

### 419. Hermann Staudinger und Friedrich Reinecke: Über makromolekulare Verbindungen, 203. Mittel.\*): Über das Viscositätsgesetz in der Cellulosereihe<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 28. Oktober 1938.)

#### 1) Viscositätsgesetz für Lösungen von kugelförmigen Molekülen.

Die spezifische Viscosität ( $\eta_{sp}$ ) gleich konzentrierter Lösungen von Stoffen mit kugelförmigen Molekülen ist unabhängig von ihrem speziellen chemischen Aufbau und ihrer Größe dieselbe: Für diese Lösungen gilt — und zwar sowohl für solche von niedermolekularen als auch von makromolekularen Stoffen — das von Einstein für Kolloide gefundene Gesetz:

$$\eta_{sp} = K \cdot c \quad (1)$$

Dabei ist K gleich 0.025 für 1-vol.-proz. Lösungen, allerdings unter der Voraussetzung, daß die Solvation der gelösten kugelförmigen Teilchen im Vergleich zu ihrem Volumen vernachlässigt werden kann. Dies ist bei Gummiguttsuspensionen<sup>2)</sup>, ferner bei natürlichen und synthetischen Latices<sup>3)</sup> der Fall. Aus der Größe der Abweichungen der experimentell gefundenen K-Werte von dem berechneten Wert kann auf die Größe der Solvation der gelösten kugelförmigen Teilchen geschlossen werden. So ist z. B. die spezifische Viscosität<sup>4)</sup> einer 1-vol.-proz. Lösung von Pentabenzoylglucose (Mol.-Gew. 700) und Pentaacetylglucose (Mol.-Gew. 350) in verschiedenen Lösungsmitteln 0.03—0.035; in der Lösung der zweiten Substanz sind 1.8-mal mehr

Tafel 1. Spezifische Viscosität von 1-vol.-proz. Lösungen von polymerhomologen Glykogenen und Glykogen-acetaten.

	Mol.-Gew.	Lösungsmittel	$\eta_{sp}$ 1-vol.-proz.
Glykogene . . . . .	800 000	$n_{10}$ -Chlorcalciumlösung	0.13
	800 000	Formamid	0.14
	280 000	Wasser	0.13
	280 000	$n_{10}$ -Chlorcalciumlösung	0.13
	280 000	Formamid	0.14
	66 000	Wasser	0.13
Glykogen-acetate	66 000	$n_{10}$ -Chlorcalciumlösung	0.13
	66 000	Formamid	0.13
	1 500 000	Chloroform	0.14
	480 000	Chloroform	0.14
	112 000	Chloroform	0.17

\*) 202. Mittel.: H. Staudinger u. I. Jurisch, B. 71, 2283 [1933], zugl. 42. Mittel. über Cellulose; 41. Mittel., loc. cit.

<sup>1)</sup> vergl. dazu I. Mittel. über Molekulargewichtsbestimmungen an Celluloseäthern: H. Staudinger u. F. Reinecke, A. 535, 47 [1938].

<sup>2)</sup> M. Bancelin, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1382 [1911].

<sup>3)</sup> H. Staudinger, H. Josef u. E. O. Leupold, A. 488, 150 [1931]; H. Staudinger u. E. Husemann, B. 68, 1691 [1935].

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. E. Werner, B. 70, 2140 [1937].

Moleküle vorhanden als in der Lösung der ersteren. Infolge der Solvatation ist der gefundene  $K$ -Wert hier etwas höher als der berechnete. Ebenso haben 1-vol.-proz. Lösungen von polymerhomologen Glykogenen und Glykogenacetaten, die sich durch ihre Molekulargewichte stark unterscheiden, in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche spezifische Viscosität<sup>6)</sup>. Die Konstante  $K$  ist hier etwa 5-mal größer als die berechnete infolge der großen Solvatation der stark verzweigten kugelförmigen Moleküle, die möglicherweise auch noch Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen enthalten.

## 2) Viscositätsgesetze für Lösungen von Fadenmolekülen.

Ganz anders verhalten sich Stoffe mit Fadenmolekülen. Bei diesen ist die spezifische Viscosität gleich konzentrierter Lösungen nicht unabhängig von der Molekülgröße, sondern wächst proportional der Länge der Fadenmoleküle an; Voraussetzung hierfür ist, daß niederviscose Sollösungen vorliegen, in denen die Wirkungsbereiche der gelösten Fadenmoleküle sich nicht gegenseitig überschneiden. Der gefundene Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht ( $M$ ) wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt<sup>6)</sup>:

$$\tau_{sp} = K_m \cdot M \cdot c_{gm} \text{ oder } \tau_{sp} = K_m \cdot P \cdot c \quad (2)$$

$c_{gm}$  ist die Konzentration einer Lösung in Grundmolen pro  $l$ ,  $c$  diejenige in Gramm pro  $l$ ,  $K_m$  ist eine experimentell bestimmte Konstante,  $P$  der Polymerisationsgrad.

Diese Beziehung (2) ist bei Cellulose und Cellulosederivaten für Produkte vom Polymerisationsgrad 80 bis 3000 experimentell bewiesen (vergl. Tafel 3)<sup>7)</sup>. Trotz dieses weiten Gültigkeitsbereichs würde der in Formel (2) wiedergegebene Zusammenhang nur eine Regel darstellen, falls die  $K_m$ -Konstanten der einzelnen polymerhomologen Reihen, die sich in ihrer Größe unterscheiden, nicht zueinander in Beziehung stehen würden, sondern die Größe der  $K_m$ -Konstante in unbekannter Weise vom Bau der Fadenmoleküle abhängig wäre.

Tatsächlich ist dies bei niedermolekularen und hemikolloiden Kohlenwasserstoffen mit Fadenmolekülen nicht der Fall. Dividiert man nämlich die für die verschiedenen polymerhomologen Reihen gefundenen  $K_m$ -Konstanten durch die Zahl der Kettenatome des Grundmoleküls, so erhält man für ein Kettenglied die (Kettenäquivalent)  $K_{aeq}$ -Konstante. Diese ist in den oben genannten Beispielen annähernd gleich, und zwar beträgt sie  $0.9-0.95 \times 10^{-4}$  in Benzollösung<sup>8)</sup>. Für niedermolekulare und hemikolloide Kohlenwasserstoffe besteht also der Zusammenhang:

$$\tau_{sp} = K_{aeq} \cdot n \cdot c \quad (3)$$

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, A. **530**, 1 [1937].

<sup>6)</sup> H. Staudinger, Ztschr. physik. Chem. (A) **153**, 391 [1931]; „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, Berlin, 1932, S. 131.

<sup>7)</sup> vergl. Tafel 39 in der 190. Mittelteil.: H. Staudinger u. F. Reinecke, A. **535**, 47 [1938].

<sup>8)</sup> H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer, Berlin, 1932, S. 68; B. **65**, 267 [1932]; Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

Dabei ist  $n$  die Zahl der Kettenglieder in den Fadenmolekülen; diese ist gleich dem Produkt des Polymerisationsgrades mit der Zahl der Kettentatome im Grundmolekül. Somit ist bei diesen Produkten die spezif. Viscosität gleich konzentrierter Lösungen unabhängig vom Durchmesser der Fadenmoleküle gleich, falls diese die gleiche Länge besitzen. Die spezif. Viscosität solcher Stoffe ist also unabhängig davon, ob eine große Zahl von Molekülen mit kleinem oder eine geringere Zahl mit größerem Durchmesser gelöst ist. Es ist also

$$K_{\text{aeq. } n} = K_n \quad (4)$$

Dann gilt für solche Produkte gleicher Kettenlänge die Beziehung:

$$\eta_{\text{sp}} = K_n \cdot c \quad (5)$$

Mit anderen Worten: für Lösungen von Stoffen mit Fadenmolekülen gleicher Länge, aber verschiedenen Durchmessers gilt eine dem Einsteinschen Gesetz (1) analoge Beziehung, aber mit der Einschränkung, daß je nach der Länge der Fadenmoleküle der Faktor  $K_n$  einen verschiedenen Wert hat. Die Änderung dieses Faktors  $K_n$  mit wachsender Kettenlänge wurde durch Formel (4) wiedergegeben. Allerdings ist zu beachten, daß beim Einsteinschen Gesetz (1) die Konzentration in Vol.-%, bei den Formeln (2) bis (5) in  $g$  pro  $l$  angegeben ist<sup>9)</sup>. Wenn man vorläufig diesen Unterschied vernachlässigt, und Lösungen, die 10 g Substanz in 1 l gelöst enthalten, als 1-vol.-proz. ansieht, kann man abschätzen, bei welcher Kettenlänge  $n$  der Faktor  $K_n$  in der Formel (5) den gleichen Wert wie die Konstante  $K$  in der Formel (1) besitzt. Dies ist bei Paraffinen und Derivaten mit einer Kettenlänge von etwa 26 Kettengliedern der Fall. Diese besitzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in 1-proz. Lösungen eine spezif. Viscosität von ungefähr 0.025.

Tafel 2. Spezifische Viscosität 1-proz. Lösungen von Paraffinen und Paraffinderivaten in Benzol bei 20°.

Substanz <sup>10)</sup>	$n$	$\eta_{\text{sp}}$ 1 %
<i>n</i> -Heptakosan .....	27	0.026
Myriston .....	27	0.027
Laurinsäureanhydrid .....	25	0.022
Laurinsäure .....	26	0.023
Nonyladipinat .....	26	0.024
Squalen .....	24	0.023
Hydrosqualen .....	24	0.022

<sup>9)</sup> Von einer Angabe der Konzentration in Vol.-% wurde abgesehen, da das spezif. Gewicht bei vielen makromolekularen Produkten nur ungenau bekannt ist und sich vielfach nur schwer bestimmen läßt. Dabei kann man annehmen, daß es sich bei den verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe praktisch nicht unterscheidet und auch bei verschieden gebauten Produkten, wie z. B. den Methyl-, Äthyl- und Benzylcellulosen, nicht sehr verschieden ist.

<sup>10)</sup> H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 707 [1935]. H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 727 [1935]. H. Staudinger u. P. Mojen, Kautschuk 1936, S. 122.

Da die Formel (3) für niedermolekulare und hemikolloide Kohlenwasserstoffe, deren Viscosität höher ist als die des Lösungsmittels, allgemein gültig ist, wurde diese Beziehung als Viscositätsgesetz für Lösungen mit Fadenmolekülen bezeichnet<sup>11)</sup>, obwohl sie sich noch nicht aus allgemeinen Strömungsgesetzen ableiten ließ<sup>12)</sup>.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes für Fadenmoleküle ist dabei an die gleiche Voraussetzung wie das Einsteinsche Gesetz gebunden, nämlich daran, daß die Solvation der gelösten Teilchen im Vergleich zu ihrem Volumen vernachlässigt werden kann. Bei Sphärokolloiden mit kompakten kugelförmigen Teilen wie Gummigutt- und Latexlösungen ist dies der Fall, da die Oberfläche der gelösten Teilchen im Verhältnis zu ihrer Masse gering ist. Bei Linearkolloiden spielt wegen ihrer großen Oberfläche die Solvation eine sehr große Rolle. Verhältnismäßig geringe Unterschiede in der Solvation der Fadenmoleküle machen sich hier durch Änderungen der Viscosität viel stärker bemerkbar als bei kompakten kugelförmigen Teilchen.

Aus diesem Grunde wird man auch die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle nur dann nachweisen können, wenn alle Fadenmoleküle gleichartig solvatisiert sind. Dies trifft aber nur dann zu, wenn Fadenmoleküle mit ähnlichem Bau, aber verschiedenem Durchmesser im gleichen Lösungsmittel gelöst sind. Da aber verschiedene Lösungsmittel z. B. die Kohlenwasserstoffe ungleichartig solvatisieren, so ist die  $K_m$ -Konstante von Lösungsmittel zu Lösungsmittel etwas verschieden; sie ist für Lösungen von Kohlenwasserstoffen in Tetrachlorkohlenstoff um etwa 15% höher als für Lösungen in Benzol<sup>10)</sup>.

### 3) Das Viscositätsgesetz in der Cellulosereihe.

Ganz besonders unterscheiden sich die  $K_m$ -Konstanten der verschiedenen polymerhomologen Reihen der Cellulose und Cellulosederivate<sup>13)</sup> untereinander, wie Tafel 3 zeigt.

Infolge der großen Unterschiede zwischen den  $K_m$ -Konstanten kann man hier nicht entscheiden, ob die Gleichung (2) nur eine Regel wiedergibt, oder ob ihr eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für Lösungen von Fadenmolekülen zugrunde liegt. In letzterem Fall müßten die Unterschiede in den  $K_m$ -Konstanten der einzelnen Reihen auf einer verschiedenartigen Solvation der Cellulosederivate beruhen.

Um zu prüfen, ob die  $K_m$ -Konstante unabhängig vom Durchmesser der Fadenmoleküle gleich bleibt, müssen solche Cellulosederivate verglichen werden, von denen zu erwarten ist, daß sie trotz verschiedenen Durchmessers ihrer Moleküle annähernd gleich stark solvatisiert sind. Aus diesem Grunde bestimmten wir die  $K_m$ -Konstanten von Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Benzylcellulosen. Da vollständig substituierte Produkte bei diesen Cellulosederivaten nur schwer zugänglich sind, benutzten wir zur Untersuchung technische Produkte, die pro Grundmol 2.1—2.3 Alkylgruppen trugen. Die restlichen Hydroxylgruppen dieser Äther wurden darauf durch Acetyl-

<sup>11)</sup> H. Staudinger, Buch, S. 56; B. 65, 267 [1932]; Ztschr. Elektrochem. 40, 434 [1934].

<sup>12)</sup> vergl. dazu z. B. J. M. Burgers, „Second Report on Viscosity and Plasticity“, Amsterdam 1938.

<sup>13)</sup> vergl. Tab. 39 in der Arbeit H. Staudinger u. F. Reinecke, A. 535, 95 [1938].

gruppen ersetzt, und in einer zweiten Untersuchungsreihe wurden für diese acetylierten Celluloseäther ebenfalls die  $K_m$ -Konstanten bestimmt.

Tafel 3.  $K_m$ -Konstanten von Cellulose und Cellulosederivaten.

Derivat	Lösungsmittel	Osmotisch und viscosimetrisch bestimmt für Durchschn.-Polym.-Grade	$K_m \cdot 10^4$
Cellulose .....	Schweizers Reagens	20—3000	5
Cellulosenitrate (12—13% N) ...	Aceton	60—3000	11
	Butylacetat		14
Cellulosetriacetate .....	<i>m</i> -Kresol	90—1800	6.3
	Chloroform		5.3
Cellite (40—43% $\text{CH}_3\text{CO}$ ) .....	<i>m</i> -Kresol	90—400	8
	Aceton		9
Methyl-cellulose			
24—45.6% $\text{CH}_3\text{O}$ .....	<i>m</i> -Kresol	20—500	14—12.5
36—45.6% $\text{CH}_3\text{O}$ .....	Chloroform		11
30—45.6% $\text{CH}_3\text{O}$ .....	Eisessig	200—450	10
22—33% $\text{CH}_3\text{O}$ .....	Wasser	200—500	11
Methyl-acetyl-cellulose*) .....	<i>m</i> -Kresol		6.3—12.5
	Chloroform	150—1000	5.3—11
	Eisessig		9—10
Äthylcellulose (45—54.9% $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )	<i>m</i> -Kresol	90—300	11
	Chloroform		12.5
Äthyl-acetyl-cellulose*) .....	<i>m</i> -Kresol		6.3—11
	Chloroform	90—300	5.3—12.5
	Eisessig		9—10

\*) Die  $K_m$ -Konstante ist abhängig vom Acetylgehalt.

Die Untersuchungen über Methyl- und Äthylcellulose wurden schon früher veröffentlicht<sup>14)</sup>. Der Versuchsteil bringt die Ergebnisse über Butyl- und Benzylcellulose. In Tafel 4 sind die gefundenen  $K_m$ -Konstanten zusammengestellt.

Danach sind die  $K_m$ -Konstanten der verschiedenen Celluloseäther annähernd gleich, obwohl ihre Grundmolekulargewichte sich sehr stark unterscheiden. Die geringen Unterschiede beruhen wohl auf der nicht völlig gleichartigen Solvation der verschiedenen Celluloseäther. So rührt die relativ hohe  $K_m$ -Konstante der Methylcellulosen in *m*-Kresol vermutlich daher, daß sie mit dem Lösungsmittel eine oxoniumartige Verbindung eingeht<sup>15)</sup>. Die Konstanten der Ätheracetate sind innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen<sup>16)</sup>.

<sup>14)</sup> H. Staudinger u. F. Reinecke, A. 585, 47 [1938].

<sup>15)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. 67, 84 [1934].

<sup>16)</sup> Bei diesen hochpolymeren Produkten kann man nicht erwarten, Konstanten mit derselben Genauigkeit zu erhalten wie bei einheitlichen niedermolekularen Stoffen; denn alle diese Produkte sind nur polymereinheitliche Stoffe. Die Ungenauigkeit ist also hier durch die Polymolekularität der Stoffe bedingt.

Tafel 4.  $K_m$ -Konstanten von Celluloseäthern und ihren Acetaten, bei denen 2.2 Hydroxylgruppen pro Grundmolekül alkyliert sind.

Cellulosederivate	Lösungsmittel	Äther		Ätheracetate	
		Grundmolekulargew.	$K_m \cdot 10^4$	Grundmolekulargew.	$K_m \cdot 10^4$
Methylcellulose .....	Chloroform	193	11	227	10
	<i>m</i> -Kresol	—	13	—	11
Äthylcellulose .....	Chloroform	224	12.5	258	11.5
	<i>m</i> -Kresol	—	11	—	10
Butylcellulose .....	Chloroform	287	10.5	317	10
Benzylcellulose .....	Chloroform	360	12	392	11
	<i>m</i> -Kresol	—	10.5	—	11

Durch diese Versuche ist auch auf dem Gebiet der Cellulose nachgewiesen, daß die Beziehung (2) ein allgemeines Gesetz für Lösungen von Fadenmolekülen darstellt. Die spezif. Viscosität gleich konzentrierter Lösungen von verschiedenen Cellulosederivaten ist nur von der Länge der Moleküle abhängig, nicht aber von ihrem Durchmesser. So besitzen z. B. gleich konzentrierte Sollösungen von polymeranalogen Methylcellulosen und Benzylcellulosen die gleiche spezif. Viscosität in Chloroformlösung, obwohl in jener Lösung 1.85-mal mehr Fadenmoleküle enthalten sind als in dieser; denn die Grundmolekulargewichte der Methylcellulose verhalten sich zu dem der Benzylcellulose wie 193:360. Danach sind gleich konzentrierte Sollösungen von polymeranalogen Cellulosederivaten gleich viscos, vorausgesetzt, daß die Solvatation der verschiedenen polymeranalogen Derivate die gleiche ist.

Nachdem an diesen Celluloseäthern die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bewiesen worden ist, kann man folgern, daß die Unterschiede in den  $K_m$ -Konstanten bei den andern Cellulosederivaten darauf beruhen, daß ihre Fadenmoleküle verschieden solvatisiert werden. Die leicht löslichen Cellulosenitrate, deren Moleküle stark solvatisiert werden, haben eine höhere  $K_m$ -Konstante als die relativ schwer löslichen Celluloseacetate. Viscositätsuntersuchungen können also dazu dienen, die Unterschiede in der Solvatation der Fadenmoleküle zu studieren.

Die allgemeine Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle läßt weiter noch einen Schluß über die Gestalt der Moleküle zu. Die Moleküle können in Lösung nicht „geknäuelte“ sein, wie vielfach angenommen wurde, um ihre hohe Viscosität zu erklären<sup>17)</sup>; es wäre dann unverständlich, weshalb die Benzylcellulose mit ihren großen Seitenketten die gleiche  $K_m$ -Konstante wie die Methylcellulose besitzt. Diese Fadenmoleküle müssen also auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit auch im gelösten Zustand langgestreckt sein und haben somit eine ähnliche Form wie im Krystall, nur mit dem Unterschied, daß sie in Lösung stärkere Schwingungen ausführen als im festen Zustand.

Zum gleichen Ergebnis über die Form der Cellulosemoleküle kommen R. Signer und P. v. Tavel<sup>18)</sup> durch Bestimmung der Sedimentations-

<sup>17)</sup> vergl. z. B. den Aufsatz von W. Kuhn, *Angew. Chem.* **51**, 640 [1938].

<sup>18)</sup> *Helv. chim. Acta* **21**, 544 [1938].

geschwindigkeit der Methylcellulose in der Ultrazentrifuge. Sie sagen dazu folgendes.

„Geknäuelte Moleküle sind auszuschließen, weil die Sedimentationskonstante in der Größenordnung mit der schlanker Ellipsoide übereinstimmt. Zwischen ganz gestreckten und schwach gekrümmten Formen kann nicht entschieden werden. Eine geringe Solvatation deutet sich darin an, daß die beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeiten einige Prozente unter den für glatte Ellipsoide berechneten liegen.“

Beide Untersuchungsmethoden führen zum gleichen Ergebnis, nämlich, daß die Moleküle der Cellulose und ihrer Derivate in Lösung eine gestreckte Form besitzen. Dieser Befund ist insbesondere für die Beurteilung des Spinnprozesses bei der Kunstfaserherstellung von Bedeutung.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Butylcellulose.

##### 1) Fraktionierung und chemische Zusammensetzung der Präparate.

Zur Verfügung stand eine technische Butylcellulose<sup>19)</sup>. Da es für die Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten wichtig ist, möglichst polymer-einheitliche Produkte zu erhalten, wurde die Butylcellulose durch Lösen in Dioxan und stufenweises Ausfällen durch allmählichen Zusatz von Wasser in einzelne Fraktionen zerlegt und diese nochmals durch Umfällen gereinigt. Zur Untersuchung kamen drei Fraktionen, die im folgenden als IA, IA 1 und IB bezeichnet werden. Nach der Analyse haben die drei Fraktionen ungefähr die gleiche Zusammensetzung, und zwar sind pro Grundmol etwa 2.2 Hydroxylgruppen veräthert.

Tafel 5. Analysen der Butylcellulosen.

Fraktion	Durchschnittlicher Polym.-Grad	Analysen	
		% C	% H
IA	120	62.1	9.75
IA 1	125	62.3	9.91
IB	70	62.2	9.71
berechnet für			
2.2 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		62.1	9.65
2.3 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		62.9	9.80

Danach ist das Grundmolekulargewicht der Butylcellulose = 288.

Die freien Hydroxylgruppen dieser Butylcellulose wurden dann weiter acetyliert. Die Veresterung wurde wie bei der Methyl- und der Äthylcellulose<sup>14)</sup> durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Pyridin herbeigeführt.

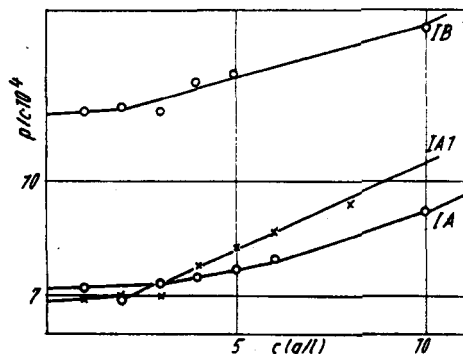
<sup>19)</sup> Das Produkt wurde uns in entgegenkommender Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Tafel 6. Analyse der Butyl-acetyl-cellulose.

Fraktion	Durchschn. Polym.-Grad	Analysen		
		% C	% H	% CH <sub>3</sub> CO
IA	115	61.9	8.92	9.85
berechnet für 2.2 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		61.8	9.18	10.78
2.3 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		64.0	9.31	9.35

Daraus berechnet sich das Grundmolekulargewicht der Butylacetylcellulose zu 319.

## 2) Die $K_m$ -Konstanten der Butylcellulose und Butyl-acetylcellulose.



Abbild. 1. Osmotische Drücke von Butyl- und Butyl-acetyl-cellulosen in Chloroform.

○ Butyl-cellulose, × Butyl-acetylcellulose.

Zur Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten wurden einmal osmotische Messungen an den Produkten ausgeführt, und zwar in dem von G. V. Schulz beschriebenen Osmometer<sup>20)</sup> bei 27°. Wie bei allen Linearkolloiden sind auch hier die  $(p/c)c$ -Werte nicht konstant, sondern nehmen mit steigender Konzentration zu. Die Molekulargewichte wurden aus den  $\lim p/c$ -Werten, die durch graphische Extrapolation (vergl. Abbild. 1) ermittelt wurden, nach der van't Hoff'schen Gleichung berechnet (vergl. Taf. 7).

Tafel 7. Osmotische Drücke von Butylcellulosen und Butyl-acetylcellulosen in Chloroform.

c (g pro l)	$p \times 10^3$	$p/c \times 10^3$	$\lim p/c \times 10^3$	Mol.-Gew.
Butylcellulose IA				
1	0.72	0.72	0.72	34 500
2	1.38	0.69		
3	2.18	0.73		
4	2.99	0.75		
5	3.83	0.77		
6	4.73	0.79		
10	9.20	0.92		
Butylcellulose IA 1				
1	0.69	0.69	0.69	35 500
2	1.40	0.70		
3	2.14	0.71		
4	3.15	0.79		
5	4.14	0.83		
6	5.25	0.88		
10	9.80	0.98		

<sup>20)</sup> G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 317 [1936].



Tafel 7 (Fortsetzung).

c (g pro l)	$p \times 10^3$	$p/c \times 10^3$	lim $p/c \times 10^3$	Mol.-Gew.
Butylcellulose I B				
1	1.18	1.18	1.18	21000
2	2.38	1.19		
3	3.55	1.18		
4	5.05	1.26		
5	6.43	1.28		
10	14.40	1.40		
Butylacetylcellulose IA 1				
1	0.69	0.69	0.68	36500
2	1.39	0.70		
3	2.09	0.70		
4	3.10	0.78		
5	3.30	0.83		
6	5.23	0.87		
8	7.50	0.94		
10	9.90	0.99		
20	27.40	1.37		

Weiter wurde die spezif. Viscosität in Chloroform im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° ermittelt und daraus die  $\eta_{sp}/c$ -Werte bestimmt. Aus den durch osmotische Messungen erhaltenen Molekulargewichten wurden der Polymerisationsgrad und nach der Gleichung (2) die  $K_m$ -Konstante ermittelt.

Tafel 8. Die  $K_m$ -Konstanten der Butylcellulose und der Butylacetylcellulose.

Fraktion	Durchschn. Mol.-Gew. osmotisch	Durchschn. Polym.-Grad	$\eta_{sp}/c$ in Chloroform	$K_m \times 10^4$
Butylcellulosen				
IA	34500	120	0.132	11
IA 1	35500	125	0.130	10.4
IB	21000	70	0.072 <sub>6</sub>	10.1
Butyl-acetyl-cellulose				
IA 1	36500	115	0.118	10.3

## II) Benzylcellulose.

### 1) Fraktionierung und chemische Zusammensetzung der Präparate.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche standen zwei technische Benzylcellulosen zur Verfügung<sup>21)</sup>. Diese Produkte wurden durch Lösen in Dioxan

<sup>21)</sup> Für die Überlassung der Produkte sprechen wir den Direktionen der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werke Leverkusen und Elberfeld, unsern verbindlichsten Dank aus.

und stufenweises Ausfällen durch allmählichen Zusatz von Wasser in einzelne Fraktionen zerlegt, um möglichst polymereinheitliche Produkte zu erhalten. Die Fraktionen wurden dann nochmals umgefällt. Nach der Analyse sind pro Grundmolekül 2.1—2.2 Hydroxylgruppen veräthert.

Tafel 9. Analysen der Benzylcellulosen.

Fraktion	Durchschn. Polym.-Grad	Analysen	
		% C	% H
I 1	195	70.8	6.28
I 2	125	70.5	6.17
I 3	55	70.5	6.34
II 1	145	71.2	6.19
II 2	95	72.3	6.27
II 3	40	70.8	6.27
berechnet für			
2.1 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		70.8	6.47
2.2 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		71.5	6.43

Es berechnet sich hieraus das Grundmolekulargewicht für die Benzylcellulose I zu 355, für die Benzylcellulose II zu 360.

Die freien Hydroxylgruppen dieser Benzylcellulosen wurden mit Essigsäureanhydrid und Pyridin verestert. Hier stimmt der Acetylgehalt mit den berechneten Werten nicht restlos überein, was auf eine geringe Verseifung beim Ausfällen der Acetate in wäßriger Lösung zurückzuführen ist.

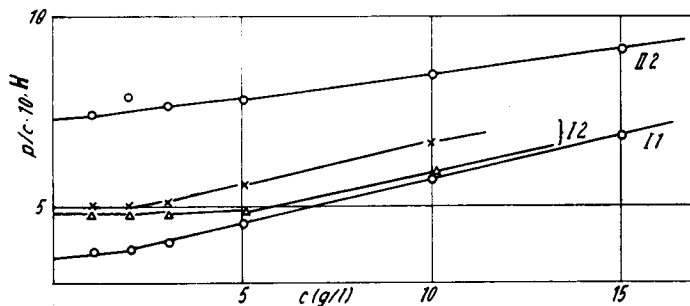
Tafel 10. Analysen der Benzyl-acetyl-cellulosen.

Fraktion	Durchschn. Polym.-Grad	Analysen		
		% C	% H	% CH <sub>3</sub> CO
I 1	190	70.8	6.28	8.40
I 2	130	70.2	6.42	7.40
I 3	55	69.9	6.15	10.19
II 1	160	70.4	6.40	6.46
II 2	110	70.1	6.50	8.24
II 3	40	70.5	6.28	8.76
berechnet für				
2.1 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		69.5	6.29	9.94
2.2 verätherte Hydroxylgruppen pro Grundmol .....		70.3	6.24	8.71

Es berechnet sich hieraus das Grundmolekulargewicht  
für die Benzyl-acetylcellulose I zu 390,  
für die Benzyl-acetylcellulose II zu 392.

2) Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten.

Durch Ausführung von osmotischen Messungen in Chloroform und Dioxan wurden die Molekulargewichte der Benzyl- und Benzyl-acetylcellulose festgestellt<sup>22)</sup> (vergl. Abbild. 2 und Tafeln 11 und 12).



Abbild. 2. Osmotische Drücke von Benzyl-cellulosen und Benzyl-acetyl-cellulosen in Chloroform (Dioxan).

○ Benzyl-cellulose. × Benzyl-acetylcellulose in Chloroform.  
△ Benzyl-acetylcellulose in Dioxan.

Tafel 11. Osmotische Drücke von Benzylcellulosen in Chloroform.

c (g pro l)	$p \times 10^3$	$p/c \times 10^3$	lim $p/c \times 10^3$	Mol.-Gew. osmotisch
Benzylcellulose I, 1. Fraktion				
1	0.38	0.38	0.37	67000
2	0.77	0.39		
3	1.22	0.41		
5	2.32	0.46		
10	5.75	0.58		
15	10.40	0.69		
Benzylcellulose I, 2. Fraktion				
1	0.58	0.58	0.56	44000
2	1.11	0.56		
3	1.83	0.61		
5	3.20	0.64		
10	8.00	0.80		
Benzylcellulose II, 1. Fraktion				
1	0.49	0.49	0.48	52000
2	1.04	0.52		
5	3.13	0.62		
10	7.70	0.72		

<sup>22)</sup> Bei osmotischen Messungen von Benzylcellulosen in Dioxan treten Unregelmäßigkeiten auf, ähnlich wie sie z. B. von G. V. Schulz bei der Methylcellulose beobachtet worden sind. Ztschr. physik. Chem. (A) 177, 453 [1936]. Die  $(p/c)$ -Kurve durchläuft bei 0.3% ein Minimum. Ähnliche Beobachtungen machten auch R. O. Herzog u. M. Spurlin, Ztschr. physik. Chem. (A) 156a, Bodenstein-Festband, 239, bei osmotischen Messungen von unvollständig substituierten Benzylcellulosen in Methylglykolacetat.

Tafel 11 (Fortsetzung).

c (g pro l)	p × 10 <sup>3</sup>	p/c × 10 <sup>3</sup>	lim p/c × 10 <sup>3</sup>	Mol.-Gew. osmotisch
Benzylcellulose II, 2. Fraktion				
1	0.74	0.74	0.73	34000
2	1.59	0.79		
3	2.20	0.77		
5	3.90	0.78		
10	8.50	0.85		
15	13.70	0.91		

Tafel 12. Osmotische Drucke von Benzyl-acetyl-cellulosen in Chloroform und Dioxan.

c (g pro l)	p × 10 <sup>3</sup>	p/c × 10 <sup>3</sup>	lim p/c × 10 <sup>3</sup>	Mol.-Gew.
Benzylacetylcellulose I, 1. Fraktion				
in Chloroform				
1	0.32	0.32	0.33	75000
2	0.70	0.35		
3	1.12	0.37		
5	1.99	0.40		
10	5.20	0.52		
15	9.80	0.65		
in Dioxan				
1	0.33	0.33		
2	0.65	0.32		
3	0.98	0.33		
5	1.70	0.36		
10	4.30	0.43		
15	7.80	0.52		
Benzylacetylcellulose I, 2. Fraktion				
in Chloroform				
1	0.50	0.50	0.48	51000
2	1.00	0.50		
3	1.52	0.51		
5	2.79	0.56		
10	6.70	0.67		
15	11.30	0.75		
in Dioxan				
1	0.49	0.49		
2	0.98	0.49		
5	2.38	0.48		
10	6.00	0.60		
15	9.90	0.66		
Benzylacetylcellulose II, 1. Fraktion				
in Chloroform				
1	0.40	0.40	0.39	63000
2	0.86	0.41		
3	1.32	0.44		
5	2.22	0.44		
10	6.15	0.62		
15	10.90	0.73		

Tafel 12 (Fortsetzung).

c (g pro l)	$p \times 10^3$	$p/c \times 10^3$	$\lim p/c \times 10^3$	Mol.-Gew.
in Dioxan				
1	0.39	0.39		
2	0.77	0.39		
3	1.18	0.39		
5	2.12	0.42		
10	4.90	0.49		
15	8.50	0.57		
Benzylacetylcellulose II, 2. Fraktion				
in Chloroform				
1	0.56	0.56	0.56	44000
2	1.14	0.57		
3	1.77	0.59		
5	3.20	0.64		
10	7.10	0.71		
15	12.60	0.83		
in Dioxan				
1	0.57	0.57		
2	1.10	0.55		
3	1.65	0.55		
5	3.05	0.61		
10	6.40	0.64		
15	10.50	0.70		

Zur Bestimmung der  $K_m$ -Konstanten wurden Viscositätsmessungen im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° an Sollösungen in Chloroform und *m*-Kresol durchgeführt. Aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten und den osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden berechnen sich die  $K_m$ -Konstanten für Benzylcellulose und Benzyl-acetyl-cellulose.

Tafel 13. Die  $K_m$ -Konstanten der Benzylcellulose.

Fraktion	Durchschn. Polym.-Grad osmotisch	$K_m \times 10^4$	
		$\eta_{sp}/c$ in Chloroform	$\eta_{sp}/c$ in <i>m</i> -Kresol
I <sub>1</sub>	195	0.240	12.3
I <sub>2</sub>	125	0.140	11.2
II <sub>1</sub>	145	0.188	13.0
II <sub>2</sub>	95	0.120	12.6

Tafel 14. Die  $K_m$ -Konstanten der Benzyl-acetyl-cellulose.

Fraktion	Durchschn. Polym.-Grad osmotisch	$K_m \times 10^4$	
		$\eta_{sp}/c$ in Chloroform	$\eta_{sp}/c$ in <i>m</i> -Kresol
I <sub>1</sub>	190	0.228	12.0
I <sub>2</sub>	130	0.136	10.6
II <sub>1</sub>	160	0.168	10.5
II <sub>2</sub>	110	0.102	9.3

## 2) Polymeranaloge Umsetzungen an Butyl- und Benzylcellulosen.

Der makromolekulare Bau der Cellulose und ihrer Derivate wurde vor allem durch Überführung in polymeranaloge Produkte bewiesen<sup>23</sup>). Da es gelingt, polymerhomologe Produkte der verschiedenen Reihen durch chemische Umsetzungen in Derivate überzuführen, die die gleichen Durchschnittspolymerisationsgrade wie die Ausgangsprodukte besitzen, so müssen die Glucosebausteine in diesen Kolloidteilchen durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sein. Auch bei den beschriebenen Cellulosederivaten fanden wir neue Beispiele für solche polymeranaloge Umsetzungen. Wie die unvollständig verätherten Methyl- und Äthylcellulosen bei der Acetylierung in polymeranaloge Derivate übergeführt werden können, so lassen sich auch die Butylcellulosen zu polymeranalogen Butylacetylcellulosen umsetzen.

Tafel 15. Butylcellulosen und polymeranaloge Butyl-acetyl-cellulosen.

Fraktion	Butylcellulosen		Butylacetylcellulosen	
	$\eta_{sp}/c$ in Chloroform	Durchschn. Polym.-Grad	$\eta_{sp}/c$ in Chloroform	Durchschn. Polym.-Grad
IA 1	0.130	125	0.118	115
IB	0.072 <sub>5</sub>	70	0.077	75

Die Tafel 16 bringt weiter eine Zusammenstellung der Umsetzungen von polymerhomologen Benzylcellulosen zu polymeranalogen Benzylacetylcellulosen. Die Durchschnittspolymerisationsgrade aller Produkte wurden durch osmotische Molekulargewichtsbestimmungen ermittelt.

Tafel 16. Benzylcellulosen und polymeranaloge Benzyl-acetyl-cellulosen.

Fraktion	Benzylcellulose		Benzylacetylcellulose	
	Mol.-Gew. osmotisch	Durchschn. Polym.-Grad	Mol.-Gew. osmotisch	Durchschn. Polym.-Grad
I <sub>1</sub>	67000	195	75000	190
I <sub>2</sub>	44000	125	51000	130
II <sub>1</sub>	52000	145	63000	160
II <sub>2</sub>	34000	95	44000	110

Es wurden auch einige relativ niedermolekulare Benzylcellulosen untersucht (vergl. I 3 und II 3 der Tafel 17). Die Durchschnittspolymerisationsgrade dieser Produkte konnten bisher nicht durch osmotische Messungen ermittelt<sup>24</sup>), sondern mußten aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten berechnet werden. Auch diese Pro-

<sup>23</sup>) 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]; H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2296 [1937]; H. Staudinger u. F. Reinecke, A. **535**, 47 [1938].

<sup>24</sup>) Es ist schwierig, geeignete Membranen für solch relativ niedermolekulare Produkte herzustellen.

dukte wurden in polymeranaloge Acetate übergeführt. Daraus kann man folgern, daß das Viscositätsgesetz, dessen Gültigkeit für die höherpolymeren durch direkte osmotische und viscosimetrische Messungen bewiesen ist, auch für diese relativ niederpolymeren Produkte noch gültig ist.

Tafel 17. Viscositätsmessungen an Benzylcellulosen und polymeranalogen Benzyl-acetyl-cellulosen.

Fraktion	Benzylcellulosen					Benzylacetylcellulosen $K_m = 11 \times 10^{-4}$						
	Polym.-Grad osmotisch	in Chloroform $K_m = 12 \times 10^{-4}$		in <i>m</i> -Kresol $K_m = 10 \times 10^{-4}$		Polym.-Grad osmotisch	in Chloroform		in <i>m</i> -Kresol		in Benzol	
		$\tau_{sp}/c$	Durchschnittl. Polym.-Grad	$\tau_{sp}/c$	Durchschnittl. Polym.-Grad		$\tau_{sp}/c$	Durchschnittl. Polym.-Grad	$\tau_{sp}/c$	Durchschnittl. Polym.-Grad	$\tau_{sp}/c$	Durchschnittl. Polym.-Grad
I 1	195	0.240	220	0.197	195	190	0.228	210	0.225	205	0.217	200
I 2	125	0.140	120	0.125	125	130	0.136	125	0.138	125	0.130	120
I 3	—	0.064	53	0.060	60	—	0.059	54	0.060	55	0.056	51
II 1	145	0.188	160	0.156	160	160	0.168	155	0.173	160	0.164	150
II 2	95	0.120	100	0.094	95	110	0.102	95	0.103	95	0.108	100
II 3	—	0.045	38	0.041	41	—	0.041	37	0.041	37	0.039	37

#### 420. Theodor Wagner-Jauregg und Erica Helmert: Über Dien-Synthesen mit Derivaten der Sorbinsäure.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstitutes für Chemotherapie zu Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 29. Oktober 1938.)

Das in der Sorbinsäure enthaltene Paar konjugierter Doppelbindungen befähigt diese Verbindung zu Additionsreaktionen nach dem Schema der Dien-Synthesen. Diels und Alder<sup>1)</sup> stellten die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Sorbinsäure und ihren Äthylester fest<sup>2)</sup>. Patente der I.-G. Farbenindustrie A.-G.<sup>3)</sup> behandeln die Einwirkung von Dimethyl-butadienen auf Sorbinsäurenitril. Wir beschreiben im folgenden weitere 1.4-Additionsprodukte von Sorbinsäure-Derivaten, von denen einige auch pharmakologisch geprüft wurden; sie zeigten keine besonders bemerkenswerten Wirkungen.

Als Komponenten der Dien-Synthesen wählten wir einerseits Sorbinsäurechlorid (I) oder den  $\beta$ -Chloräthylester der Sorbinsäure (II), andererseits Acrylsäurechlorid, Fumarsäurechlorid, Maleinsäure-anhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester. In siedendem Toluol oder Xylol verliefen die Additionen meist mit guter Ausbeute.



<sup>1)</sup> A. 470, 91, 92 [1929].

<sup>2)</sup> Der Konstitutionsbeweis der erhaltenen Produkte wird in dieser Arbeit nicht erbracht.

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 527771 (C. 1931 II, 1923); Schweiz. Pat. 147037 (C. 1932 I, 132).