

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.

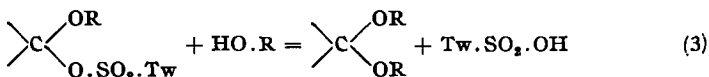
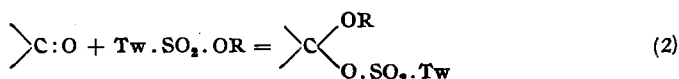
¹⁾ *B.* **69**, 2277 [1936].

²⁾ *B.* **30**, 3053 [1897].

zugänglich sind³⁾, konnte ich mittels Twitchells Reagens — allerdings mit geringer Ausbeute — darstellen. Bei den Versuchen arbeitete ich mit 4—5% Katalysator, auf das Reaktionsgemisch berechnet, und mit einem beträchtlichen Überschuß des in Frage kommenden Alkohols.

Von den nachstehenden Acetalen sind das Önanthaldehyd-dimethylacetal und das *p*-Nitrobenzaldehyd-diäthylacetal erstmalig dargestellt worden.

Die katalysierende Wirkung von Twitchells Reagens wird im vorliegenden Fall so zu erklären sein, daß es nach Gleich. (1) zuerst mit dem Alkohol in Reaktion tritt, wobei ein Ester der Zusammensetzung Tw.SO₂.O.R auftritt, der mit der Carbonyl-Verbindung ein Anlagerungsprodukt nach (2) liefert. Dieses wird nun durch Einwirkung eines zweiten Alkoholmoleküls gespalten unter Bildung des entsprechenden Acetals und Regeneration des Reagens (3):



Die Reaktion könnte auch durch Annahme eines Anlagerungsproduktes des Reagens unmittelbar an die Carbonyl-Gruppe erklärt werden, welches erst durch die Einwirkung des Alkohols in die Endprodukte der oben angegebenen Gleichungen gespalten wird.

Beschreibung der Versuche.

Methylal.

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach der Methode von E. Fischer und G. Giebe²⁾.

60 g 30-proz. Formaldehyd wurden mit 80 g Methylalkohol (entspr. dem Doppelten der theoret. berechneten Menge) und 5.6 g (4% des Reaktionsgemisches) Twitchells Reagens vermischt. Unter Eiskühlung wurden 60 g gekörntes Calciumchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Reaktion verlief sehr stürmisch; das entstandene Methylal schied sich als Öl ab. Nach 24-stdg. Stehenlassen wurde es abgetrennt, mit K₂CO₃ getrocknet und fraktioniert. Sdp. 42—43°. Ausb. 22.5 g (50% d. Th.).

Formaldehyd-diäthylacetal.

Die Darstellung erfolgte wie oben beschrieben unter Verwendung des Doppelten der berechneten Menge Äthylalkohol und 4% Twitchells Reagens, bezogen auf das Formol-Alkohol-Gemisch. Sdp. 87—88°. Ausb. 40% d. Th.

Acetal.

20 g Acetaldehyd wurden mit 80 g absol. Alkohol (doppelter Überschuß) und 4 g Twitchells Reagens unter Eis-Kochsalz-Kühlung vermischt.

³⁾ vergl. z. B. J. Böeseken u. F. Tellegen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 133 [1938].

Nach 3–4-stdg. Stehenlassen im Eisschrank und 20-stdg. bei Zimmertemperatur wurde das entstandene Acetal mit wäßr. K_2CO_3 -Lösung geschüttelt, mit Äther extrahiert, gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert. Sdp. 102–104°. Ausb. 27 g (50% d. Th.), übereinstimmend mit der nach E. Fischer erzielten Ausbeute.

Önanthol-dimethylacetal.

Darstellung wie oben beschrieben. Wasserhelles Öl von angenehmem Geruch. Sdp. 164–165°. Ausb. 62.5% d. Th.

0.02002 g Sbst.: 0.04940 g CO_2 , 0.02270 g H_2O .

$C_9H_{20}O_2$. Ber. C 67.45, H 12.58. Gef. C 67.24, H 12.69.

Önanthol-diäthylacetal.

Darstellung wie oben mit 4% Katalysator, auf die Reaktionsmischung berechnet. Sdp. 203–205°. Ausb. 64% d. Th.

Benzaldehyd-diäthylacetal.

Bei den Versuchen zur Darstellung dieses Acetals versagte unsere Acetalisierungsmethode vollkommen. Auch nach 10-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und 4-tägigem Stehenlassen eines Gemisches von Benzaldehyd, absol. Alkohol und 5% Twitchells Reagens war die Ausbeute gleich Null. Der unveränderte Benzaldehyd wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Überführung ins Oxim abgetrennt.

Dimethylacetale der Nitrobenzaldehyde.

Die Umsetzungen der Nitrobenzaldehyde mit dem 5-fachen Überschuß an Methylalkohol in Anwesenheit von 4% Twitchells Reagens lieferten alle drei isomeren Acetale.

Die Ausbeuten mit *o*- und *m*-Benzaldehyd waren befriedigend (60% und 70% d. Th.). Bei dem *p*-Produkt betrug die Ausbeute nur 30% d. Th. Ein großer Teil des Aldehyds wurde zurückgewonnen.

Sdp. des *o*-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals 114–116°/6 mm, des *m*-Produkts 137–138°/6 mm, des *p*-Produkts 142–144°/6 mm.

Diäthylacetale der Nitrobenzaldehyde.

Auf ähnliche Weise wie oben wurden dargestellt:

o-Nitrobenzaldehyd-diäthylacetal, Sdp.₆ 130–132°. Ausb. 65% d. Th.

m-Verbindung, Sdp.₆ 145–146°. Ausb. 68% d. Th.

p-Verbindung, grünlich-gelbes Öl, Sdp.₆ 153–155°. Ausb. 30% d. Th.; ein großer Teil des nicht verbrauchten Aldehyds konnte zurückgewonnen werden.

0.01560 g Sbst.: 0.03341 g CO_2 , 0.00948 g H_2O . — 0.05328 g Sbst.: 3.1 ccm N (32.5°, 752 mm).

$C_{11}H_{15}O_4N$. Ber. C 58.65, H 6.71, N 6.22. Gef. C 58.40, H 6.80, N 6.43.

Glykolformal.

10 g 30-proz. Formaldehyd wurden mit 25 g Äthylenglykol (4-fache Menge) und 1.75 g Twitchells Reagens (entspr. 5% des Reaktionsgemisches) vermischt. Nach allmählichem Hinzufügen von 10 g gekörntem $CaCl_2$ wurde 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gehalten und dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion und mehrstündigem Stehen-

lassen wurde das entstandene cyclische Acetal mit Äther extrahiert, die Ätherlösung gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und, nach dem Abdestillieren des Äthers, das Acetal fraktioniert. Sdp. 75—77°. Ausb. nur 30% d. Th.

Önanthol-äthylencacetal.

11 g Önanthol wurden mit 25 g Äthylenglykol (4-facher Überschuß) und 1.8 g (= 5%) Twitchells Reagens vermischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das entstandene cyclische Acetal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung wie oben behandelt. Sdp. des Acetals 201—203°. Ausb. nur 25% d. Th.

Benzil-glykol-diacetal.

Dieses Diacetal wurde vor kurzem von J. Böeseken und F. Tellegen³⁾ aus den Komponenten und konz. H_2SO_4 dargestellt. Es konnte bei Zusatz von 5% Twitchells Reagens zum Reaktionsgemisch aus Benzil und dem 4-fachen Überschuß von Äthylenglykol auch nach dieser Methode in kleiner Ausbeute rein erhalten werden. Nach den Angaben der genannten Forscher wurde 2 Stdn. auf 100° erhitzt; nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur schied sich das Diacetal in kristalliner Form ab. Mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 183°.

331. Wilhelm Sandermann: Über die Zusammensetzung und die Biogenese der ursprünglichen Harzsäuren.

[Aus d. Privatlaborat. Dr. O. Arrhenius in Grödinge-Kagghamra bei Stockholm.]
(Eingegangen am 3. August 1938.)

Die Coniferenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ bilden sehr leicht Mischkristalle miteinander, weshalb die Isolierung oder gar quantitative Bestimmung der Komponenten ihrer Gemische zu den schwierigsten Aufgaben der Harzchemie gehört.

Nach neueren Ergebnissen kommen wohl hauptsächlich Dextropimarsäure, Lävopimarsäure, Proabietinsäure und vielleicht eine geringe Menge Abietinsäure (Sylvinsäure) in Coniferenbalsamen vor. Außer der Dextropimarsäure werden sie durch Mineralsäuren zur Abietinsäure isomerisiert. Bestimmt man nach der Isomerisierung die spezifische Drehung ($[\alpha]_D$)_E, so kann man den Gehalt an Dextropimarsäure berechnen¹⁾ nach der Gleichung:

$$\% \text{ Dextropimarsäure} = D = 100 \frac{([\alpha]_D)_E + 104.2}{79.3 + 104.2} = 100 \frac{([\alpha]_D)_E + 104.2}{183.5} \quad (1).$$

Für diese Bestimmung sind Art des Lösungsmittels und die Konzentration nicht gleichgültig.

Bei der Lävopimarsäure bietet die analytische Auswertung der Diensynthese von O. Diels und K. Alder eine Bestimmungsmöglichkeit. Von den bisher untersuchten Harzsäuren reagiert allein die Lävopimarsäure bei Raumtemperatur mit Maleinsäureanhydrid und Chinonen²⁾. Durch titri-

¹⁾ W. Sandermann, Seifensieder-Ztg. — Der chem.-techn. Fabrikant, Nr. 22, S. 402 und Nr. 23, S. 421 [1937] (Bull. Inst. Pin Nr. 30, Juli 1937, 137).

²⁾ H. Wienhaus u. W. Sandermann, B. 69, 2202 [1936].