

**378. Hermann Staudinger und Ingo Jurisch: Über makromolekulare Verbindungen, 202. Mitteil.\*): Über den oxydativen Abbau von Cellulosen in Phosphorsäure.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1938.)

Die Viscosität der Lösungen von Cellulose und ihren Derivaten kann in weiten Grenzen schwanken und ist sehr leicht veränderlich; z. B. nimmt die Viscosität einer Schweizer-Lösung beim Stehenlassen stark ab. Bei niedermolekularen Stoffen lassen sich derart beträchtliche Änderungen ihrer physikalischen Eigenschaften auf leicht nachweisbare chemische Umsetzungen ihrer Moleküle zurückführen. Die Tatsache, daß man eine chemische Umwandlung bei der Cellulose nicht nachweisen konnte, auch wenn sich die Viscosität ihrer Lösung beträchtlich änderte, führte in Verbindung mit einer Reihe anderer Beobachtungen dazu, diese Unbeständigkeit der Lösungen mit einem micellaren Aufbau ihrer Kolloidteilchen in Verbindung zu bringen; denn die Micellen sind naturgemäß labile Verbände, da in ihnen die Moleküle nur durch sekundäre Kohäsionskräfte zusammengehalten werden. Dies ist eine Auffassung, die von P. Karrer<sup>1)</sup>, K. Hess<sup>2)</sup> und anderen Bearbeitern dieses Gebietes seit Jahren vertreten wird.

Tatsächlich sind die Kolloidteilchen in Lösungen der Cellulose und ihrer Derivate stabile Makromoleküle. Die Unterschiede in der Viscosität von Celluloselösungen beruhen danach auf Unterschieden in der Größe der Makromoleküle; denn es existiert nicht eine Cellulose, sondern eine polymerhomologe Reihe derselben. So müssen auch die Viscositätsänderungen der kolloiden Lösungen mit Änderungen des Polymerisationsgrades der Cellulose in Zusammenhang stehen. Dieser ändert sich z. B. dadurch, daß die Cellulose durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel oxydativ abgebaut wird. Es ist somit die Frage zu entscheiden, wieso Lösungen, die stabile Makromoleküle enthalten, derart leicht verändert werden. Der Beantwortung dieser Frage ist die folgende Untersuchung gewidmet.

Die Annahme, daß die Viscositätsänderungen von Celluloselösungen irgendwie mit einem oxydativen Abbau in Zusammenhang stehen, ist in der Celluloseliteratur ebenfalls vielfach erörtert worden. Auch wurde nachgewiesen, daß schon geringe Mengen von Sauerstoff genügen, um erhebliche Viscositätsänderungen herbeizuführen. H. Hibbert und J. L. Parsons<sup>3)</sup> zeigten z. B., daß schon 0.01 Atom Sauerstoff je Glucoserest ausreicht, um die Viscosität von Celluloselösungen auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Betrages herabzusetzen. E. Scheller<sup>4)</sup> beobachtete, daß bei Zutritt von nur 0.007% Sauerstoff, bezogen auf das Gewicht trockner Cellulose, zu einer Lösung von Cellulose in Schweizers Reagens ein Abfall der Viscosität um etwa 10% eintrat, woraus er für die zur Oxydation verwandte Cellulose einen Polymerisationsgrad von etwa 300 errechnet. W. Weltzien und G. zum Tobel<sup>5)</sup>,

\*) zugl. 41. Mitteil. über Cellulose; 201. Mitteil.: H. Staudinger, Über die Entwicklung der makromolekularen Chemie in „Der feste Körper“, Verlag Hirzel, Leipzig 1938, S. 105; 40. Mitteil. über Cellulose: H. Staudinger, Zellstoff u. Papier 8 [1938].

1) „Polymere Kohlehydrate“, Leipzig 1925.

2) „Chemie der Cellulose“, Leipzig 1928.

3) Cellulosechem. 7, 97 [1926].

4) Melliand Textilber. 16, 787 [1935].

5) B. 60, 204 [1927].

ebenso P. Waentig<sup>6)</sup> ermittelten die bei der Oxydation von Alkalicellulosen aufgenommene Menge Sauerstoff und stellen fest, daß sie sehr gering ist.

Da heute Beziehungen zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad bekannt sind, und da man weiter den Polymerisationsgrad der Cellulose durch Viscositätsmessungen leicht bestimmen kann, ist es möglich, den oxydativen Abbau der Cellulose genauer aufzuklären. In den im folgenden beschriebenen Versuchen stellten wir fest, welche Sauerstoffmengen notwendig sind, um Cellulosen zu solchen vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad abzubauen. Wir untersuchten dabei den oxydativen Abbau von Lösungen der Cellulose in Phosphorsäure mit ganz verdünnten Kaliumpermanganatlösungen; diese Lösung in Phosphorsäure wurde gewählt, weil sie zum Unterschied von der Lösung der Cellulose in Schweizers Reagens gegen Luftsauerstoff unempfindlich ist. Dabei wurde der Polymerisationsgrad der Cellulose in diesen Lösungen vor und nach der Oxydation direkt durch Viscositätsmessungen nach A. af Ekenstam<sup>7)</sup> bestimmt und so die Größe des Abbaus ermittelt. Die Lösungen der Cellulose<sup>8)</sup> in Phosphorsäure stellten wir nach den Angaben dieses Autors her. Dazu wurde Cellulose bei 0° unter Rühren und unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd zunächst bis zur vollständigen Durchtränkung mit 11.64-mol. Phosphorsäure vom spezif. Gewicht 1.5596 behandelt, dann weiter bis zur Lösung mit 14.87-mol. Phosphorsäure vom spezif. Gewicht 1.6982. Von der ersten Säure wurden 7.6 ccm, von der zweiten 32.4 ccm angewandt, so daß die Cellulose in 40 ccm ungefähr 14.2-mol. Phosphorsäure mit einem spezif. Gewicht von ungefähr 1.670 gelöst wurde. Es wurde so viel Cellulose gelöst, daß sich ein  $\eta_{sp}/c$ -Wert von ungefähr 0.1—0.2 ergab. Nach Filtrieren durch ein Jenaer Glasfilter wurde im Ostwaldschen Viscosimeter die Durchlaufzeit der Lösung bestimmt. Die Durchflußzeit des Lösungsmittels ergab sich nach Bestimmung des spezif. Gewichts<sup>9)</sup> durch Ablesen aus einer vorher für das Viscosimeter festgelegten Eichkurve, in der das spezif. Gewicht der Phosphorsäure verschiedener Konzentration gegen ihre Durchflußzeit in Sekunden aufgetragen war. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wurde nach der Formel

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

berechnet.  $\eta_{sp}/c$  ist die spezif. Viscosität einer Lösung, die 1 g im Liter gelöst enthält. Für  $K_m$  wurde der Wert  $18 \times 10^{-4}$  eingesetzt<sup>10)</sup>. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulose sei an einem Beispiel erläutert:

<sup>6)</sup> Papierfabrikant, 26. Fest- u. Auslandsheft, S. 64 [1928].

<sup>7)</sup> B. 69, 549 [1936]; Dissertat. Lund [1936].

<sup>8)</sup> Sehr hochmolekulare Produkte vom Polymerisationsgrad über 2000, deren Untersuchung besonders interessant gewesen wäre, sind in Phosphorsäure nicht mehr löslich.

<sup>9)</sup> Nach A. af Ekenstam kann die Beeinflussung des spezif. Gewichts der Phosphorsäure durch die gelöste Cellulose vernachlässigt werden. Zur Bestimmung des spezif. Gewichts der Lösung muß vorher die bei 0° gelöste Gasmenge entfernt werden, die sich bei 20° in kleinen Bläschen abscheidet.

<sup>10)</sup> vergl. A. af Ekenstam, loc. cit.; H. Staudinger u. G. Daumiller, B. 70, 2508 [1937].

Tafel 1. Bestimmung des Polymerisationsgrades von Baumwollcellulose in Phosphorsäure.

Einwaage in 40 ccm	C	Durchlaufzeit der Lösung	Spezif. Gewicht der Lösung	Durchlaufzeit des Lösungs- mittels	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$	Poly- merisations- grad
0.004407	0.1102	156.5	1.6689	127.5	0.227	2.06	1150

Nachdem der Polymerisationsgrad der Cellulose in der Phosphorsäurelösung ermittelt war, wurde in 20 ccm dieser Lösung die Cellulose durch Behandeln mit  $n/_{1000}$ -Kaliumpermanganat<sup>11)</sup> abgebaut, und zwar wurde so viel davon zugesetzt, daß die spezif. Viscosität auf etwa die Hälfte sank.

Bei 0<sup>0</sup> wurde unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd und kräftigem Rühren die zum Abbau der Cellulose nötige Menge Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zugegeben; diese wurde dabei sofort entfärbt. Der Polymerisationsgrad nach diesem Abbau wurde wie vorher durch Bestimmung der Viscosität und des spezif. Gewichts der Lösung ermittelt. Aus letzterem ergab sich wieder nach der Eichkurve die Ausflußzeit des Lösungsmittels<sup>12)</sup>.

Die Durchführung des oxydativen Abbaues einer Baumwollcellulose zur Bestimmung ihres Polymerisationsgrades ist in Tafel 2 angeführt, die zeigt, wie die Baumwolle, deren Polymerisationsgrad nach Tafel 1 ermittelt wurde, bis zum halben Polymerisationsgrad abgebaut wird.

Tafel 2. Bestimmung des Polymerisationsgrades von Baumwollcellulose nach der Oxydation in 20 ccm der Lösung.

Zugegebene ccm $n/_{1000}$ -KMnO <sub>4</sub>	Durchlaufzeit der Lösung	Spezif. Gewicht der Lösung	Durchlaufzeit des Lösungs- mittels	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$	Poly- merisations- grad
0.17	137.6	1.6643	123.4	0.114	1.03	570

Es werden also 0.0022 g Cellulose vom Polymerisationsgrad 1150 in 20 ccm Phosphorsäure durch einen Zusatz von 0.17 cm  $n/_{1000}$ -Kaliumpermanganat bis zu einem Polymerisationsgrad von 570 abgebaut. Ein Mol dieser Cellulose, also 186000 g Cellulose, verbrauchen danach 14373 ccm  $n$ -Kaliumpermanganat; diese Permanganatmenge entspricht 7.18 Gramm-Atomen Sauerstoff. Es sind also 7.18 Gramm-Atome Sauerstoff notwendig, um eine Cellulose vom Polymerisationsgrad 1150 zu einer solchen vom halben Polymerisationsgrad zu spalten.

In Tafel 3 sind die Ergebnisse des oxydativen Abbaus einer ganzen Reihe von polymerhomologen Cellulosen zusammengestellt. Es ist natürlich schwierig, den Permanganatzusatz so zu bemessen, daß die Cellulosen gerade auf die Hälfte abgebaut werden. Darum wurde bei den in Tafel 3 zusammengestellten Versuchen der Polymerisationsgrad bestimmt, bis zu dem die Cellulose bei Zusatz einer bestimmten Permanganatmenge abgebaut wurde. Aus

<sup>11)</sup> Bei Cellulosen vom Polym.-Grad unter 350 wurde mit  $n/_{300}$ -Kaliumpermanganat abgebaut, um eine zu starke Herabsetzung der Phosphorsäurekonzentration zu vermeiden.

<sup>12)</sup> Das in der Phosphorsäure gelöste Mangansalz blieb wegen der geringen Menge bei der Bestimmung des spezif. Gewichtes unberücksichtigt.

dieser wurden dann die Gramm-Atome Sauerstoff berechnet, die notwendig sind, um ein Mol der betreffenden Cellulose zur Hälfte abzubauen. Diese Werte sind in der letzten Spalte der Tafel 3 angegeben.

Tafel 3. Sauerstoffverbrauch beim oxydativen Abbau von Cellulose in Phosphorsäure.

Material	Poly- merisations- grad vor der Oxydation	Poly- merisations- grad nach der Oxydation	Abbau in %	Sauerstoffverbrauch in Gramm-Atomen	
				auf 1 Mol Cellulose bei vorhan- dem Abbau	berechnet auf 50 % Abbau
Baumwolle . . . . .	1150	570	50	7.18	7.18
Baumwolle . . . . .	990	580	41	5.25	6.50
Zellstoff . . . . .	940	430	54	4.00	3.75
Linters . . . . .	940	450	52	4.00	3.75
Zellstoff . . . . .	920	490	47	4.00	4.25
Linters . . . . .	910	490	46	4.00	4.25
Linters . . . . .	910	520	43	3.75	4.25
Linters . . . . .	900	710	21	1.50	3.50
Linters . . . . .	890	680	23	1.50	3.25
Ramie . . . . .	870	450	48	3.75	4.00
Linters . . . . .	850	510	40	3.75	4.75
Linters . . . . .	800	530	34	3.50	5.00
Linters . . . . .	800	580	28	2.00	3.50
Linters . . . . .	710	360	50	4.75	4.75
Linters . . . . .	680	250	63	4.50	3.75
Linters . . . . .	580	190	67	5.00	3.75
Baumwolle . . . . .	580	360	38	2.50	3.25
Baumwolle . . . . .	570	360	37	2.75	3.75
Linters . . . . .	530	330	38	1.75	2.25
Linters . . . . .	520	320	39	1.75	2.25
Linters . . . . .	510	210	58	1.75	1.50
Linters . . . . .	490	280	43	1.75	2.00
Zellstoff . . . . .	490	290	41	1.75	2.25
Linters . . . . .	450	260	42	1.50	1.75
Ramie . . . . .	450	250	44	1.50	1.75
Zellstoff . . . . .	430	250	42	1.50	1.75
Linters . . . . .	340	220	35	2.00	2.75
Linters . . . . .	330	200	39	3.00	3.75
Linters . . . . .	310	280	10	0.40	2.00
Linters . . . . .	280	230	17	0.57	1.50
Linters . . . . .	220	130	41	1.50	2.25
Linters . . . . .	200	105	48	2.50	2.50

Trotzdem sehr verschiedene Cellulosen, Baumwolle, Linters, Ramie und Zellstoffe untersucht wurden, ist die zur Spaltung eines Cellulosemoleküls auf die Hälfte seines Polymerisationsgrades verbrauchte Sauerstoffmenge nicht sehr verschieden. Bei höherpolymeren Produkten ist sie etwas größer als bei abgebauten; ob der höhere Sauerstoffverbrauch im ersteren Falle darauf zurückzuführen ist, daß die höhermolekularen Produkte noch Verunreinigungen enthalten, die Sauerstoff verbrauchen, oder ob bei diesen Produkten innerhalb der Kette andere, nicht zu einer Spaltung führende Oxydationen vor sich

gehen, läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden. Möglicherweise ist der je Mol Cellulose berechnete größere Sauerstoffverbrauch der höhermolekularen Produkte einfach auf Versuchsfehler zurückzuführen, die sich mit der kleiner werdenden Einwaage bei steigendem Polymerisationsgrad stärker auswirken.

Das Ergebnis, daß eine sehr geringe Sauerstoffmenge die Cellulosemoleküle bis zur Hälfte ihres Durchschnittspolymerisationsgrades abbaut, läßt wichtige Rückschlüsse auf den Verlauf des Abbaus zu. Dieser findet nicht derart statt, daß vom Ende der Fadenmoleküle her ein Glucoserest nach dem anderen wegoxydiert wird; denn in diesem Falle müßte eine sehr viel größere Sauerstoffmenge verbraucht werden, um eine hochmolekulare Cellulose bis zum halben Polymerisationsgrad abzubauen; weiter müßte die Hälfte der Cellulose dabei zerstört werden. Dies ist nicht der Fall, sondern die Menge Cellulose ist nach dem oxydativen Abbau praktisch die gleiche wie vorher. Danach verläuft der oxydative Abbau des Cellulosemoleküls derart, daß der Sauerstoff an den Glucoseresten in der Kette angreift. Für einen solchen Abbau bestehen verschiedene Möglichkeiten.

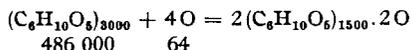
Es können einmal sämtliche Glucosereste in der Kette gleichmäßig leicht oxydiert werden. In diesem Falle müßte aus einer einheitlichen Cellulose von hohem Polymerisationsgrad ein polymolekulares Gemisch von abgebauten Cellulosen von verschiedensten Polymerisationsgraden, vom niedrigsten bis zum höchsten, entstehen. Weiter können aber auch die mittleren Bindungen der Fadenmoleküle etwas empfindlicher sein als die an den Enden der Kette befindlichen. In diesem Falle würde vor allem eine Mittelspaltung der Fadenmoleküle eintreten, und es wäre eine geringere Sauerstoffmenge notwendig, um eine bestimmte Cellulose zu einer solchen vom halben Polymerisationsgrad abzubauen, als bei der ersten Annahme. Da nun nach den Versuchen der Tafel 3 in den meisten Fällen schon 2—4 Sauerstoffatome genügen, um eine Cellulose zu einer solchen vom halben Polymerisationsgrad abzubauen, so ist die zweite Annahme die wahrscheinlichere.

Es besteht aber noch die weitere Möglichkeit, daß die Fadenmoleküle der Cellulose nicht ganz gleichmäßig gebaut sind, sondern an einigen Stellen reaktionsfähige Gruppen besitzen, an denen das Oxydationsmittel besonders leicht angreift. Nach den Versuchen von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>13)</sup> enthalten die Makromoleküle der Cellulose auf je 96 Glucosereste eine COOH-Gruppe. Danach kann im Cellulosemolekül nach etwa 100 Glucoseresten ein Glucuronsäurerest eingelagert sein. Wenn letztere Gruppe leichter als der Glucoserest oxydiert wird, dann ist ebenfalls verständlich, daß eine sehr geringe Sauerstoffmenge ausreicht, um ein langes Cellulosemolekül in ein solches vom halben Polymerisationsgrad zu verwandeln.

Die endgültige Aufklärung des Verlaufes der Spaltung wird man erst durch Untersuchung der Spaltprodukte erhalten. Gewinnt man aus einer einheitlichen Cellulose hohen Molekulargewichts ein relativ einheitliches Oxydationsprodukt, so würde ein solcher Befund für die Mittelspaltung sprechen, während das Entstehen eines polymolekularen Gemisches zeigen würde, daß die Spaltung an verschiedenen Stellen des Cellulosemoleküls erfolgt ist.

<sup>13)</sup> B. 70, 2345 [1937] u. frühere Arbeiten.

Da auf Grund obiger Versuche zur Spaltung eines Moleküls Cellulose zu einer solchen vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad etwa 4 Sauerstoffatome notwendig sind, genügen 64 g Sauerstoff, um etwa  $\frac{1}{2}$  Tonne Cellulose vom Polymerisationsgrad 3000 zu einer solchen vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad abzubauen. Mit anderen Worten ist schon 1 mg Sauerstoff ausreichend, um  $7\frac{1}{2}$  g Cellulose weitgehend chemisch zu verändern.



Wenn hochmolekulare Cellulose durch derartig geringe Mengen Sauerstoff zu einer solchen vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad abgebaut wird, so hat dies eine starke Änderung der Viscosität ihrer Lösungen zur Folge. Die spezif. Viscosität von niederviscosen Sollösungen sinkt dabei auf die Hälfte, diejenige der hochviscosen Gellösung<sup>14)</sup> viel stärker, da im Gebiet der Gellösung sich die Viscosität nicht proportional dem Polymerisationsgrad ändert. Z. B. sinkt die spezif. Viscosität einer 0.1-proz. Lösung einer Cellulose vom Polymerisationsgrad 3000 in Schweizer-Lösung nach ihrem Abbau zu einer solchen vom Polymerisationsgrad 1500 schätzungsweise auf  $\frac{1}{5}$  des ursprünglichen Betrages<sup>15)</sup>. Bei Eukolloiden, also makromolekularen Verbindungen mit sehr langen Fadenmolekülen, genügen also schon sehr geringe Mengen eines reaktionsfähigen Stoffes, um die Fadenmoleküle zu spalten und dadurch eine erhebliche Änderung der Viscosität der Lösung hervorzurufen<sup>16)</sup>. Da man früher die Molekülgröße der Cellulose nicht kannte, hatte man auch keine Vorstellung über die Geringfügigkeit dieser Stoffmengen, die einen solchen Abbau der Fadenmoleküle herbeiführen können.

Die auffallende Veränderlichkeit der makromolekularen Stoffe beruht also nicht etwa auf einer besonderen Empfindlichkeit ihrer Makromoleküle, sondern darauf, daß sehr geringe Mengen eines reaktionsfähigen niedermolekularen Stoffes ausreichend sind, um ein Makromolekül chemisch zu verändern. Aus diesem Grunde ist es auch schwierig, an makromolekularen Stoffen Umsetzungen vorzunehmen, ohne daß sich der Polymerisationsgrad ändert, also makromolekulare Stoffe in polymeranalogue Derivate zu verwandeln<sup>17)</sup>.

Wie stark sich makromolekulare und niedermolekulare Verbindungen in bezug auf die Mengen eines reaktionsfähigen niedermolekularen Stoffes, die zur Umwandlung sämtlicher Moleküle notwendig sind, unterscheiden, geht aus einem Vergleich des oxydativen Abbaus eines Oligosaccharids mit dem der Cellulose hervor. Macht man die allerdings noch nicht bewiesene Annahme, daß zur Spaltung einer Tetraose in zwei Spaltstücke vom gleichen Molekulargewicht ebenfalls 4 Sauerstoffatome notwendig sind, dann können

<sup>14)</sup> Über Sollösungen und Gellösungen vergl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, Berlin, 1932, S. 131.

<sup>15)</sup> Die Molekulargewichts-Steigungskonstante für Cellulose in Schweizer-Lösung wurde noch nicht ermittelt. Die obigen Angaben gelten für Cellulosenitrate, bei denen die Molekulargewichts-Steigungskonstante bekannt ist. Vergl. H. Staudinger u. M. Sorkin, B. 70, 1993 [1937]; bei der obigen Berechnung wurde angenommen, daß die Konstanten für Cellulose etwa dieselben sind wie für Cellulosenitrate.

<sup>16)</sup> Gleiches ist beim Kautschuk der Fall. Vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 68, 730 [1930]; Buch, S. 437.

<sup>17)</sup> Vergl. darüber die gleichzeitig erscheinende 200. Mittel. in der Chemiker-Zeitung.

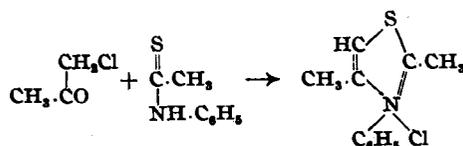
64 g Sauerstoff nur 666 g Tetraose oxydativ zerstören. 1 mg Sauerstoff würde nur 10 mg Tetraose oxydativ abbauen können, während durch diese Sauerstoffmenge 7.5 g Cellulose in ein Produkt vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad verwandelt werden. Läßt man 1 mg Sauerstoff auf 7.5 g Tetraose einwirken, so werden dadurch nur 0.13% der Tetraosemoleküle oxydativ abgebaut. Die entstandenen Abbauprodukte würden nur eine geringfügige Verunreinigung der Tetraose darstellen, die ihre physikalischen Eigenschaften nicht beeinflussen. Diese Verunreinigung wäre überdies durch Umkrystallisieren leicht zu entfernen. So würde man dem oxydativen Abbau des niedermolekularen Stoffes durch eine solch geringe Menge Sauerstoff kaum eine Beachtung schenken, während die Cellulose durch die gleiche Menge Sauerstoff weitgehend verändert wird.

Da sehr geringe Sauerstoffmengen notwendig sind, um Cellulose weitgehend abzubauen, entsteht schließlich die Frage, warum bei den mannigfaltigen Bleichprozessen, denen Baumwolle und Zellstoffe unterworfen werden, diese nicht viel mehr geschädigt werden. Der Grund dafür, daß man Bleichprozesse durchführen kann, ohne Cellulose stark abzubauen, liegt darin, daß Nebenprodukte, die man durch Bleichen entfernen will, noch viel leichter oxydiert werden als die Cellulose selbst. Es ist aber bekannt, daß bei unvorsichtiger Bleiche starke Faserschädigungen eintreten, die mit einem starken Abbau der Cellulose zusammenhängen<sup>18)</sup>. Die Mengen Oxydationsmittel, die notwendig sind, um Faserzellulosen von einem bestimmten Polymerisationsgrad auf die Hälfte abzubauen, sollen noch bestimmt werden, da die Beantwortung dieser Frage für die Beurteilung der Bleichprozesse von Bedeutung ist.

### 379. Johannes Götze: *Optisch aktive Cyaninfarbstoffe.*

[Aus d. wissenschaftl. Laboratorien d. Firma Otto Perutz, München.]  
(Eingegangen am 5. Oktober 1938.)

Cyaninfarbstoffe können an den verschiedensten Stellen des Moleküls asymmetrische Kohlenstoffatome tragen. Schon vor längerer Zeit wurden Indocarbocyanin-*ms*-tartrat und Indocarbocyanin-*l*-tartrat in einer inzwischen zurückgezogenen Patentanmeldung genannt. Viel interessanter war es aber, Cyaninfarbstoffe darzustellen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Farbstoff-Kation besitzen. Es gibt hierzu zahlreiche Möglichkeiten. Recht einfach erschien ein durch die Arbeiten von Todd, Bergel und Karimullah<sup>1)</sup> vorgezeichneter Weg. Diese Autoren fanden, daß man glatt zu *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-thiazoliumsalzen kommt, wenn man z. B. Chloraceton mit einem *N*-substituierten Thioacetamid umsetzt:



<sup>18)</sup> Über die Größe des Abbaus der Cellulose durch Behandeln mit Oxydationsmitteln vergl. H. Staudinger u. I. Jurisch, *Papierfabrikant* **35**, 459 [1937].

<sup>1)</sup> B. **69**, 217 [1936].