

in das Druckrohr eingebracht, das Rohr in der Mitte verengt und wie oben beschrieben mit HCl-Gas behandelt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Faser ist in allen Fällen unabhängig davon an einer zweiten Probe bestimmt worden. Nach der Reaktion wird überschüssiges HCl und anhaftendes H₂O im Hochvakuum abgepumpt und das Reaktionsprodukt zur Wägung gebracht. Weiterhin wird wie oben beschrieben verfahren, wobei die Menge des ungelösten Anteils und des gebundenen HCl bestimmt wird. Die Menge an löslichem Kohlenhydrat ergibt sich aus der Einwaage, bezogen auf absolut trockne Cellulose und dem wasserunlöslichen Rückstand des Abpumprückstandes. Das gebundene Wasser berechnet sich durch Abzug des aufgenommenen HCl, des unveränderten Anteils an Cellulose und des löslichen Kohlenhydrates vom Abpumprückstand.

Wir danken der Chemischen Fabrik Löwenberg Dr. Warth u. Co. für die Bereitstellung von Mitteln, die diese und die folgende Untersuchung ermöglicht haben. Wir freuen uns besonders, Hrn. Dr. Warth für seine warme Anteilnahme an dem Fortgang der Arbeiten und seine vertrauensvolle Förderung unseren herzlichen Dank aussprechen zu dürfen.

18. Max Ulmann und Kurt Hess: Über Reaktionen im System Cellulose-Chlorwasserstoff-Wasser. II. Mitteil.*): Einwirkung von gasförmigem HCl (Atmosphärendruck) auf H₂O-haltige Fasern.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 5. Dezember 1940.)

Die Abbaureaktion von Cellulose durch flüssiges HCl erscheint infolge der übersichtlichen Verhältnisse (Abwesenheit von H₂O) geeignet, um Anhaltspunkte für eine grundsätzliche Klärung der Wechselwirkung zwischen HCl und Cellulose zu gewinnen. Zum Vergleich der Wirkung von flüssigem HCl auf Cellulose mit der konzentrierter wäßriger Säure bei Atmosphärendruck empfahl es sich, die Einwirkung der wäßrigen Säure zunächst unter möglichst vergleichbaren Bedingungen, d. h. bei Gegenwart von Cellulose als Bodenkörper, durchzuführen. In Anlehnung an die von E. S. Dauzivilé¹⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise wurden Ramiefasern mit steigendem H₂O-Gehalt (0—66%) mit HCl-Gas bei Atmosphärendruck (0, 10, 15 und 20^o) behandelt. Durch diese Arbeitsweise wird erreicht, daß bei stets höchster Kohlenhydratkonzentration eine genügend hochkonzentrierte wäßrige Salzsäure am Reaktionsort vorhanden ist, so daß hier ähnliche Reaktionsverhältnisse gewährleistet sind, wie bei dem Abbau der Cellulose durch flüssiges HCl, der ebenfalls im Faserverband erfolgt. Inwieweit die unter diesen Reaktionsbedingungen gewonnenen Ergebnisse mit denen bei großem Salzsäureüberschuß vergleichbar sind, muß allerdings zunächst dahingestellt bleiben.

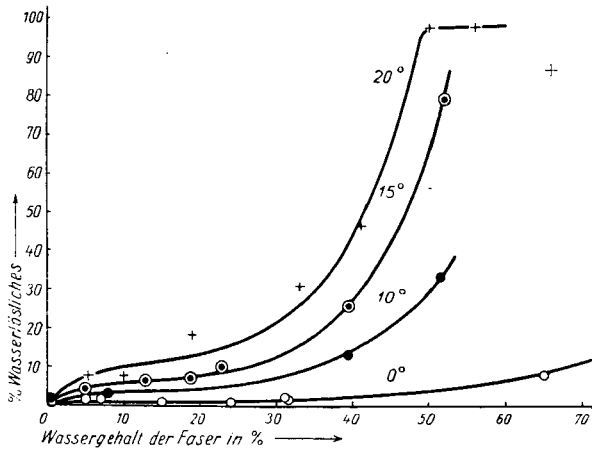
Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfasern.

Zur Umsetzung mit gasförmigen HCl gelangten Ramiefasern mit H₂O-Gehalten bis zu 66%, wobei zum Vergleich mit den Versuchen bei Anwendung

*) I. Mitteil.: B. 74, 119 [1941].

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 11836 [1880].

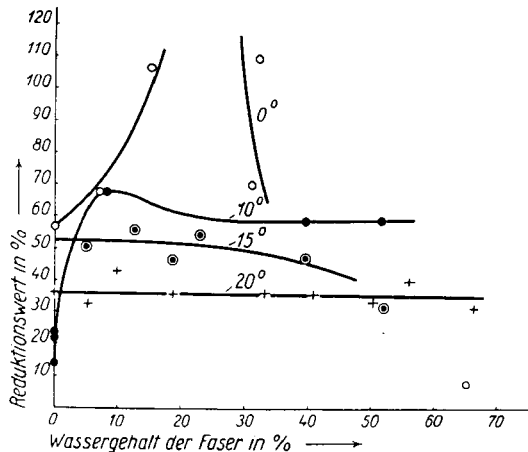
von flüssigem HCl bei 0° als Reaktionszeit 20 Stdn. gewählt wurde. Überschüssige HCl und H₂O wurden wiederum im Hochvakuum abgepumpt. In Abbild. 1 sind die in wasserlösliches Produkt umgewandelten Anteile der



Abbild. 1. Umsetzung von feuchten Cellulosefasern mit gasförmigem HCl (20 Stdn.) in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser. Prozent wasserlösliches Kohlenhydrat, bezogen auf absolut trockne Cellulose.

Ausgangscellulose, d. h. halogen- und wasserfreies Kohlenhydrat, berechnet auf absolut trockne Cellulose in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Ausgangscellulose und in Abbild. 2 die Reduktionswerte in % Glucose dieser wasserlöslichen Produkte wiedergegeben.

In Abbild. 3 ist der HCl-Gehalt der Reaktionsprodukte, bezogen auf den wasserlöslichen Anteil des Abpumprückstandes, dargestellt. Aus Abbild. 1 geht hervor, daß bei Abwesenheit von Überdruck im System Cellulose—HCl—H₂O die nach 20 Stdn. umgesetzte Menge mit zunehmendem H₂O-Gehalt der Faser zunimmt, wobei bei niederen H₂O-Gehalten, d. h. bis etwa 20% H₂O in der Ausgangsfaser, die Wasserzunahme von geringem Einfluß ist. Bei den Reduktionswerten fällt auf, daß diese im Falle der Reaktion bei 0° zwischen etwa 10% u. 30% H₂O-Gehalt der Faser unnormal hohe Werte erreichen, die darauf schließen lassen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen ein besonders reaktionsfähiges Abbauprodukt der Cellulose auftritt. Der



Abbild. 2. Reduktionswert (in % Glucose) des löslichen Anteils des Reaktionsproduktes (ber. auf HCl- und H₂O-freie Substanz).

Reduktionswert fällt auf, daß diese im Falle der Reaktion bei 0° zwischen etwa 10% u. 30% H₂O-Gehalt der Faser unnormal hohe Werte erreichen, die darauf schließen lassen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen ein besonders reaktionsfähiges Abbauprodukt der Cellulose auftritt. Der

HCl-Gehalt der wasserlöslichen Reaktionsprodukte nimmt mit steigendem H_2O -Gehalt der Faser bei einer Reaktionstemperatur von 0° und 10° bis zu einem H_2O -Gehalt von etwa 20% in der Ausgangsfaser zu, um bei höheren H_2O -Gehalten abzufallen. Bei höheren Temperaturen be-

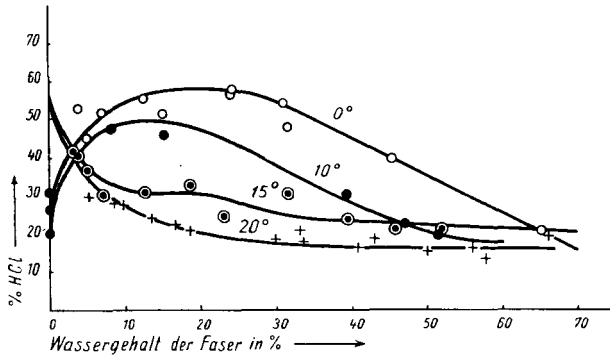


Abbildung 3. HCl-Gehalt des löslichen Anteils des Reaktionsproduktes.

obachtet man im gesamten untersuchten Bereich nur ein Abfallen des HCl-Gehaltes der wasserlöslichen Reaktionsprodukte. Offenbar ist dieser Unterschied dadurch bedingt, daß die sich bei der Umsetzung hintereinander abspielenden Teilreaktionen bei den höheren Temperaturen so schnell verlaufen, daß die halogenreicheren Produkte nicht mehr in Erscheinung treten können.

Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abbild. 4 ist der Reaktionsverlauf im System Cellulose—HCl— H_2O durch die Menge an wasserlöslich gewordenem Kohlenhydrat (halogenfrei in

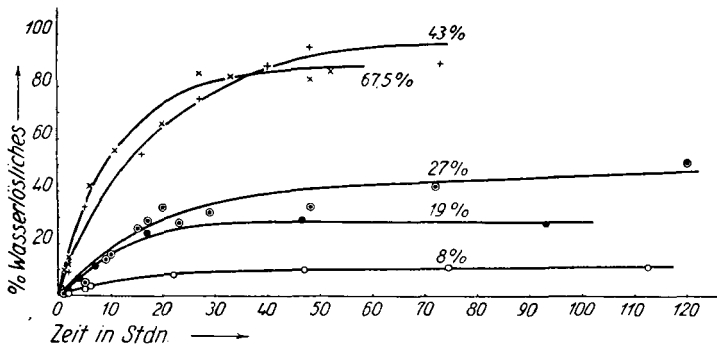
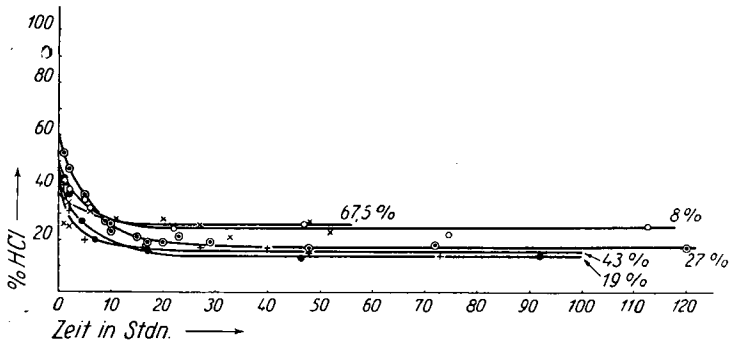


Abbildung 4. Der Reaktionsverlauf bei verschiedenen H_2O -Gehalten der Ausgangsfaser, ermittelt durch Prozent wasserlösliches Kohlenhydrat, bezogen auf absolut trockne Cellulose.

Prozent absolut trockner Ausgangscellulose berechnet) in Abhängigkeit von der Zeit bei 20° für einen H_2O -Gehalt in den Ausgangsfasern von 8, 19, 27, 43 und 67,5% wiedergegeben. Danach nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Wassergehalt zu. Auch in diesen Fällen läßt sich der Re-

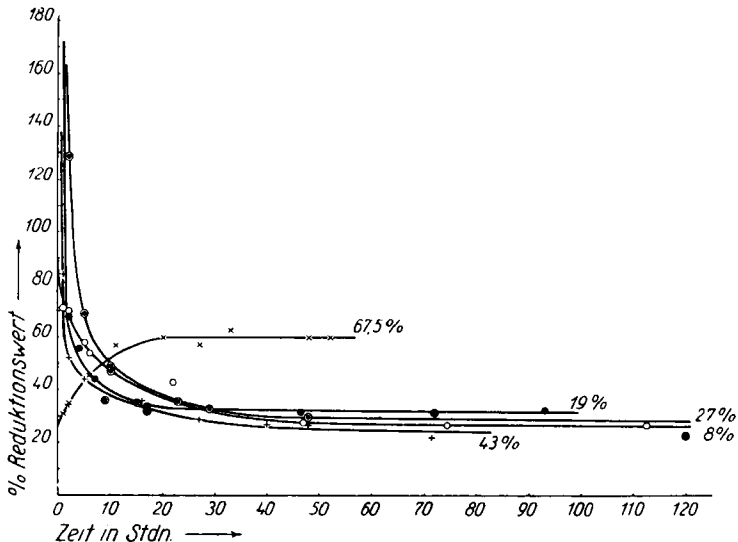
aktionsverlauf befriedigend durch Gleichung (1) der vorangehenden Mitteilung darstellen.

In Abbild. 5 ist der HCl-Gehalt des wasserlöslichen Anteils über eine Reaktionsdauer bis zu 120 Stdn. für verschiedene H₂O-haltige Ausgangsfasern



Abbild. 5. Zeitliche Änderung des HCl-Gehalts des löslichen Anteils des Abpumprückstands bei verschiedenen H₂O-Gehalten der Ausgangsfaser.

(8—67.5% H₂O) dargestellt, wobei vorausgesetzt ist, daß der gesamte HCl-Gehalt des Abpumprückstandes ausschließlich dem löslichen Anteil zuzuordnen ist. Danach ist der Halogengehalt für die mittleren H₂O-Gehalte der Ausgangsfasern (19,27 und 43 %) praktisch fast unabhängig vom Wassergehalt, während



Abbild. 6. Reduktionswert (in % Glucose) des löslichen Anteils des Reaktionsproduktes (ber. auf HCl- und H₂O-freie Substanz).

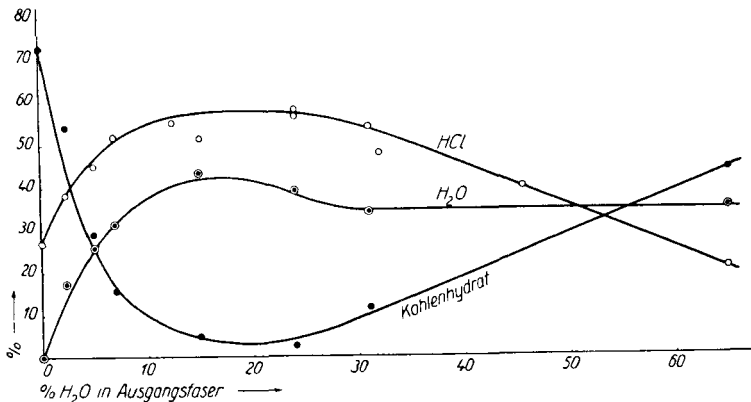
er bei 8% und 67.5% H₂O etwas höher liegt. Der Halogengehalt ist in allen Fällen nach einer Reaktionsdauer von 20 Stdn. konstant. Bei den Reduktionswerten (vergl. Abbild. 6) der wasserlöslichen Kohlenhydrate fallen nur die Reaktionsprodukte bei 67.5% H₂O in den Ausgangsfasern heraus, während die Reduk-

tionswerte bei den niederen und mittleren H_2O -Gehalten der Ausgangsfaser praktisch unabhängig vom H_2O -Gehalt sind. In allen Fällen ist der Reduktionswert nach etwa 20-stdg. Reaktionsdauer konstant. Es ist besonders auffallend, daß der Reduktionswert der Produkte nach kurzen Umsetzungszeiten (kleiner als 10 Stdn.) hohe Beträge annehmen kann, was in Übereinstimmung mit den in Abbild. 2 wiedergegebenen Versuchsergebnissen (vergl. die Werte bei 0° Reaktionstemperatur) dafür spricht, daß bei der Hydrolyse von Cellulose mit konzentrierter Salzsäure zunächst Reaktionsprodukte mit abnorm hohem Reduktionsvermögen entstehen. Diese Produkte gehen im weiteren Verlauf der Reaktion in stabilere Produkte über.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

In der I. Mitteil. ist gezeigt worden, daß das bei der Einwirkung von flüssigem HCl auf trockne Fasern gebildete wasserlösliche Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2, 3\text{HCl}$ hat, die auch bei der Reaktion mit feuchten Fasern zunächst erhalten bleibt. Daneben bildet sich bei Gegenwart von H_2O eine Doppelbindung zwischen Cellulose, HCl und H_2O der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Umsetzung trockner Fasern mit gasförmigem HCl ist zwar, wie bekannt, sehr klein, doch weist die Analyse des gewonnenen löslichen Produktes auch auf die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2, 3\text{HCl}$ hin (gefunden 3.16 HCl). Bei steigenden H_2O -Gehalten der Ausgangsfaser ändert sich, wie Abbild. 7 zeigt,



Abbild. 7. Prozentuale Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils des Abpumprückstands bei der Umsetzung von feuchten Cellulosefasern mit gasförmigem HCl in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt der Ausgangsfaser (0° , 20 Stdn.).

die Zusammensetzung des löslichen Anteils kontinuierlich. Die bei Gegenwart geringer Mengen H_2O gewonnenen analytischen Verhältnisse lassen sich zwanglos deuten, wenn man, wie im Falle der Reaktion mit flüssigem HCl annimmt, daß die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2, 3\text{HCl}$ auch bei Gegenwart geringer Mengen H_2O vorhanden ist. Es ergibt sich dann, wie aus Tafel 1 ersichtlich, eine mit steigendem H_2O -Gehalt bis zu etwa 25% in der Ausgangsfaser zunehmende Bindung von HCl und H_2O durch die nicht angegriffene Cellulose. Dabei erreicht weder der HCl - noch der H_2O -Gehalt das bei Verwendung von flüssigem HCl festgestellte Mol.-Verhältnis von $1\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5:1\text{HCl}:1\text{H}_2\text{O}$. Dies bedeutet,

daß sich diese Cellulosedoppelverbindung mit HCl und H₂O bei Atmosphärendruck nur in sehr beschränktem Umfang bildet, was dadurch bestätigt wird, daß das Röntgendiagramm des mit gasförmigem HCl bei Atmosphärendruck gewonnenen Abpumpprodukts nur die Interferenzen der unveränderten Cellulose zeigt. Bei Gegenwart von mehr Wasser (oberhalb etwa 25%) verschieben sich die Verhältnisse offenbar in ganz ähnlicher Weise wie beim Arbeiten mit flüssigem HCl. Unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der wasserlöslichen Verbindung die gleiche geblieben wäre, wie im wasserärmeren Gebiet, ergibt sich gemäß Tafel 1 Versuch Nr. 5 ein analytisches Verhältnis von 1C₆H₁₀O₅:0.37 HCl:4.12 H₂O, während gemäß Tafel 3 der I. Mittelteil bei Verwendung von flüssigem HCl bei 52% H₂O in der Ausgangsfaser ein Verhältnis von 1C₆H₁₀O₅:0.33 HCl:4.19 H₂O gefunden wird.

Tafel 1: Mol-Verhältnis von Cellulose : HCl : H₂O im Abpumprückstand bei der Reaktion mit gasförmigem HCl (0°, 20 Stdn.), ermittelt unter Berücksichtigung der Zusammensetzung 2C₆H₁₀O₅, 3HCl für den löslichen Anteil.

Versuch Nr.	Wassergehalt der Ausgangs-cellulose in %	Cellulose : HCl : H ₂ O C ₆ H ₁₀ O ₅
1	0.0	1 : 0.005 : —
2	7.0	1 : 0.18 : 0.25
3	15.0	1 : 0.24 : 0.42
4	24.3	1 : 0.44 : 0.62
5	31.0	1 : 0.37 : 4.12
6	65.0	1 : 0.05 : 0.61

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei der Reaktion zwischen gasförmigem HCl und Cellulose bei Gegenwart von H₂O in den Fasern wie im Falle der Reaktion von flüssigem HCl ein HCl- und H₂O-haltiges Abpumpprodukt gewonnen wird, das aus einem wasserlöslichen, reduzierenden Anteil und einem nicht wasserlöslichen aus unveränderter Cellulose bzw. ihrer Doppelverbindung mit HCl und H₂O, besteht. Das Mengenverhältnis beider Komponenten hängt von der Zeit, der Temperatur und vom H₂O-Gehalt der Ausgangsfaser ab.

Vergleich der Versuchsergebnisse bei flüssigem und gasförmigem HCl.

Aus dem Vergleich der Abbild. 7 mit der Abbild. 7 der vorangehenden Mitteilung, in der in gleicher Weise die Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteiles (Gehalt an HCl, an gebundenem H₂O und an löslichem Kohlenhydrat) bei Verwendung von flüssigem HCl unter Druck dargestellt ist, geht eindeutig hervor, daß die Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteiles beider Reaktionen einander entspricht. In beiden Fällen enthalten die Reaktionsprodukte ein Maximum von etwa 58% HCl bei etwa 18 Gewichtsprozent H₂O in der Ausgangsfaser, dem ein Minimum an wasserlöslichem Kohlenhydrat gegenübersteht. Auch die Kurven für den Gehalt an gebundenem Wasser entsprechen einander weitgehend; Abweichungen bestehen unterhalb von etwa 25% H₂O in der Ausgangsfaser, indem beim Arbeiten bei Atmosphärendruck im Reaktionsprodukt mehr Wasser gebunden erscheint. Die weitgehende

Übereinstimmung bei den in Frage stehenden Reaktionen zwischen Cellulose und gasförmigem HCl bzw. Cellulose und flüssigem HCl, geht schließlich noch aus den in Abbild. 8 und Abbild. 9 wiedergegebenen Kurvenpaaren her-

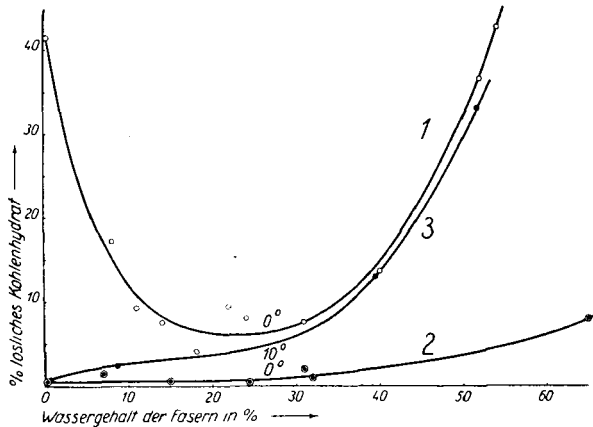


Abbildung 8. Vergleich der Umsetzungskurven bei der Reaktion zwischen Cellulose-HCl-H₂O bei Verwendung von flüssigem (Kurve 1) und gasförmigem (Kurve 2 und 3) HCl.

vor. Abbild. 8 stellt vergleichend den Gehalt an löslichem Kohlenhydrat in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt der Fasern dar, und zwar Kurve 1 im Falle von flüssigem HCl bei 0° und Kurve 2 und 3 im Falle von gasförmigem HCl bei 0°

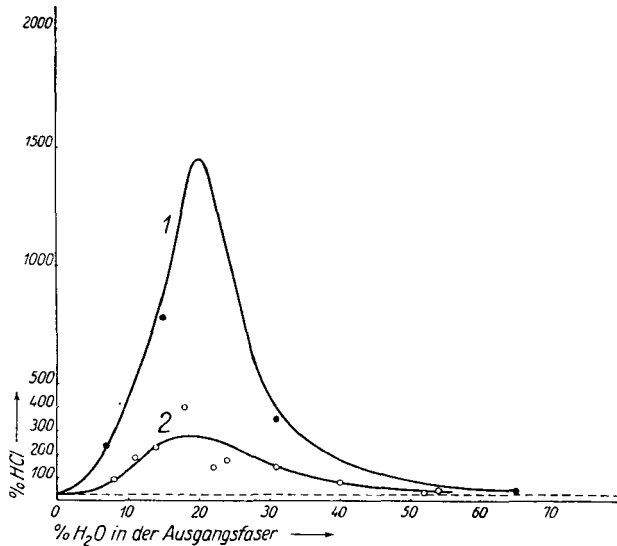


Abbildung 9. Vergleich des Gesamt-HCl im Abpumprückstand in Prozenten der Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3HCl$. Kurve 1 gasförmiges HCl, Kurve 2 flüssiges HCl (0°, 20 Stdn.).

und 10°. Der absteigende Ast der Kurve bei Verwendung von flüssigem HCl, der der Verzögerung entspricht, fehlt selbstverständlich bei den Reaktionen mit gasförmigem HCl; er kann infolge der nur sehr geringen Umsetzungsgeschwindig-

keit bei Abwesenheit bzw. geringen Mengen von H_2O nicht zum Ausdruck kommen. Bei höheren H_2O -Gehalten, d. h. für die Reaktion mit flüssigem HCl im absteigenden Ast der Kurve 1 laufen die Umsetzungskurven gleichsinnig. Entsprechend der geringeren Umsetzungsgeschwindigkeit bei gasförmigem HCl ist für den Vergleich zweckmäßig Kurve 3 bei 10° heranzuziehen, die mit der Kurve 1 im aufsteigenden Ast in nahem Abstände fast parallel verläuft.

In Abbild. 9 ist für die Reaktion mit flüssigem (Kurve 2) und gasförmigem (Kurve 1) HCl (0° , 20 Stdn.) das Gesamt- HCl im Abpumprückstand in Prozent der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$, 3HCl wiedergegeben. Kurve 2 ist die in kleinem Maßstab gezeichnete Kurve der Abbild. 8 der I. Mitteilung. Der genaue Kurvenverlauf von 1 ist ebenso durch Interpolierung der in den Kurven der Abbild. 7 dargestellten Werte wie im Falle der Kurve 2 festgelegt worden. In beiden Fällen liegt das Kurven-Maximum bei etwa 18–20% H_2O in der Ausgangsfaser.

Aus diesem Vergleich geht hervor, daß es sich bei der Reaktion mit flüssigem und gasförmigem HCl nicht um qualitative, sondern nur um quantitative Unterschiede handelt.

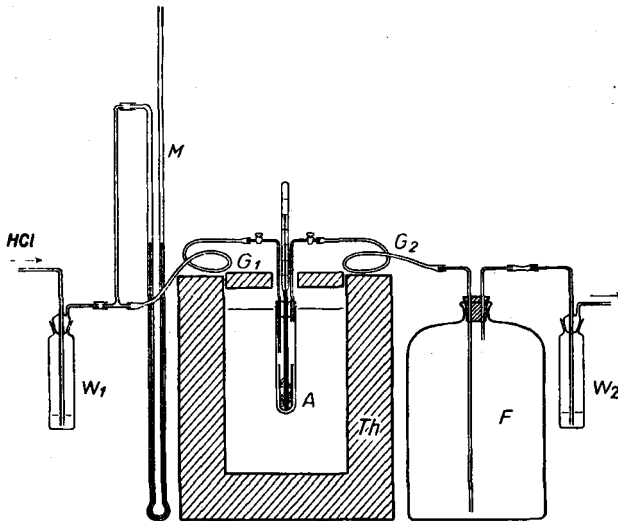
Zusammenfassung und Folgerungen.

Aus dem Vergleich des Celluloseabbaues durch flüssiges HCl bei Gegenwart und Abwesenheit von Wasser mit dem Celluloseabbau durch wäßrige Salzsäure ergibt sich, daß der Abbaumechanismus in beiden Fällen von der anwesenden Wassermenge abhängt. Bis zu einem Gehalt von etwa 20% H_2O ist der Abbau durch die Bildung eines Reaktionsproduktes von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$, 3HCl beherrscht. Daneben bildet sich im Falle der Reaktion mit flüssiger Salzsäure ein HCl -haltiges Hydrat der Cellulose, das durch flüssiges HCl nicht abgebaut wird, so daß der Abbau bei Gegenwart von H_2O bis zu etwa 20% selbst bei großem Überschuß an HCl vorzeitig zum Stillstand kommt. Bei Verwendung von gasförmigem HCl ohne Druck liegen bis zu diesem Wassergehalt die Abbauverhältnisse so ähnlich, daß zunächst auch unter diesen Bedingungen offenbar der gleiche Abbaumechanismus vorliegt. Oberhalb dieser H_2O -Konzentration ändern sich die Verhältnisse in dem Sinne, daß im Falle von flüssigem HCl der Abbau weitergeht, was im Vergleich mit der Unangreifbarkeit der gebildeten Doppelverbindung durch flüssiges HCl nur so gedeutet werden kann, daß dieser Abbau nunmehr durch wäßrige Salzsäure erfolgt. Da die Verhältnisse beim Abbau der Cellulose mit gasförmigem HCl oberhalb etwa 20% H_2O wiederum sehr ähnlich denen mit flüssigem HCl liegen, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß auch in diesem Fall der Reaktionsmechanismus ein ähnlicher ist. Über das Gebiet eines größeren Überschusses konzentrierter Salzsäure sind noch keine Aussagen auf Grund der vorliegenden Versuche möglich. Wie aus Abbild. 6 hervorgeht, liegen bei 67,5% H_2O in der Ausgangsfaser bereits andere Abbauverhältnisse vor als im Falle von 43% H_2O , die vermutlich denen ähnlich sind wie bei großem Überschuß an konzentrierter Salzsäure.

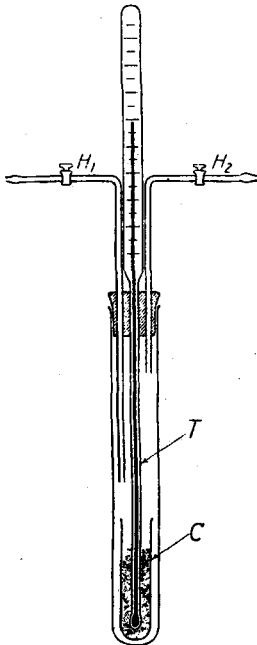
Die festgestellte Wirkung von HCl bei Abwesenheit und Anwesenheit geringer Mengen H_2O erfolgt in anderer Weise, als man zunächst auf Grund der klassischen Vorstellung annehmen könnte, indem ein Reaktionsprodukt in den Mittelpunkt der Erscheinungen tritt, das unabhängig von der Reaktionsdauer eine konstante Zusammensetzung entsprechend $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$, 3HCl aufweist. Andererseits zeigen die kinetischen Versuche, zumal bei tieferer Temperatur, daß diesem Reaktionsprodukt weitere Reaktionsprodukte mit außerordentlich hohem Reduktionsvermögen (Bertrand) vorangehen. Inwieweit diese bisher unbekanntenen Reaktionsprodukte als Vorprodukte bei der normalen Spaltung der Cellulose mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure vorangehen, läßt sich vorerst noch nicht entscheiden. Auch muß die Frage noch offen bleiben, inwieweit diese Reaktionsprodukte in einem Zusammenhang mit den Reversionsprodukten der Glucose stehen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Durchführung der Reaktion zwischen gasförmigem HCl bei Atmosphärendruck und Ramiefasern von bestimmtem H_2O -Gehalt diente die in



Abbild. 10. Versuchsanordnung für die Reaktion zwischen gasförmigem HCl und Cellulose.



Abbild. 11. Das Reaktionsgefäß der Abbild. 10 in vergrößertem Maßstabe.

Abbild. 10 wiedergegebene Versuchsanordnung.

Das in einem Thermostaten befindliche Reaktionsgefäß A (vergl. auch die vergrößerte Wiedergabe in Abbild. 11) besteht aus einem 18 cm langen und 2,5 cm breiten, dünnwandigen Glasgefäß, durch dessen Verschlussstopfen die Zu- und Ableitung H_1 und H_2 für das HCl-Gas und das Thermometer T geführt sind. Auf dem Gefäßboden befindet sich ein zweites kleineres Gefäß C von 6 cm Länge und etwa 1,5 cm Durchm., in das 1—1,5 g der Ausgangscellulose in Form fein zerzupfter Ramiefasern (Rohramie) eingebracht werden, und in das das Thermometer T hineinragt. Die Ramie ist vorher auf den gewünschten Wassergehalt gebracht worden, was zweckmäßig dadurch erreicht wird, daß die Faser mit überschüssigem Wasser 24 Stdn. gründlich durchtränkt wird und nach dem Abpressen in einem Exsiccator über P_2O_5 auf den gewünschten Wassergehalt getrocknet wird. Die Wassergehaltsbestimmung der Faser wird an einer besonderen Probe durchgeführt. Nach Einstellen der gewünschten Temperatur im Thermostaten wird HCl-Gas (aus einer Bombe) über die mit konzentrierter H_2SO_4 beschickte Waschflasche W_1 durch die Zu-

leitung G_1 langsam in das Reaktionsgefäß geleitet. Überschüssiges HCl kann über G_2 durch die Vorratsflasche F und die ebenfalls mit H_2SO_4 beschickte Waschflasche W_2 entweichen. Das Manometer M dient zur Kontrolle des Druckes in der Apparatur. Je nach dem Wassergehalt der angewandten Cellulose macht sich früher oder später Wärmeentwicklung bemerkbar, worauf das Reaktionsgefäß A sofort durch Überführen in ein Gefäß mit Kältemischung zu kühlen ist. Je nach den Versuchsbedingungen ist die Hauptreaktion nach 1—2 Stdn. beendet. Bei länger ausgedehnten Versuchen kann die Apparatur nach Abschalten der HCl-Zufuhr sich selbst überlassen bleiben, wobei die in der Vorratsflasche F vorhandene HCl-Menge für längere Zeit (bis 10 Stdn. oder mehr) ausreicht. Sollte das Manometer M Unterdruck zeigen, so wird erneut etwas HCl-Gas zugeführt. Nach Abbruch der Reaktion wird das Reaktionsgefäß C in ein dickwandiges Druckrohr übergeführt und nicht fest gebundenes HCl und überschüssiges H_2O im Hochvakuum abgepumpt. Hierbei bleibt, nachdem in 15—25 Min. ein Hochvakuum von etwa 5×10^{-4} mm erreicht ist, das Präparat 2 Stdn. dem Hochvakuum ausgesetzt. Nach Wägung des Abpumprückstandes wird dieser in einen gewogenen Filtertiegel G 3 von Schott u. Gen., Jena, übergeführt und mit Wasser (etwa 40—50 ccm) bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Das Gewicht des unlöslichen, im Tiegel 10 Stdn. bei 105° getrockneten Rückstands entspricht der nicht in Reaktion getretenen Cellulose. In 10 ccm des Filtrats wird durch Titration mit $n/10$ -NaOH vorhandener HCl bestimmt. Die bei der HCl-Titration anfallende neutrale Lösung kann ohne weiteres auch zur Bestimmung des Reduktionswertes der umgewandelten Cellulose in % Glucose nach Bertrand benutzt werden.

19. Georg Willfang: Über eine katalytische Darstellungsmethode cyclischer Acetale der Aldehyde und Ketone.

[Aus d. Physiolog.-Chem. Institut d. Universität, Marburg a. d. L.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1940.)

In einer früheren Untersuchung¹⁾ wurde anlässlich anderer Arbeiten²⁾ von mir die Möglichkeit nachgewiesen, cyclische Acetale von Fettaldehyden der Kettenlänge C_3 bis C_{12} mit recht guter Ausbeute in sehr einfacher und glatter Weise zu synthetisieren³⁾.

Es wurde dabei von einer erforderlichenfalls mit indifferentem Lösungsmittel verdünnten äquimolekularen Alkylenoxyd-Aldehyd-Mischung ausgegangen, die unter Rühren und bei Zimmertemperatur in eine vorgelegte

¹⁾ Bersin u. Willfang, B. **70**, 2167 [1937]; daselbst weitere Literaturangaben.

²⁾ Bersin u. Mitarbb., Ref. im Kongr.-Ber. XVI. Intern. Physiol. Kongr., Zürich 1938, S. 106.

³⁾ Aus äußeren Gründen wurde die Untersuchung seinerzeit auf die gesättigten aliphatischen Aldehyde beschränkt. Dank der lebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Bersin, den Forschungsmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G., denen an dieser Stelle nochmals gedankt sei, bin ich in die Lage versetzt worden, weitere Untersuchungen anzustellen, über die hier berichtet wird.