

Setzt man dem Wasser Alkali zu, so nimmt die Quellung zu; sie stieg z. B. bei einer Probe vom 81fachen in Wasser auf das 202fache bei Zusatz von 7 Äquivalentprozent Kalilauge. Das Alkali wurde dabei aus dem Wasser praktisch vollständig in das Gel aufgenommen. In stärkerem Alkali tritt völlige Lösung des Gels ein, die offenbar nur unter Sprengung von C—C-Bindungen möglich ist.

Beim Ansäuern geht die Quellung zurück. So sank sie z. B. bei der oben erwähnten Probe vom 81fachen in Wasser auf das 6fache in 0,01 n Salzsäure, das heißt auf den 13,5ten Teil.

Diese Kontraktion und Dilatation bei p_H -Änderung bildet vielleicht ein brauchbares Modell für die Kontraktionsvorgänge im Muskel (Möglichkeit zur direkten Umsetzung von chemischer Energie in mechanische Arbeit).

Die Erklärung für diese Quellungserscheinungen ist wohl die gleiche wie die, welche von *Kuhn* und Mitarbeitern¹ kürzlich für das Viskositätsverhalten löslicher Polymethacrylsäuren gegeben wurde. Durch die elektrolytische Dissoziation der Polymethacrylsäure werden nämlich mit steigendem p_H immer mehr an das Gelgerüst gebundene Anionen gebildet. Diese bewirken schon als hydrophile Zentren eine Zunahme der Quellung; daneben spielt aber sicher die gegenseitige Abstoßung der am Netz sitzenden negativen elektrischen Ladungen, die zu einer Entknäuelung der Fäden des Netzwerkes führt, eine Hauptrolle für die Quellung. In analoger Weise werden sich alle Systeme verhalten, bei denen einem vernetzten hochpolymeren Stoff zugleich die Funktion eines schwachen Elektrolyten zukommt.

Durch geeignete Mischpolymerisation wird es zweifellos möglich sein, die p_H -Abhängigkeit der Quellung in jeder gewünschten Weise zu modifizieren und auch Polymerisate zu erhalten, deren Quellung durch andere Komplexgleichgewichte bestimmt ist.

Spaltung mittels Diazoniumverbindungen.

V., kurze Mitteilung: Über o-Kresolphthalein.

Von

E. Ziegler und G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 5. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1949.)

Nach *G. Leandri*¹ setzt sich o-Kresolphthalein in alkalischer Lösung mit p-Methyl-benzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines Monobenzolazo-

¹ *W. Kuhn, O. Künzle und A. Katchalsky*, *Helv. chim. Acta* **31**, 1994 (1948).

¹ *Chem. Abstr.* **42**, 6346 (1948); *Gazz. chim. ital.* **78**, 20 (1948).

o-kresolphthaleins (Schmp. 273°) und eines Bis-benzolazo-o-kresolphthaleins (Schmp. 166°) um.

Das Phenolphthalein erleidet dagegen, wie *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*² vor kurzem nachweisen konnten, bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen eine Spaltung in Azophenole und 2-(4'-Oxybenzoyl)-benzoesäure.

Wie eine Nacharbeitung des Versuches von *G. Leandri* ergab, verhält sich das o-Kresolphthalein analog. Das von *G. Leandri* für ein Bis-benzolazo-o-kresolphthalein gehaltene Produkt mit dem relativ sehr niedrigen Schmp. von 166° erwies sich als 2,4-Bis-p-toluolazo-o-kresol,³ dessen Acetat bei 147° schmilzt. Als zweites Spaltprodukt konnte die 4'-Oxy-5'-methyl-benzophenoncarbonsäure-(2)⁴ gefaßt werden.

Die Spaltung tritt zu etwa 25% ein. p-Methyl-benzoldiazoniumchlorid verhält sich also ähnlich dem Benzoldiazoniumchlorid.² Über die Einwirkung von diazotiertem p-Nitroanilin soll später berichtet werden.

Formaldehyd als Produkt der alkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Von

K. Kratzl.

(Eingelangt am 22. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1949.)

In vorangegangenen Arbeiten berichteten wir,¹ daß durch alkalische Hydrolyse der Fichtenligninsulfosäure Vanillin und Acetaldehyd erhalten werden können. Durch diese Ergebnisse wurde für einen Teil der Ligninsulfosäure die Struktur einer polymeren Coniferyl-aldehydhydrosulfonsäure weitgehend sichergestellt.

In neueren Versuchen gelang es uns nun, als weiteres Produkt der *alkalischen* Hydrolyse *Formaldehyd* nachzuweisen. Dies geschah durch Ausfällung der Aldehydfraktion, die, wie bereits beschrieben,¹ erhalten wurde mit Dimedon bzw. durch Farbreaktion.

Formaldehyd wurde kürzlich von *K. Freudenberg*² als Produkt der sauren und auch der alkalischen Spaltung des Lignins (Cuproxamlignin)

² Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

³ *E. Nölting* und *P. Werner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3261 (1890).

⁴ *P. Friedländer* und *A. Stange*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2263 (1893).

¹ *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948); Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

² *K. Freudenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **80**, 149 (1947).