

3,886; 3,907 mg Subst. gaben 12,814; 12,918 mg CO₂ und 3,294; 3,365 mg H₂O
 C₁₁H₁₄ Ber. C 90,35 H 9,65%
 Gef. „ 90,21; 90,23 „ 9,49; 9,63%

Ein zweiter Anteil 2-Äthyl-indan wurde über das Benzyl-äthyl-essigsäure-chlorid und das 2-Äthyl-indanon-(1) durch Reduktion nach *Clemmensen* hergestellt¹⁾.

2-Äthyl-azulen¹⁾.

Das Präparat wurde in bekannter Weise durch Anlagerung von Diazo-essigester an 2-Äthyl-indan und Dehydrierung des destillierten und verseiften Reaktionsproduktes hergestellt. Aus 6,5 g Rohsäuren konnten durch Dehydrierung und Destillation im Wasserstrahlvakuum 2,93 g farbige Fraktionen erhalten werden. Diese wurden mit 85-proz. Phosphorsäure gereinigt und ins Trinitro-benzolat übergeführt. Das durch Zerlegung des Trinitro-benzolates an Aluminiumoxyd gewonnene 2-Äthyl-azulen schmolz bei ca. 43—44°.

Das 2-Äthyl-azulen-trinitro-benzolat schmilzt bei 107°.

3,800 mg Subst. gaben 8,130 mg CO₂ und 1,370 mg H₂O
 2,612 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N₂ (22°, 726 mm)
 C₁₈H₁₅O₆N₃ Ber. C 58,53 H 4,09 N 11,38%
 Gef. „ 58,39 „ 4,03 „ 11,42%

Das 2-Äthyl-azulen-pikrat schmilzt bei 110—111°.

3,668 mg Subst. gaben 7,535 mg CO₂ und 1,308 mg H₂O
 2,632 mg Subst. gaben 0,264 cm³ N₂ (24°, 726 mm)
 C₁₃H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,10 H 3,92 N 10,91%
 Gef. „ 56,06 „ 3,99 „ 11,01%

Absorptionsbanden: vgl. den theoretischen Teil²⁾.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-Chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

209. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III³⁾.

Die quantitative Bestimmung der Carbonylgruppen in Hydrocellulosen

von Ernst Geiger und Alfred Wissler.

(31. X. 45.)

Die physikalischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden hochmolekularer Stoffe (osmotischer Druck, spezifische Viskosität, Sedimentationsgleichgewicht) ergeben nur das Teilchengewicht der gelösten Substanz. Sie sagen aber nichts darüber aus, ob dieses auch mit dem Molekulargewicht der chemischen Verbindung übereinstimmt.

¹⁾ Vgl. *Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter und J. Schmidt, B. 74, 1522 (1941)*.

²⁾ Ein auf anderem Wege hergestelltes 2-Äthyl-azulen zeigte genau die gleichen Absorptionsbanden, worüber später berichtet werden wird.

³⁾ 2. Mitt. *Heiv. 28, 1159 (1945)*.

Es hat deshalb nicht an Vorschlägen gefehlt, die physikalischen Methoden durch rein chemische zu überprüfen. Dieselben basieren darauf, dass eine chemische Gruppe, die nur einmal in der Molekel vorhanden ist, mit chemischen Methoden quantitativ bestimmt wird. In der Cellulosechemie wurde verschiedentlich versucht, die Endgruppen zu erfassen. Die Bestimmungsmethoden beruhten

1. auf der von *W. N. Haworth* zuerst angewandten Bestimmung der durch Hydrolyse vollständig methylierter Cellulose entstehenden Tetramethylglucose¹⁾,
2. auf der Titration der Aldehydgruppen mit Oxydationsmitteln, z. B. Hypojodit²⁾ und
3. auf der Bestimmung der zu Carboxylgruppen oxydierten Aldehydgruppen durch direkte Titration oder mit anderen Methoden³⁾.

Allen diesen Bestimmungen haften mehr oder weniger grosse Mängel an, vor allem aber versagen sie, sobald bei hohen Polymerisationsgraden die Anzahl Endgruppen sehr klein wird. Eine eingehende Kritik der einzelnen $-COOH$ -Bestimmungsmethoden findet sich bei *O. H. Weber*⁴⁾, dessen Verdienst es ist, mit der „Reversibelmethylenblaumethode“ ein Verfahren entwickelt zu haben, das auch kleinste Mengen von Carboxylgruppen genau zu erfassen gestattet. Zur Bestimmung der Aldehydgruppen in Hydrocellulosen werden dieselben von *E. Husemann* und *O. H. Weber*⁵⁾ quantitativ zu Carboxylgruppen oxydiert und letztere mit der „Reversibelmethylenblaumethode“ bestimmt. Als günstigstes Oxydationsmittel wird stark verdünnte alkalische $CuSO_4$ -Lösung angegeben. Die Oxydation mit $CuSO_4$ und mit Hypojodit geht aber, wenn auch mit verminderter Geschwindigkeit, weiter, wenn alle $-CHO$ -Gruppen oxydiert sind, so dass der Endpunkt nicht genau erfasst werden kann.

Es hat sich gezeigt, dass das Prinzip der „Reversibelmethylenblaumethode“, Salzbildung mit Farbstoffen und Zerlegung des Farbstoffsalzes, direkt auf die Carbonylgruppen angewendet werden kann. In einer frühern Arbeit⁶⁾ wurde gefunden, dass das Kondensationsprodukt der Hydrocellulose mit Äthylendiamin mit sauren Farbstoffen Salze bildet. Diese sind leicht zerlegbar, und der gebundene Farbstoff kann mit kolorimetrischen Methoden quantitativ bestimmt werden. Zur Kondensation wurden ausser dem Äthylendiamin asym. Dimethyl-äthylendiamin, Trimethyl-acethydrasid-ammoniumchlorid und Acethydrasid-pyridiniumchlorid verwendet. Trotzdem es sich um topochemische Umsetzungen handelt, ist die Kondensation bei

¹⁾ *Soc.* **1932**, 2270; *Trans. Farad. Soc.* **29**, 14 (1933); *K. Hess* und *F. Neumann*, *B.* **70**, 710 (1937); *F. Neumann* und *K. Hess*, *B.* **70**, 721 (1937); *K. Hess* und *F. Neumann*, *B.* **70**, 728 (1937).

²⁾ *M. Bergmann* und *H. Machemer*, *B.* **63**, 316, 2304 (1930).

³⁾ *E. Schmidt* und Mitarbeiter, *B.* **67**, 2037 (1934); **68**, 542 (1935); **70**, 2345 (1937).

⁴⁾ *J. pr.* [2] **158**, 33 (1941).

⁵⁾ *J. pr.* [2] **159**, 334 (1942).

⁶⁾ *E. Geiger*, *Helv.* **28**, 283 (1945).

gewöhnlicher Temperatur in verhältnismässig kurzer Zeit beendet, vor allem wenn das Reagens im grossen Überschuss angewandt wird. Da keine Nebenreaktionen vor sich gehen, entspricht die Anzahl basischer Gruppen den ursprünglich vorhandenen Carbonylgruppen. Beim Äthylendiamin konnte eine beidseitige Kondensation, wie sie beispielsweise bei der Glucose¹⁾ auftritt, nicht festgestellt werden. Der grosse Überschuss des Reagens und die grosse Entfernung zwischen 2 Endgruppen dürften eine Doppelkondensation ausschliessen. Die Salzbildung erfolgte mit sauren Farbstoffen. Für die quantitative Bestimmung hat sich die in reinstem Zustand zugängliche Pikrinsäure trotz ungünstiger kolorimetrischer Eigenschaften am besten bewährt. Ferner wurde noch Säureviolett 5 B²⁾ mit einem Salzgehalt von 0,4 % verwendet.

Wird Hydrocellulose nach *E. Husemann* und *O. H. Weber*³⁾ mit CuSO₄ partiell bzw. vollständig oxydiert, so bleibt die Summe der Carboxyl- und Carbonylgruppen praktisch konstant.

	Anzahl Endgruppen pro g			
	—COOH	—CHO	Total	
Hydrocellulose vor der Oxydation	0,196	1,440	1,636	× 10 ¹⁹
partiell oxydiert	1,105	0,515	1,620	× 10 ¹⁹
vollständig oxydiert	1,648	0,00	1,648	× 10 ¹⁹

Die Anwesenheit von Carboxylgruppen stört die Salzbildung nicht, wenn die Stärke der verwendeten Farbstoffsäure grösser ist als diejenige der Cellulose-Carbonsäure.

Die Verwendbarkeit der Carbonylgruppenmethode zur Molekulargewichtsbestimmung wurde an einer Reihe von Hydrocellulosen untersucht, deren Molekulargewichte viskosimetrisch ermittelt wurden. Gemessen wurden die Butylacetatlösungen der nitrirten Hydrocellulosen, K_m-Konstante = 1,4 bezogen auf g/cm³.

Abbaubedingungen Zeit in Stunden	0,1-n. HCl; T. 72°					0,5-n. HCl; T. 72°
	0	4	9	15	24	7
Durchschnittspolymerisationsgrad	2190	878	554	399	321	182,5
% ₀₀ Pikrinsäure	0,628	1,200	2,05	2,84	3,33	5,46
% ₀₀ Säureviolett 5 B	1,63	3,32	6,59	7,89	9,41	—
N _{CHO} -Aldehydgruppen/g						
Pikrinsäurebestimmung	0,166	0,317	0,541	0,750	0,879	1,442 × 10 ¹⁹
Säureviolett 5 B-Bestimmung	0,146	0,297	0,590	0,706	0,842	— × 10 ¹⁹
% ₀₀ Methyleneblau	1,622	1,439	1,385	1,295	1,147	1,035
N _{COOH} -Carboxylgruppen/g	0,308	0,273	0,263	0,246	0,218	0,196 × 10 ¹⁹

¹⁾ *A. E. Mitts*, C. 1944, II., 1063.

²⁾ Farbstofftabellen von *G. Schultz*, 7. Aufl., Nr. 809.

³⁾ loc. cit.

Bei der Hydrolyse spaltet sich ein Teil der Carboxylgruppen ab, wie es auch von *E. Husemann* und *O. H. Weber*¹⁾ beobachtet wurde. Ferner ist der Carboxylgruppengehalt des Ausgangsmaterials höher als dem viskosimetrisch bestimmten Molekulargewicht entspricht. Daraus geht hervor, dass auch nicht endständige Carboxylgruppen vorhanden sind. Möglicherweise stammt auch ein Teil von noch vorhandenen Verunreinigungen (Pektinstoffen). In der folgenden Tabelle wurden die Viskositätszahlen in Beziehung gesetzt zu dem aus den Aldehydgruppen berechneten Polymerisationsgrad P.

$$P = \frac{N_L}{162 \cdot N_{CHO}} = \frac{374 \cdot 10^{19}}{N_{CHO}}$$

Abbaubedingungen	0,1-n. HCl; T. 72°					0,5-n. HCl; T. 72°
	Zeit in Stunden	0	4	9	15	24
Z _η viskosimetrisch	3070	1230	776	559	450	255
P	2250	1180	690	498	425	262
K _m = $\frac{Z_\eta}{P}$	1,364	1,042	1,125	1,122	1,059	0,973
					Mittelwert: 1,06	

Die Viskositätszahlen Z_η wurden mit Hilfe der Extrapolationsformel von *G. V. Schulz* und *F. Blaschke*²⁾ bestimmt.

Dividiert man Z_η durch P, so erhält man eine Grösse, die mit der *Staudinger*'schen K_m-Konstante identisch ist. Die Zahlen zeigen, wenn man vom Ausgangsmaterial absieht, eine bemerkenswerte Konstanz, Mittelwert: 1,06 ± 6%. Eine vollkommene Übereinstimmung der Werte ist auch theoretisch nicht zu erwarten, da diese nur bei monodispersen Substanzen, wo M_w = M_n ist, zutrifft³⁾⁴⁾.

M_w = Molekulargewicht aus dem mittleren Teilchengewicht berechnet,
M_n = Molekulargewicht aus den mittleren Anzahl Teilchen berechnet.

Ein Vergleich mit Messungen anderer Autoren zeigt, dass die Streuung dieser Konstante von der gleichen Grössenordnung ist, ob man osmotische oder ultrazentrifugale Messungen zu ihrer Berechnung heranzieht. *G. V. Schulz* und *E. Husemann*⁵⁾ haben eine Hydrocelluloseerie untersucht, welche sie durch KHSO₄-Abbau aus Baumwolle erhielten. Durch Vergleich der osmotisch bestimmten Polymerisationsgrade mit den Viskositätszahlen wurde für jedes einzelne Glied der Reihe die K_m-Konstante bestimmt. Die Messung erfolgte an Nitrocellulosen in Aceton.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ J. pr. [2] **158**, 130 (1941).

³⁾ *H. Mosimann*, *Helv.* **26**, 369 (1943).

⁴⁾ *G. V. Schulz*, *J. makrom. Ch.* **1**, 131, 146 (1944).

⁵⁾ *Z. physikal. Ch.* [B] **52**, 1, 23 (1942).

Z_η	P osmotisch	K_m
2600	2550	1,02
1600	1250	1,28
1270	910	1,40
1020	770	1,32
790	610	1,30
590	467	1,26
445	363	1,23
350	268	1,31
	Mittelwert	1,265 ± 9%¹⁾

Die Autoren gaben die auf eine Konzentration in g/L berechneten Werte von Z_η und K_m an. In der obenstehenden Tabelle sind Z_η und K_m auf g/cm³ zurückgeführt, d. h. 1000mal grösser:

H. Mosimann²⁾ hat eine Reihe von Nitrocellulosen, meist Fraktionen, die von W. Fivian³⁾ hergestellt worden sind, in der Ultrazentrifuge untersucht. Wenn wir die von Fivian bestimmten Viskositätszahlen durch die ultrazentrifugalen Molekulargewichte (M_w) dividieren, erhalten wir eine Reihe von K_m -Konstanten, die in der Grösse der Abweichungen ebenfalls mit denjenigen unserer Endgruppenbestimmung übereinstimmen.

Substanz	Z_η	M_w	K_m umgerechnet auf g/cm ³
I/6	70	80200	0,873
I/7	30	29900	1,003
III/6	53	65400	0,810
IV unfr.	20	20700	0,966
IV 3/1	37	37200	0,995
IV 3/3	31	29700	1,044
IV 5	16	18300	0,874
		Mittelwert:	0,938 ± 9%

Die absolute Grösse der K_m -Konstante variiert in den Angaben der Literatur ziemlich stark, wie nachfolgende Tabelle S. 1643 zeigt.

Das Verhältnis der K_m -Konstante in Butylacetat zu der in Aceton beträgt nach eigenen Messungen und denjenigen von H. Staudinger und Mitarbeitern⁴⁾ 1,28:1. Die in der Tabelle mit * bezeichneten Werte wurden aus der K_m -Konstante in Aceton berechnet. Aus den von J. Jullander⁵⁾ verwendeten K_m -Konstanten wurde ein

¹⁾ Mittlerer Fehler der Einzelmessung.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diss. Universität Bern (1939).

⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ loc. cit S. 101.

Mittelwert für ca. 12,5% N berechnet (1. und 2. Wert in obestehender Tabelle). Der dritte wurde aus Z_n und dem osmotisch bestimmten Polymerisationsgrad bestimmt.

Autor	Abbau	Nitrocellulose	N-Gehalt	K_m Aceton	K_m Butylacetat
<i>H. Staudinger</i> ¹⁾	—	unfraktioniert	—	1,0	1,3
<i>H. Staudinger</i> und <i>M. Sorkin</i> ²⁾	—	unfraktioniert	—	1,1	1,4
<i>H. Staudinger</i> und <i>R. Mohr</i> ³⁾	—	unfraktioniert	—	1,1	1,4
<i>G. V. Schulz</i> u. <i>E. Husemann</i> ⁴⁾	hydrolytisch	fraktioniert	ca. 13	0,82	1,05
	oxydativ	fraktioniert	ca. 13	1,02	1,31*
	hydrolytisch	unfraktioniert	ca. 13	1,25	1,60*
	oxydativ	unfraktioniert	ca. 13	1,65	2,11*
<i>H. A. Wannow</i> ⁵⁾	—	unfraktioniert	10–14	0,9–1,7	—
<i>J. Jullander</i> ⁶⁾	hydrolytisch	unfraktioniert	ca. 12,5	0,69	0,88*
	oxydativ	unfraktioniert	ca. 12,5	0,85	1,09*
	hydrolytisch	unfraktioniert	ca. 12,5	0,88	1,13*
<i>H. Mosimann</i> ⁷⁾ Ultrazentrifuge eigene Messungen	—	fraktioniert	ca. 12	—	0,93
Endgruppenmethode	hydrolytisch	unfraktioniert	ca. 12,5	—	1,06
aus Zunahme der Aldehyd- gruppen	hydrolytisch	unfraktioniert	ca. 12,5	—	0,98

Dieser Zusammenstellung können wir folgendes entnehmen:

- a) Die K_m -Konstante ist abhängig vom N-Gehalt.
- b) Fraktionierte Nitrocellulosen haben niedrigere K_m -Konstanten als unfraktionierte (Einfluss der Polydispersität, $M_v > M_n$).
- c) Oxydativ abgebaute Cellulosen haben höhere K_m -Konstanten als hydrolytisch abgebaute.
- d) Die K_m -Konstante in Butylacetat ist 1,28-mal grösser als in Aceton.

Die eingehende Arbeit von *J. Jullander*⁸⁾ zeigt, dass osmotische, viskosimetrische und ultrazentrifugale Molekulargewichtsbestimmung übereinstimmen. Unsere Endgruppenmethode koordiniert sich ebenfalls ausgezeichnet mit den andern Methoden, so dass ihre Brauchbarkeit erwiesen ist. Andererseits haben wir damit den quantitativen Beweis geleistet, dass bei der sauren Hydrolyse von Cellulosen pro aufgespaltene Bindung eine reaktionsfähige Aldehydgruppe in Halbacetalbindung gebildet wird.

¹⁾ Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, S. 505 (1932).

²⁾ B. **70**, 1993 (1937).

³⁾ B. **70**, 2296 (1937).

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Koll. Z. **102**, 29 (1943).

⁶⁾ Ark. Kem. **21**, No. 8 (1945).

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ loc. cit.

Die mit der Endgruppenmethode bestimmten Molekulargewichte sind grösser als diejenigen, welche aus viskosimetrischen Messungen unter Verwendung einer K_m -Konstante von 1,4 berechnet worden sind. Nach den neuesten Messungen¹⁾ sollte die K_m -Konstante für Hydrocellulosen auf 1,0—1,1 reduziert werden.

Da unser Ausgangsmaterial noch Carboxylgruppen enthält, könnte vermutet werden, dass diese zu den Aldehydgruppen hinzugezählt werden müssen, um die totale Anzahl Endgruppen und daher den wahren Polymerisationsgrad zu erhalten, wie dies in der Arbeit von *E. Husemann* und *O. H. Weber*²⁾ auch gemacht wird. Wir haben daher 3 unserer Hydrocellulosen nach der Vorschrift dieser Autoren oxydiert und die Carboxylgruppenzahl bestimmt. Diese stimmt, wie zu erwarten war, überein mit der Summe der Endgruppen des Ausgangsmaterials. Die aus der totalen Anzahl Endgruppen berechneten Polymerisationsgrade können aber in keiner Weise mit den viskosimetrisch ermittelten verglichen werden.

Abbau Zeit in Stunden	0,1-n. HCl, T. 72°		0,5-n. HCl, T. 72°
	0	9	7
Ausgangsmaterial			
N_{CHO} Aldehydgruppen/g	0,166	0,541	$1,442 \times 10^{19}$
N_{COOH} Carboxylgruppen/g	0,308	0,263	$0,196 \times 10^{19}$
Endgruppen Total . . .	0,474	0,804	$1,638 \times 10^{19}$
oxydiert			
N_{COOH} Carboxylgruppen/g	0,426	0,845	$1,648 \times 10^{19}$
P berechnet	878	443	227

Soll unsere Methode allgemein gültig sein, so muss sie auch für das Beispiel von *E. Husemann* und *O. H. Weber* zutreffen. Wenn wir aus ihren Angaben die Differenz der Carboxylgruppen vor und nach der Oxydation bilden, erhalten wir die Anzahl oxydierter Aldehydgruppen. Die daraus berechneten Polymerisationsgrade stimmen aber keinesfalls mit den viskosimetrischen überein, s. folgende Tabelle.

Abbauzeit in Stunden	0	8	24	70	165	305
P viskos.	1900	1320	837	506	366	266
P_{COOH}	1775	1230	820	538	366	269
N_{COOH} vor der Oxydation	0,187	0,187	0,170	0,178	ca. 0,148	$0,136 \times 10^{19}$
N_{COOH} nach der Oxydation	0,211	0,304	0,456	0,695	1,022	$1,390 \times 10^{19}$
N_{CHO}	0,024	0,117	0,286	0,517	0,874	$1,254 \times 10^{19}$
P_{CHO}	15600	3200	1310	723	428	298

¹⁾ Ark. Kem. 21, No. 8 (1945).
²⁾ loc. cit.

Wird aber die Zunahme der Aldehydgruppen von einer Hydrolysenstufe zur nächsten in Vergleich gesetzt zur Differenz der reziproken Viskositätszahlen (siehe folgende Tabelle), so erhalten wir mit genügender Genauigkeit eine K_m -Konstante von 0,515 in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der für die Cellulose in Kupfer(II)-tetramminhydroxyd bisher verwendeten Konstante von 0,5.

Abbauzeit in Stunden	0	8	24	70	165	305
N_{CHO} . . .	0,024	0,117	0,286	0,517	0,874	$1,254 \times 10^{19}$
Diff. N_{CHO} . .		0,093	0,169	0,231	0,357	$\times 10^{19}$
Z_{η}	950	660	418	253	183	133
$\frac{1}{Z_{\eta_{n+1}}} - \frac{1}{Z_{\eta_n}}$		0,462	0,877	1,56	1,51	$\times 10^{19}$
K_m	0,538	0,515	0,396	0,632	0,493	Mittel: 0,515

Berechnung von K_m

$$K_m = \frac{N_{\text{CHO}_{n+1}} - N_{\text{CHO}_n}}{\left(\frac{1}{Z_{\eta_{n+1}}} - \frac{1}{Z_{\eta_n}} \right) \times 374 \times 10^{19}}$$

Berechnen wir nun aus der Viskositätszahl die Anzahl Endgruppen

$$N_{\eta} = \frac{K_m \times 374 \times 10^{19}}{Z_{\eta}}$$

und vergleichen sie mit der Anzahl Aldehydgruppen, so finden wir eine mittlere Differenz von $0,172 \times 10^{19}$ Endgruppen. Diese muss der Anzahl endständiger Carboxyl-Gruppen im Ausgangsmaterial entsprechen.

Abbauzeit in Stunden	0	8	24	70	165	305
N_{η}	0,197	0,283	0,456	0,739	1,022	$1,406 \times 10^{19}$
N_{CHO}	0,024	0,117	0,286	0,517	0,874	$1,254 \times 10^{19}$
endständige N_{COOH}	0,173	0,166	0,170	0,222	0,148	$0,152 \times 10^{19}$
						Mittel: $0,172 \times 10^{19}$

Wird die gleiche Berechnung bei unserer Hydrocellulosereihe durchgeführt, so stimmt die aus der Zunahme der Aldehydgruppen bestimmte K_m -Konstante von 0,978 genügend gut mit der direkt berechneten von 1,06 überein, ein Beweis, dass unser Ausgangsmaterial höchstens eine verschwindend kleine Zahl endständiger COOH-Gruppen enthielt. Die im Ausgangsmaterial bestimmten Carboxylgruppen stammen also, wie schon früher vermutet wurde,

aus Verunreinigungen (Pektine), oder sind als Seitengruppen in der Cellulose vorhanden gewesen.

Wie in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt wurde, können die Carboxylgruppen auch mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure umgesetzt werden. Pro Carbonylgruppe tritt eine Sulfogruppe in die Molekel ein. Die Methylenblauaufnahme ergibt dann die Summe der Carboxyl- und Sulfogruppen, die mit der früher bestimmten Summe von Carbonyl- und Carboxylgruppen gut übereinstimmt.

Abbaubedingungen Zeit in Stunden	0,1-n. HCl; T. 72°		0,5-n. HCl; T. 72°
	0	9	7
-COOH- und -SO ₃ H- Gruppen pro g	0,450	0,774	1,58 × 10 ¹⁹
-COOH und -CHO- Gruppen pro g	0,474	0,804	1,638 × 10 ¹⁹

Experimenteller Teil.

A. Bestimmung saurer Gruppen (-COOH, -SO₃H).

Die Methodik der „Reversibelmethylenblaumethode“ von *O. H. Weber* wurde mit folgenden Abänderungen übernommen: Zum Anfärben wird eine Methylenblaulösung von 0,4 g pro Liter verwendet. Die reversibel aufgenommenen Methylenblaumengen werden mit dem *Lange*-Kolorimeter bestimmt. Aus einer Eichkurve, die mit einer nach *E. Kern*²⁾ mit TiCl₃ titrierten Methylenblaulösung aufgezeichnet wurde, wird die der prozentualen Lichtabsorption entsprechende Methylenblaukonzentration abgelesen.

$$\%_{00} \text{Methylenblau} = \frac{\text{g Methylenblau}}{\text{g Cellulose}} \times 1000$$

$$N_{\text{COOH/g}} = \%_{00} \text{Methylenblau} \times 0,1898 \times 10^{19}$$

B. Bestimmung der -CHO-Gruppen.

0,1—0,2 g gereinigte Cellulose oder Hydrocellulose werden während 48—72^h bei 20—30° mit 50 cm³ einer 5-proz. Lösung von *Girard*-Reagens, d. h. Acethydrazid-pyridiniumchlorid oder Trimethyl-acethydrazid-ammoniumchlorid in Boratpufferlösung von p_H 8,5 behandelt. Das umgesetzte Material wird in ein G₃-Glasfilterröhrchen gebracht, die Reagenslösung abgesogen und sogleich 10 cm³ Pikrinsäurelösung (0,4 g/l) zum Auswaschen zugegeben und wieder abgesogen. Dann werden 10—15 cm³ Pikrinsäurelösung beigefügt und das Material im Glasfilterröhrchen mit einem Glasstab gut aufgerührt. Nach 2—3 Minuten wird die Lösung wieder abgesogen. Mit weiteren Anteilen Pikrinsäure, im ganzen 100 cm³, wird auf die gleiche Art verfahren. Das gefärbte Material wird zwischen Filtrierpapier gut ausgepresst und in einem zweiten Filterröhrchen mit 80 cm³ 0,01-n. NaOH ebenfalls in Anteilen von 10—15 cm³ entfärbt. Die alkalische Pikratlösung wird mit 10 cm³ 0,1-n. HCl angesäuert, in einem Messkolben auf 100 cm³ aufgefüllt und kolorimetriert. Ihr Gehalt wird auf einer Eichkurve abgelesen

$$\%_{00} \text{Pikrinsäure} = \frac{\text{g Pikrinsäure}}{\text{g Cellulose}} \times 1000$$

$$N_{\text{CHO/g}} = \%_{00} \text{Pikrinsäure} \times 0,264 \times 10^{19}$$

¹⁾ Helv. **28**, 283 (1945).

²⁾ *H. E. Fierz-David, L. Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, IV. Aufl., S. 326 (1938).

Auf die gleiche Art und Weise verfährt man, wenn man Säureviolett 5 B verwendet.

$$N_{\text{CHO}}/g = \%_{00} \text{ Säureviolett} \times 0,0895 \times 10^{19}$$

Zusammenfassung.

1. Durch Kondensation von primären Aminen, Hydrazinen und Hydraziden mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung der Hydrocellulose lassen sich basische oder saure Gruppen in die Molekel einführen. Diese geben durch Ionenaustausch mit Farbstoffionen Salze, aus denen der Farbstoff leicht wieder abspaltbar ist und quantitativ bestimmt werden kann. Einer Aldehydgruppe entspricht ein Farbstoffion.

2. Diese Bestimmungsmethode der endständigen Carbonylgruppen wurde zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Die erhaltenen Werte stimmen im Bereich der Anwendbarkeit osmotischer, ultrazentrifugaler und viskosimetrischer Messungen mit diesen überein.

3. Es konnte gezeigt werden, dass bei der sauren Hydrolyse der Cellulose pro aufgespaltene Bindung eine Aldehydgruppe in Halbacetalbindung gebildet wird.

Chem. Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, 30. X. 45.

210. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(67. Mitteilung¹⁾)

Über den Einfluss der Substitution auf die Farbe der Azulene; 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und H. Schmid.

(31. X. 45.)

Im Rahmen der Untersuchungen über den Einfluss der Substitution auf die Farbe der Azulene²⁾ wurde erstmals versucht, ein vierfach alkyliertes Azulen herzustellen. Wir wählten als Beispiel das 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen (III), das aus 1,3,4,7-Tetramethylindan (II) nach der Diazoessigester-Methode erhalten werden kann, weil erfahrungsgemäss diese Azulen-Synthesen mit 4,7-disubstituierten Indanen relativ glatt und eindeutig verlaufen.

3,4,7-Trimethylindanon (I) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *von Auwers* und *Risse* aus p-Xylol und Crotonsäure-

¹⁾ 66. Mitt., *Helv.* **28**, 1636 (1945).

²⁾ *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941).