

329. Hermann Staudinger und Günther Daumiller: Über hochpolymere Verbindungen, 195. Mittel.*): Über Cellulose- Xanthogenatlösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 11. Juli 1938.)

1) Micellarer oder makromolekularer Bau der Xanthogenate.

Es ist eine in der Literatur häufig diskutierte Frage, ob die Viscositätserscheinungen der Lösungen der Cellulose und ihrer Derivate durch einen micellaren oder durch einen makromolekularen Aufbau ihrer Kolloidteilchen bedingt sind. Die Richtigkeit der letzteren Auffassung konnte für Lösungen von Cellulose in Schwizers Reagens¹⁾, ebenso für die Lösungen von homöopolaren Cellulosederivaten in organischen Lösungsmitteln durch Überführung in polymeranaloge Derivate bewiesen werden²⁾. Damit ist für die Erforschung der Eigenschaften von Celluloselösungen ein sicherer Boden gewonnen; denn nun läßt sich ihr kolloides Verhalten mit der Größe und Gestalt der Makromoleküle in Zusammenhang bringen.

Für die technisch wichtigsten Lösungen der Cellulose, für die Xanthogenatlösungen, fehlte bisher der Beweis für den makromolekularen Aufbau der Kolloidteilchen. Auf Grund der zunächst unverständlichen Viscositätsverhältnisse, die z. B. beim Lösen eines Xanthogenates in verschiedenprozentiger NaOH oder beim Reifen einer Viscose auftreten, wurde bis in die neueste Zeit von verschiedenen Forschern die Annahme vertreten, daß die Kolloidteilchen micellar gebaut seien. Aus der analytischen Zusammensetzung der Xanthogenate³⁾ schloß Lieser auf einen derartigen Bau und erklärt die Xanthogenierung der Cellulose als micellare Oberflächenreaktion zum Unterschied von der Nitrierung und Acetylierung, bei der die Micellen permutoid durchreagieren. Auch W. Schramek bringt interessante Gesichtspunkte für die Auffassung eines micellaren Baus der Kolloidteilchen in Xanthogenatlösungen⁴⁾; denn das Röntgendiagramm der Xanthogenate ist nach ihm das gleiche wie das der Hydratcellulosen. Daraus schließt er, daß sich die Xanthogenatgruppen nur auf der Oberfläche des Cellulosemicells befinden können, während im Innern der Micelle sich unveränderte Hydratcellulose befindet.

Auf Grund anderer Erfahrungen auf dem Gebiet der Hochmolekularen geht hervor, daß die Cellulosexanthogenate heteropolare Molekülkolloide darstellen. Das Verhalten solcher Produkte ist am Beispiel der polyacrylsauren Salze eingehend studiert worden⁵⁾. Danach sollten die Kolloidteilchen in den Xanthogenatlösungen makromolekular und nicht micellar gebaut sein.

*) zugleich 39. Mittel. über Cellulose; 38. Mittel. vergl. H. Staudinger, Papierfabrikant (im Druck); 194. Mittel. im Druck.

¹⁾ H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —“, Verlag Springer, Berlin (1932), S. 483.

²⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937]; H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937].

³⁾ vergl. Th. Lieser, A. **464**, 43 [1928]; **470**, 104 [1929]; **483**, 132 [1930]; **511**, 128 [1934]; **522**, 56 [1936]; **528**, 276 [1937]; **532**, 96 [1937]; Chem.-Ztg. **60**, 387 [1936].

⁴⁾ vergl. Diskussionsbemerkungen auf der Tagung der Zellstoff- und Papierchemiker, Berlin, 3. Dez. 1937; Papierfabrikant **1938**, 226.

⁵⁾ „Buch“, S. 333; H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. **502**, 201 [1932]; W. Kern, Ztschr. physik. Chem. (A) **181**, 249, 283 [1938].

Um diese Annahme nicht nur durch Analogieschlüsse zu stützen, sondern um sie nach den Methoden der klassischen organischen Chemie zu beweisen, mussten die Xanthogenate in polymeranaloge Derivate verwandelt werden, und zwar in solche Produkte, deren makromolekularer Bau bewiesen war; denn wenn ein solche Überführung von verschiedenen polymerhomologen Xanthogenaten in polymeranaloge Derivate gelingt, dann können die Xanthogenate nicht micellar gebaut sein, sie müssen vielmehr den gleichen makromolekularen Aufbau wie die anderen Cellulosederivate besitzen. Dazu wurden Xanthogenate, die aus Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades gewonnen waren, durch vorsichtiges Verseifen in Cellulosen übergeführt. Diese Cellulosen sind in Schweizers Reagens makromolekular gelöst. Ihr Polymerisationsgrad kann in bekannter Weise durch Viscositätsmessungen in diesem Reagens bestimmt werden⁶⁾.

Der Polymerisationsgrad der Xanthogenate ließ sich durch osmotische Bestimmungen bisher nicht direkt ermitteln. Es lässt sich deshalb auch nicht direkt beweisen, daß Xanthogenate den gleichen Polymerisationsgrad wie die durch Verseifen erhaltenen Cellulosen besitzen. Zum Nachweis, daß beim Verseifen der Xanthogenate zu Cellulosen sich der Polymerisationsgrad nicht ändert, wurde darum folgendes indirekte Verfahren angewandt, das schon früher in der Cellulosechemie mit Erfolg benutzt worden war.

Wird ein Cellulosederivat in ein polymeranaloges Produkt übergeführt, so müssen die η_{sp}/c -Werte im Verhältnis der K_m -Konstanten stehen, da:

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot P \quad (1).$$

Dabei ist η_{sp}/c die spez. Viscosität einer Lösung, die 1 g Substanz in 1 l gelöst enthält. Es gilt also für die η_{sp}/c -Werte polymeranaloger Produkte folgende Beziehung:

$$\eta_{sp}/c : (\eta_{sp}/c)' = K_m : K_m' \quad (2).$$

Da die Gültigkeit der Gleichung (1) für Cellulosen und Cellulosederivate vom Polymerisationsgrad 50-3000 experimentell bewiesen ist⁷⁾, ergibt sich aus Gleich. (2) die Folgerung, daß man aus dem Verhältnis der η_{sp}/c -Werte der Cellulosen in Schweizers Reagens und der Xanthogenate in Natronlauge die K_m -Konstante der Xanthogenate bestimmen kann, da die K_m -Konstante der Cellulose bekannt ist. Voraussetzung für diese Berechnung ist natürlich, daß das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte einer polymerhomologen Reihe von Xanthogenaten in Natronlauge zu denen der daraus gewonnenen Cellulosen in Schweizers Reagens konstant ist. Kennt man auf diese Weise den K_m -Wert der Xanthogenate, so läßt sich ihr Polymerisationsgrad nach Gleich. (1) ermitteln. Stimmt der Polymerisationsgrad der Xanthogenate mit dem der Cellulosen überein, dann ist damit bewiesen, dass es sich beim Übergang der Xanthogenate in Cellulosen um eine polymeranaloge Umwandlung handelt. Damit ist auch der Beweis erbracht, daß die Kolloidteilchen in Lösungen der Xanthogenate makromolekularen Bau besitzen.

2) Darstellung der Xanthogenate.

Zur Durchführung dieser Versuche wurden zwei Reihen von Xanthogenaten hergestellt, und zwar schwach xanthogenierte Produkte, die auf

⁶⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 72 [1936].

⁷⁾ vergl. Tafel 39, H. Staudinger u. F. Reinecke, A. **535**, 47 [1938].

etwa 3 Glucosereste eine Xanthogenatgruppe tragen, und stärker xanthogenierte Produkte, in denen auf etwa 1 Glucoserest eine Xanthogenatgruppe substituiert ist.

Zur Herstellung der ersteren wurden Natroncellulosen bei etwa 3—5°, zur Gewinnung der letzteren bei Zimmertemperatur mit Schwefelkohlenstoff xanthogeniert. Dabei wurde folgendermaßen verfahren: Linters⁸⁾, die verschieden stark gebleicht waren, die also Fasercellulosen von verschiedenem Polymerisationsgrad enthielten, wurden in bekannter Weise mit 18-proz. Natronlauge 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf die Lauge bis auf das dreifache des Ausgangsgewichtes der Cellulose abgepreßt. Die so hergestellte Natroncellulose wurde in der ersten Versuchsreihe 16 Stdn. bei 3—5°, in der zweiten 8—10 Stdn. bei 18—20° unter Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Die gebildeten Xanthogenate wurden zunächst mit kaltem Methanol ausgewaschen und das Methanol durch Äther entfernt. Wie später gefunden wurde, ist es günstiger, mit Äthanol auszuwaschen, da dieser Alkohol weniger leicht umesternd wirkt wie Methanol. Vor allem sind höher xanthogenierte abgebaute Produkte in Äthanol schwerer löslich als in kaltem Methanol.

Tafel 1. Analysenwerte der untersuchten Cellulose xanthogenate.

Nummer	S %	Na %	Ausgewaschen mit
1	10.7	7.7	CH ₃ OH
2	9.6	7.1	CH ₃ OH
3	9.8	7.1	CH ₃ OH
4	10.4	6.9	CH ₃ OH
5	19.9	13.5	CH ₃ OH
6	20.4	11.0	2 Tl. C ₂ H ₅ OH 1 Tl. CH ₃ OH
7	21.8	10.8	C ₂ H ₅ OH
8	21.1	10.6	C ₂ H ₅ OH
9	20.1	11.8	C ₂ H ₅ OH
10	21.8	10.8	CH ₃ OH
11	19.7	11.4	C ₂ H ₅ OH
12	18.9	10.6	CH ₃ OH
Berechnet für:			
C ₆ H ₉ O ₅ Na · CS ₂ · NaOH	21.3	15.3	—
C ₆ H ₉ O ₅ Na · CS ₂ · 1/2 NaOH	22.9	12.3	—
C ₁₂ H ₁₉ O ₁₀ Na · CS ₂ · NaOH	13.9	10.0	—
C ₁₈ H ₂₉ O ₁₅ Na · CS ₂ · 1 NaOH	10.2	7.4	—

Die erhaltenen Xanthogenate wurden im Hochvakuum 24 Stdn. bei 15° getrocknet. Die in der Kälte schwach xanthogenierten Produkte sind unbeständig und werden nach mehrtägigem Stehenlassen unlöslich. Viscositätsmessungen an diesen Stoffen müssen deshalb sofort vorgenommen werden.

Während die oben genannten schwach xanthogenierten Produkte hellgelb und faserig aussehen, sind die höher xanthogenierten Produkte orangehell

⁸⁾ Für die liebenswürdige Überlassung des Ausgangsmaterials danken wir der Fabrik Temming bestens.

und nach dem Trocknen pulvrig. Nur das höchstmolekulare Produkt vom Polymerisationsgrad 800 ist etwas faserig. Diese Xanthogenate sind vielfach nicht völlig einheitlich, sondern enthalten schwächer xanthogenierte Anteile, die schwerer löslich sind. Zur Analyse werden nur solche Produkte verwandt, die vollständig klar löslich sind.

Viscositätsmessungen.

Mit diesen Xanthogenaten wurden Viscositätsmessungen im Gebiet der Sollösung in Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Dazu wurden abgewogene Mengen in einem bestimmten Volumen 8-proz. Natronlauge gelöst. Ein großer Überschuß von Lauge wurde deshalb angewandt, um die poly-ionigen Viscositätserscheinungen, die die Lösungen aller heteropolaren Molekülkolloide zeigen, zurückzudrängen⁹⁾. Lösungen von heteropolaren

Tafel 2. Viscositätsmessungen an Cellulosexanthogenaten in 8-proz. NaOH bei 20°.

	Nr.	c	η_r	η_{sp}/c	
Schwach xanthogenierte Produkte . .	1	0.80	1.108	0.135	
		0.79	1.103	0.131	
	2	0.43 ₇	1.120	0.274	
		0.39 ₃	1.110	0.280	
	3	0.34 ₁	1.115	0.337	
		0.33 ₄	1.107	0.321	
	4	0.17 ₇	1.094	0.530	
		0.18 ₅	1.092	0.500	
	Stark xanthogenierte Produkte	5	1.31	1.089	0.068
			0.88	1.059	0.067
			1.45	1.097	0.067
		6	1.06	1.090	0.085
0.90			1.072	0.080	
7		0.89 ₄	1.074	0.083	
		0.87 ₈	1.100	0.114	
8		0.87 ₄	1.103	0.118	
		0.83 ₅	1.105	0.126	
9		0.53 ₈	1.068	0.126	
		0.77 ₈	1.132	0.170	
10		0.83 ₁	1.149	0.179	
	0.41 ₈	1.093	0.223		
11	0.46 ₂	1.111	0.240		
	0.77 ₂	1.163	0.212		
12	1.11	1.230	0.207		
	0.75 ₅	1.111	0.147		
		1.00	1.152	0.152	

⁹⁾ vergl. H. Staudinger u. E. Trommsdorff, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, Berlin (1932); vergl. ferner W. Kern, Ztschr. physik. Chem. (A) 181, 249 [1938].

Molekülkolloiden verhalten sich nämlich bei Zusatz von genügenden anorganischen Ionen wie solche von homöopolaren¹⁰⁾.

Viscositätsmessungen sind hier weniger gut reproduzierbar als bei homöopolaren Molekülkolloiden; denn die Lösungen der Xanthogenate sind sehr empfindlich und werden leicht verseift (vergl. Tafel 2).

Um die Xanthogenate durch Verseifen in Cellulosen überzuführen, wurden sie unter Eiskühlung mit 5-proz. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und dann 12 Std. bei Zimmertemperatur stengelassen. Wir überzeugten uns dabei durch besondere Versuche, daß unter diesen Bedingungen die Cellulosen nicht abgebaut werden. Die durch Verseifen erhaltenen Cellulosen wurden mehrere Tage mit dest. Wasser bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure gewaschen¹¹⁾, dann wurden sie im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Kupferoxydammoniak ihr Polymerisationsgrad bestimmt.

Vergleicht man die η_{sp}/c -Werte der verschiedenen polymerhomologen Cellulosen in Schweizers Reagens mit den η_{sp}/c -Werten der Xanthogenate in 8-proz. Natronlauge, dann ist das Verhältnis dieser Werte bei den wenig xanthogenierten Cellulosen ein anderes als bei den stärker xanthogenierten.

Tafel 3. Vergleich der η_{sp}/c -Werte von schwach xanthogenierten Cellulosen in Natronlauge mit denen der daraus erhaltenen Cellulosen in Schweizers Reagens.

I	II	III *)	IV	V
Nr.	Schwefelgehalt %	η_{sp}/c der Xanthogenate in 8-proz. NaOH	η_{sp}/c -Werte der Cellulosen in Schweizers Reagens	Verhältnis der η_{sp}/c -Werte III/IV
1	10.7	0.13	0.14	0.93
2	9.6	0.28	0.31	0.90
3	9.8	0.33	0.33	1.00
4	10.4	0.51	0.55	0.93

*) Mittelwerte aus Tafel 2.

In jeder Reihe ist aber das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte der Xanthogenatlösungen zu denen der Celluloselösungen annähernd konstant, obwohl Produkte von sehr verschiedenem Polymerisationsgrad untersucht wurden. Bei den schwach xanthogenierten Produkten, die auf 3—3 $\frac{1}{2}$ Glucoseresste 1 Xanthogenatgruppe tragen, sind die η_{sp}/c -Werte der Xanthogenate in Natronlauge ungefähr gleich den η_{sp}/c -Werten der aus den Xanthogenaten regenerierten Cellulosen in Schweizers Reagens (vergl. Tafel 3). Danach hat die K_m -Konstante der schwach xanthogenierten Produkte auf Grund von Gleich. 2 ungefähr die gleiche Größe wie die K_m -Konstante der Cellulose in Schweizers Reagens. Sie ist also ungefähr 5×10^{-4} .

Vergleicht man dagegen die η_{sp}/c -Werte der Lösungen der stark xanthogenierten Cellulosen in Natronlauge mit den η_{sp}/c -Werten der aus ihnen

¹⁰⁾ Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie z. B. in Lösungen von Schweizers Reagens; vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930].

¹¹⁾ Die peinliche Entfernung der Schwefelsäure ist wichtig, weil sonst beim Trocknen die Schwefelsäure die Celluloseketten abbaut.

erhaltenen Cellulosen in Schweizers Reagens, so ist die spezif. Viscosität der Xanthogenate halb so groß wie die der Cellulosen. Aus diesem Verhältnis der η_{sp}/c -Werte läßt sich wieder die K_m -Konstante dieser stark xanthogenierten Produkte bestimmen. Sie ist ungefähr halb so groß wie die der Cellulosen in Schweizers Reagens und die der schwach xanthogenierten Cellulosen¹²⁾, also ungefähr 2.5×10^{-4} .

Tafel 4. Vergleich der η_{sp}/c -Werte von stark xanthogenierten Cellulosen in Natronlauge mit denen der daraus erhaltenen Cellulosen in Schweizers Reagens.

I	II	III	IV	V
Nr.	Schwefelgehalt %	η_{sp}/c der Xantho- genate in 8-proz. NaOH	η_{sp}/c -Werte der Cellulosen in Schweizers Reagens	Verhältnis der η_{sp}/c -Werte III/IV
5	19.9	0.067	0.125	0.54
6	20.4	0.083	0.145	0.57
7	21.8	0.115	0.210	0.55
8	21.1	0.125	0.233	0.54
9	20.1	0.175	0.350	0.50
10	21.8	0.230	0.440	0.52
11	19.7	0.210	0.425	0.49
12	18.9	0.150	0.313	0.48

Da das Verhältnis der η_{sp}/c -Werte der Xanthogenate zu den η_{sp}/c -Werten der Cellulosen in Schweizers Reagens bei Produkten verschiedenen Polymerisationsgrades ungefähr das gleiche ist, vorausgesetzt, daß Xanthogenate gleichen Baues vorliegen, kann man schon aus diesem Ergebnis schließen, daß die Kolloidteilchen in Xanthogenatlösungen den gleichen Bau besitzen wie die Kolloidteilchen in Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens; denn aus diesem Befund läßt sich folgern, daß es sich beim Übergang der Xanthogenate in Cellulosen um polymeranalogue Umwandlungen handelt. Um dieses Ergebnis übersichtlicher darzustellen, wurden die aus Viscositätsmessungen mittels der obigen K_m -Konstanten errechneten Polymerisationsgrade der Xanthogenate mit denen der aus ihnen verseiften Cellulosen verglichen (Tafel 5).

Aus den in Tafel 5 niedergelegten Ergebnissen erkennt man, daß die Xanthogenate durch Verseifen mit Schwefelsäure in polymeranalogue Cellulosen umgewandelt werden. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß die Kolloidteilchen in verdünnten Viscoselösungen den gleichen makromolekularen Bau besitzen wie die Kolloidteilchen der Cellulose in Schweizers Reagens. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität ist die gleiche wie bei anderen Cellulosederivaten und synthetischen Hochpolymeren. Diese Ergebnisse sind für die Erforschung der Viscose von größter Bedeutung; denn nun können die Viscositätserscheinungen in den Lösungen der Viscose mit der Länge der gelösten Makromoleküle der Cellulosexanthogenate in Zusammenhang ge-

¹²⁾ Auch bei anderen Cellulosederivaten ändert sich der K_m -Wert mit der Zahl der eingeführten Substituenten, z. B. bei Celluloseacetaten (H. Staudinger u. G. Daumiller, A. 529, 250 [1937]) und Celluloseäthern (H. Staudinger u. F. Reinecke, A. 535, 70 [1938]).

Tafel 5. Vergleich des Polymerisationsgrades der Xanthogenate mit dem der aus den Xanthogenaten regenerierten Cellulosen.

	I	II	III
	Nr.	Polymerisationsgrad der Xanthogenate	Polymerisationsgrad der aus den Xantho- genaten gewonnenen Cellulosen
K_m der schwach xantho- genierten Produkte $= 5 \times 10^{-4}$	1	260	280
	2	555	620
	3	660	660
	4	1020	1100
K_m der stark xantho- genierten Produkte $= 2.5 \times 10^{-4}$	5	270	250
	6	330	290
	7	460	420
	8	500	465
	9	700	700
	10	920	880
	11	840	850
	12	600	625

bracht werden. Damit ist ein sicherer Boden für die Erforschung der Viscositätserscheinungen auch von Viscoselösungen gewonnen. Dieser würde fehlen, wenn die Kolloidteilchen Micellen wären, also aus labilen Gebilden beständen, deren Aufbau im Grunde unbekannt bliebe; denn die Länge einer Hauptvalenzkette, die die Micellen aufbauen würde, könnte man nie direkt ermitteln, da sich die Hauptvalenzketten nie völlig isoliert in Lösung befinden würden¹³⁾. Die Unterschiede im kolloiden Verhalten von Xanthogenatlösungen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, beruhen somit auf Unterschieden in der Größe der Makromoleküle. Es ist natürlich zu beachten, daß nie einheitliche Stoffe vorliegen, sondern Gemische von Polymerhomologen mit etwas schwankendem Schwefelgehalt, und daß je nach der Zusammensetzung eines solchen Gemisches die kolloiden Eigenschaften stark wechseln können. Eine weitere Aufgabe besteht also darin, die Polymolekularität¹⁴⁾ solcher Gemische zu erforschen. Wie bei anderen heteropolaren Molekülkolloiden hängt weiter die Viscosität der Xanthogenatlösungen von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ab und wird durch Gegenwart von anorganischen Salzen stark erniedrigt, wie schon lange durch technische Erfahrungen bekannt ist; denn durch solche Zusätze werden die polyionigen Viscositätserscheinungen zurückgedrängt.

Interessant ist endlich die Feststellung, daß die Viscosität der Xanthogenate sehr stark mit dem Xanthogenierungsgrad variiert, und daß höher xanthogenierte Produkte geringere K_m -Werte haben als wenig xanthogenierte, also daß stark xanthogenierte Produkte weniger viscoselösungen

¹³⁾ Der wichtige Unterschied zwischen Hauptvalenzketten, die nach K. H. Meyer u. H. Mark (B. 61, 606 [1928]) infolge ihrer hohen Molkohäsion nicht isoliert in Lösung auftreten, und den Makromolekülen, die mit den gelösten Kolloidteilchen identisch sind (H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]; B. 62, 2893 [1929]) wird in der Literatur häufig übersehen.

¹⁴⁾ Über Polymolekularität und Polydispersität vergl. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochem. 44, 102 [1938].

ergeben als polymeranaloge schwach xanthogenierte. Dadurch findet die in der Celluloseliteratur häufig beschriebene Beobachtung eine Erklärung¹⁵⁾, daß beim Nachreifen einer Xanthogenatlösung ihre Viscosität zunimmt. Bei dem Reifeprozess werden die Xanthogenatgruppen durch Verseifen entfernt. Dadurch — und nicht etwa durch eine Molekülvergrößerung — tritt die Steigerung der Viscosität ein. Diese Viscositätszunahme ist in den hochkonzentrierten Gel-Lösungen, mit denen die Technik arbeitet, viel stärker als in Sollösungen, da mit zunehmender Konzentration die gegenseitige Behinderung der Makromoleküle stärker zunimmt.

Die auffallenden Viscositätserscheinungen der Xanthogenatlösungen lassen sich also durch den makromolekularen Bau ihrer Kolloidteilchen zwanglos erklären, so daß auch hier die Zuhilfenahme besonderer micellarer Vorstellungen überflüssig ist. Auch die Tatsache, daß sich aus einer Viscoselösung die Cellulose mehr oder weniger gut krystallisiert abscheidet, ist ebenfalls mit der makromolekularen Auffassung vereinbar; denn die Fadenmoleküle der Cellulose behalten infolge ihrer Formbeständigkeit auch in Lösung ihre langgestreckte Gestalt bei und können sich deshalb leicht zu Krystalliten zusammenlagern; synthetische Hochpolymere mit Fadenmolekülen, wie z. B. die Polyäthylenoxyde¹⁶⁾, krystallisieren ebenfalls leicht aus ihren Lösungen. Dabei bildet sich infolge der Polymolekularität dieser Stoffe in allen Fällen ein Makromolekülgitter¹⁷⁾ aus.

330. Johann N. Zaganiaris: Studien mit Twitchells Reagens, II. Mitteil.¹⁾: Twitchells Reagens als Katalysator bei der Darstellung von Acetalen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]

(Eingegangen am 17. August 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichtete ich mit Varvoglis über das esterbildende Vermögen von Twitchells Reagens, und zwar bei der Herstellung von gewöhnlichen niedrigmolekularen Estern.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit fand ich, daß es auch bei der Darstellung von acyclischen und cyclischen Acetalen als Katalysator Verwendung finden kann. In den meisten Fällen lehnte ich mich an die Acetalisierungsmethode von E. Fischer und G. Giebe²⁾ an. Bei der Darstellung acyclischer Acetale wurden größtenteils befriedigende Ausbeuten erzielt. Dieselbe Acetalisierungsmethode versagte bei der Anwendung von Benzaldehyd vollkommen; bei der Herstellung von Acetalen der Nitrobenzaldehyde dagegen wurden beträchtliche Mengen der entsprechenden Acetale isoliert; diesen Einfluß stark negativer Gruppen hatte schon E. Fischer beobachtet. Aber auch cyclische Acetale, welche nach verschiedenen Methoden

¹⁵⁾ E. Heuser u. M. Schuster, *Cellulosechem.* **7**, 17 [1926]; H. Fink, H. Stahn u. A. Matthes, *Angew. Chem.* **47**, 602 [1934]; O. Faust, *B.* **62**, 2567 [1929].

¹⁶⁾ Buch, S. 294; E. Sauter, *Ztschr. physik. Chem. (B)* **21**, 186 [1933].

¹⁷⁾ Statt von „Makromolekülgittern“ (H. Staudinger u. R. Signer, *Ztschr. Kristallogr.* **70**, 193 [1929]) wird in der neueren Literatur auch häufig von „gefransten Gittern“ gesprochen.

¹⁾ *B.* **69**, 2277 [1936].

²⁾ *B.* **30**, 3053 [1897].