. Gewinnt man sie aus diesen Lösungen zurück, so ergeben sie Produkte mit unveränderten Eigenschaften und dem gleichen Mol.-Gew. wie vor der Verdünnung, was ganz unverständlich wäre, wenn die Moleküle zwischen- durch zu sehr kleinen Einheiten aufgespalten worden wären. Auf dem Boden der Hessschen Vorstellungen⁷⁾ läßt sich dieser Versuch nur durch ein „Erinnerungsvermögen“ der Cellitmoleküle erklären⁸⁾. Neuerdings wurden diese Versuche von Hess und Philippoff bestätigt⁹⁾.

Es schien nun interessant, durch direkte Messung des osmotischen Druckes das Mol.-Gew. von Celliten in Eisessig bei geringen Konzentrationen zu bestimmen. Eine einfache Überlegung zeigt bereits, daß bei Zutreffen der Hess-Ulmannschen Hypothese direkte osmotische Messungen an Celliten in Eisessig bei geringen Konzentrationen gar nicht möglich sein sollten, da Moleküle von der Größe der Acetyl-cellobiose durch die gewöhnlich benutzten Membranen (Ultra-Cellafilter) diffundieren. Es zeigte sich jedoch, daß sich Cellite in Eisessig gut osmotisch messen lassen, und daß ferner die in Eisessig gemessenen Molekulargewichte mit den in Aceton gemessenen übereinstimmen.

Wir orientierten uns zunächst folgendermaßen über die Durchlässigkeit der Membranen. Die Osmometerzellen wurden mit Lösungen von Cellobiose-

³⁾ vergl. hierüber H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

⁴⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

⁵⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, l. c.

⁶⁾ H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, B. **63**, 2308 [1930]; H. Staudinger, B. **68**, 474 [1935].

⁷⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 87 [1933].

⁸⁾ In der eben erschienenen Arbeit, B. **70**, 1143 [1937], meinen Hess u. Philippoff, daß wir die Ausführungen von K. Hess über das Erinnerungsvermögen völlig mißverstanden hätten. Dem ist entgegenzuhalten, daß in der Arbeit über das Erinnerungsvermögen der Cellulose, B. **68**, 474 [1935], der betreffende Abschnitt aus der Arbeit von Hess u. Ulmann, A. **504**, 87 [1933], wörtlich zitiert wurde.

⁹⁾ K. Hess u. W. Philippoff, l. c.; es ist selbstverständlich, daß die Cellite beim Konzentrieren der Eisessiglösung ihre Eigenschaften nicht ändern, wenn dies nicht einmal bei vollständigem Eindampfen der Fall ist.

octacetat, „Biosan-acetat“ und Cellit gefüllt und mit reinem Eisessig umgeben. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurden die Konzentrationen im Innern der Zellen bestimmt. Die Resultate sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Man sieht, daß das Cellobiose-acetat, wie zu erwarten, am schnellsten, das Biosan-acetat langsamer und der Cellit mit dem kleinsten Molekulargewicht, den wir untersuchten, auch in sehr niedriger Konzentration gar nicht diffundierte. Hieraus ergab sich schon ohne weiteres, daß dieser Cellit bei starker Verdünnung nicht zu $(C_6)_2$ -Einheiten oder überhaupt kleineren Einheiten aufgespalten sein konnte. Seine Teilchen mußten zum mindesten wesentlich größer sein als die des Biosan-acetats, eines niedermolekularen Cellulose-acetates vom Polymerisationsgrad 11 (Mol.-Gew. 3200), das noch gut diffundierte.

Tabelle 1.
Diffusionsversuche.

Substanz	Polym.-Grad	Anfangs- konzentration %	Zeit Tage	Diffundierter Anteil in % der ursprüng- lichen Kon- zentration
Cellobiose-octacetat	2	1.0	1	16
			5	44
Biosan-acetat	11	1.0	4	15
			13	57
Cellit I	80	0.2	14	< 0.5

An der relativ langsamen Diffusion des Cellobiose-acetates sieht man, daß die Membranen in Eisessig sehr dicht sind. Damit hängt es auch zusammen, daß die osmotischen Einstellungen in Eisessig sehr langsam vor sich gehen. Sie waren erst in 8 bis 10 Tagen beendet, und wir beobachteten, um ganz sicher zu gehen, den Meniskus noch weitere 8 bis 10 Tage auf seine Konstanz hin. Die Einstellungen führten, unabhängig davon, ob sie von höheren oder niedrigeren Werten ausgingen, zum gleichen Resultat.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der osmotischen Messungen angegeben¹⁰⁾.

Wie man sieht, zeigt der osmotische Druck das Verhalten, das für hochmolekulare Stoffe auch sonst charakteristisch ist. Er steigt stärker als proportional mit der Konzentration an. Dieser Effekt ist in Eisessig etwas ausgeprägter als in Aceton. Das aus dem Grenzwert von p/c berechnete Mol.-Gew. ist jeweils für den gleichen Cellit in beiden Lösungsmitteln identisch.

In der Tab. 4 sind die K_m -Konstanten der 3 Cellite für Lösungen in Aceton und Eisessig ausgerechnet. Die Konstante ist für Cellit I und III etwas kleiner als für Cellit II. Das liegt daran, daß letzterer ein unfractioniertes und

¹⁰⁾ Die Messungen an Cellit I und II in Aceton sind bereits in der Arbeit von Staudinger u. Daumiller (A. 529, 219 [1937]) enthalten und hier zum Vergleich noch einmal angeführt.

Tabelle 2.

Osmotische Messungen an Celliten
in Aceton bei 27.0°.

c g im Liter	p.10 ³ Atm.	p/c.10 ³
Cellit I; lim p/c = 1.13 × 10 ⁻³ ; M = 21800		
0.452	0.52	1.15
0.654	0.75	1.15
0.753	0.83	1.10
1.1	1.20	1.09
1.74	1.95	1.12
2.62	2.95	1.13
3.05	3.5	1.15
3.5	4.1	1.17
5.13	5.8	1.13
Cellit II; lim p/c = 0.28 × 10 ⁻³ ; M = 88000.		
1.98	0.59	0.30
3.20	1.04	0.325
5.0	1.74	0.35
6.7	2.37	0.355
8.08	2.95	0.365
Cellit III; lim p/c = 0.32 × 10 ⁻³ ; M = 77000.		
1.0	0.33	0.33
2.0	0.68	0.34
3.0	1.08	0.36
5.0	2.02	0.405

Tabelle 3.

Osmotische Messungen an Celliten
in Eisessig bei 20.0°.

c g im Liter	p.10 ³ Atm.	p/c.10 ³
Cellit I; lim p/c = 1.13 × 10 ⁻³ ; M = 21800.		
0.5	0.59	1.19
1.0	1.25	1.25
2.0	2.67	1.335
5.0	6.8	1.36
Cellit II; lim p/c = 0.27 × 10 ⁻³ ; M = 91000.		
2	0.64	0.32
5	1.79	0.36
7.5	3.44	0.46
10	5.0	0.50
15	9.50	0.58
20	13.8	0.69
Cellit III; lim p/c = 0.32 × 10 ⁻³ ; M = 77000.		
1	0.35	0.35
2	0.79	0.395
5	2.33	0.465
10	5.65	0.565
20	14.2	0.71

daher sehr uneinheitliches Präparat ist¹¹⁾. Man sieht, daß die spezifische Viscosität der Cellite in Eisessig und in Aceton ungefähr die gleiche ist, daß also auch in viscosimetrischer Beziehung der Eisessig kein von anderen normalen Lösungsmitteln abweichendes Verhalten zeigt.

Tabelle 4.

Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Bestimmungen.

Substanz	Lösungs- mittel	Konzentration		η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	Mol.-Gew. osmot.	$K_m \cdot 10^4$
		c%	c _{gm}				
Cellit I frakt.	Aceton	0.121	0.00455	1.073	16.2	21800	7.4
	Eisessig	0.10	0.00373	1.057	15.3	21800	7.0
Cellit II . . . unfrakt.	Aceton	0.062	0.00232	1.202	87.0	88000	9.9
	Eisessig	0.050	0.00187	1.167	89.4	91000	9.8
Cellit III .. frakt.	Aceton	0.050	0.00187	1.1025	54.8	77000	7.1
	Eisessig	0.050	0.00187	1.1075	57.5	77000	7.5

¹¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 169; G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [B] **32**, 27 [1936].

Aus den geschilderten Versuchen geht eindeutig hervor, daß die Cellite in Eisessig in derselben Weise gelöst sind wie in anderen Lösungsmitteln, d. h., daß ihre Teilchen in Lösung unabhängig von der Konzentration Makromoleküle vom Mol.-Gew. 20000 bis 90000 sind. Man muß daraus schließen, daß die oben geschilderten Folgerungen, die Hess und Ulmann aus ihren Messungen ziehen, und denen sich neuerdings wieder Hess und Philippoff¹²⁾ anschließen, wenn sie sagen, „daß unabhängig von der Viscosität alle Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration stufenweise in Moleküle von der Größe ganzzahliger Vielfacher von $(C_6)_2$ zerfallen“, unzutreffend sind. Die Dampfdrucke der Cellit-Lösungen in Eisessig sind (falls die Ulmannsche Apparatur richtige Werte liefert) ebenso wie die kryoskopischen Depressionen anomale Erscheinungen, die natürlich von großem Interesse sind, da solche Anomalien bei zahlreichen makromolekularen Stoffen beobachtet worden sind¹³⁾. Es ist bemerkenswert, daß eine Methode, die in der niedermolekularen Chemie zur Bestimmung des Mol.-Gew. gute Dienste leistet, hier aus Gründen unbekannter Art in vielen Fällen zu versagen scheint¹⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Zur Messung gelangten 3 Cellite, deren Analysendaten in Tab. 5 angegeben sind.

Tabelle 5.

Analysenwerte der untersuchten Cellite.

Cellit	CH ₃ CO %	C %	H %
I	40.41	48.09	5.75
II	40.26	48.81	5.88
III	40.11	49.33	5.85
berechnet für 2.5-Acetate	40.1	49.4	5.62

Die osmotischen Messungen wurden in den früher beschriebenen Osmometern ausgeführt¹⁵⁾. Für Aceton benutzten wir verchromte Messingapparate, für Eisessig Osmometer aus V4A-Stahl, der gegen dieses Lösungsmittel beständig ist¹⁶⁾. Die Reproduzierbarkeit ist in Eisessig-Lösungen die gleiche wie bei Messungen in anderen Lösungsmitteln¹⁷⁾, d. h. der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt etwa 3–4%. Die in den

¹²⁾ B. **70**, 1147 [1937].

¹³⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, A. **517**, 73 [1935]; H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, B. **68**, 2346 [1935]. Über weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wird demnächst berichtet. So hat J. Jimenez Herrera bei Molekulargewichtsbestimmungen von Poly-anetholen in Naphthalin Werte erhalten, die bei der Auswertung nach der Raoult'schen Gleichung zu einem Mol.-Gew. 9 führen würden.

¹⁴⁾ vergl. dazu die Arbeiten von W. Hüchel, K. Kumetat u. W. Preuß, A. **517**, 229 [1935]; A. **518**, 184 [1935].

¹⁵⁾ G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [A] **176**, 317 [1936].

¹⁶⁾ Für das lebenswürdige Entgegenkommen, uns eine größere Menge V4A-Stahl zur Herstellung dieser Osmometer zur Verfügung zu stellen, möchten wir auch an dieser Stelle der Direktion der Fa. Krupp, Essen, unseren wärmsten Dank aussprechen.

¹⁷⁾ G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. [A] **176**, 317 [1936]; **177**, 455 [1937].

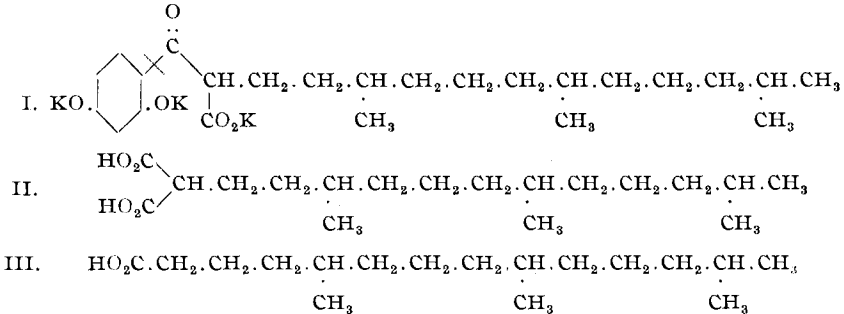
Tabellen angegebenen Werte für den osmotischen Druck sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen. Hess und Ulmann¹⁸⁾ bekamen bei direkten osmotischen Messungen an Celliten in Aceton und Eisessig sehr schlecht reproduzierbare Werte, die sie darauf zurückführen, daß die Cellite in diesen Lösungsmitteln komplizierte „Lösungszustände“ haben. Da wir keine derartigen Effekte fanden, sondern die Reproduzierbarkeit bei unseren Messungen sehr gut war, sind für uns derartige Annahmen überflüssig.

275. Harry Raudnitz: Zur Konstitutionsermittlung des Ammoresinols.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Leider sehen wir uns veranlaßt, zu den im letzten Berichte-Heft¹⁾ erschienenen Ausführungen von Ernst Späth und Friederike Kesztler wiederum Stellung zu nehmen, da die erhobenen Einwände völlig unrichtig sind. Wie bereits in der vorhergehenden Mitteilung²⁾ vertritt Herr Späth auch diesmal die Ansicht, daß das Hexahydro-ammoresinol bzw. die durch Öffnung des Cumarin-Ringes entstandene Säure in alkalischer Lösung in der Ketoform I. vorliege und in dieser tautomeren Form befähigt sei, bei der Oxydation eine Dicarbonsäure C₁₈H₃₄O₄ vom Malonsäure-Charakter II. zu bilden, die durch CO₂-Abspaltung in das Kunstprodukt C₁₇H₃₄O₂ III. übergehen soll.



Wir können auf Grund unserer Versuche weder die Späthsche Auffassung hinsichtlich der Tautomerie des Ammoresinols in alkalischer Lösung teilen, noch in der thermischen Bildung von Kohlendioxyd einen schlüssigen Beweis für die Anwesenheit einer homologen Malonsäure erblicken.

Wir haben die durch Kaliumpermanganat-Oxydation in alkalischer Lösung erhaltene Säure unter Vermeidung jeglicher Erhitzung isoliert und sogleich mit einem Überschuß von Diazomethan methyliert. Von dem neutralen Rohester wurden Methoxyl-Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse die Anwesenheit eines Dicarbonsäureesters ausschlossen. Da sich bekanntlich die neutralen Ester auch von höheren Malonsäure-Homologen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unzersetzt destillieren lassen, haben wir den Rohester der Hochvakuum-Destillation unterworfen, wobei wir den bereits in unserer letzten Mitteilung³⁾ beschriebenen Methylester der 3.7.11-Trimethyl-

¹⁸⁾ B. **69**, 1448 [1936].

¹⁾ B. **70**, 1255 [1937].

²⁾ B. **69**, 2450 [1936].

³⁾ B. **70**, 463 [1937].