

angegriffen. Aus γ -I konnte *Riemschneider*^{2,7} ähnlich wie aus γ - und δ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan ein Mol HCl abspalten unter Bildung von Monochlor-naphthalin-dichlorid, $C_{10}H_7Cl_3$.

Die Zinkstaubbehandlung bestätigt die Anwesenheit von zwei benachbarten Cl-Atompaaren in I, die Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation der I-Isomeren, daß nur einer der beiden Ringe des Naphthalins Cl-substituiert ist. β -, γ - und δ -I gehören also ebenso wie α -I zur 1,2,3,4-Reihe.

Experimenteller Teil.

Herstellung von Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 97 und 133° (γ - und δ -I) nach Riemschneider^{2,9}.

In 3600 g reinstes Chlor werden bei — 50 bis — 60° 200 g Naphthalin eingetragen, und zwar in dem Maße, wie die Reaktion voranschreitet. Das überschüssige Chlor wird entfernt und der wachsartige Rückstand mit möglichst wenig Aceton angerührt, abgesaugt und nochmals mit wenig Aceton ausgezogen. Der nach der zweiten Acetonbehandlung mit Toluol ausgewaschene Rückstand wurde aus Methanol-Benzol (7:1) umkristallisiert: 79 g δ -I vom Schmp. 133° (nach *Riemschneider* 90 g vom Schmp. 132 bis 133°). Die vereinigten Aceton-Toluol-Lösungen wurden nach Entfernung des Lösungsmittels aus Methanol, Hexan und Eisessig fraktioniert kristallisiert: 5 g γ -I vom Schmp. 97° (nach *Riemschneider* 3 bis 8 g vom Schmp. 97 bis 98°).

Behandlung der I-Isomeren mit Zinkstaub⁸.

Je 0,3 g I-Isomeres wurden 2 Std. mit 3 g Zinkstaub in 10 ccm 80%igem Äthanol erhitzt und nach dem Erkalten und Filtrieren mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb Naphthalin, das nach Umkristallisieren bei 80° schmolz.

Heterogener Celluloseabbau.

(III. Mitteilung: Über den milden oxydativen Abbau von Baumwolle mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium.)

Von

Theodor Kleinert und Viktor Mößmer.

Aus der Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, Oberösterreich.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1953.)

Die Form der Kurve des Abbaues von Baumwolle mittels Toluolsulfonchloramid-Natriumlösungen ist ähnlich wie die bei Kunstfaserzellstoffen. Die Abbaugeschwindigkeit bei Baum-

⁷ *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. 7 b, 125 (1952); Anz. Schädlingskunde 24, 145 (1951).

⁸ In Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift aus Z. Naturforsch. 6 b, 412 (1951).

⁹ Dieser Autor hat für die beiden I-Isomeren nicht die griechische Buchstabenbezeichnung verwendet, da ihre Konfiguration noch nicht feststeht.

wolle ist aber wesentlich geringer. Sie wird in einem DP-Bereich von etwa 600 bis 650 so gering, daß die Abbaukurve parallel zur Zeitachse zu verlaufen scheint. Der Sauerstoffverbrauch pro Spaltung beträgt im Durchschnitt 4 Atome Sauerstoff.

In einer früheren Veröffentlichung¹ ist über den milden oxydativen Abbau eines alkalisch veredelten Kunstfaserzellstoffes berichtet worden, der mittels Toluolsulfonchloramid-Natrium durchgeführt worden war. Im folgenden werden die Ergebnisse von Abbauversuchen bekanntgegeben, die mit dem gleichen Oxydationsmittel an einer sorgfältig

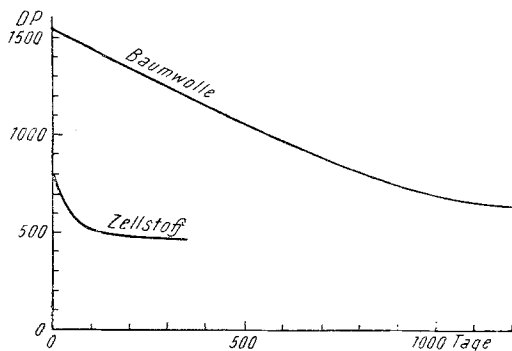


Abb. 1.

gebleichten Baumwolle vorgenommen worden sind. Je 10 g der Baumwolle wurden mit je 1000 ccm n/10 einer Lösung von Toluolsulfonchloramid-Natrium in Glasschliff-Flaschen bei 20° C im Dunkeln verschieden lange aufbewahrt. Der Verbrauch des Oxydationsmittels und die DP-Abnahme der Baumwolle wurden bestimmt. Ferner wurden in den einzelnen

Abbaustadien die textilen Eigenschaften des Baumwollmaterials geprüft. Die zu den Versuchen verwendete Baumwolle hatte im gebleichten Zustand vor der Behandlung die in Tabelle 1, Spalte 1, angegebenen Kennziffern. In Spalte 2 der gleichen Tabelle sind die gleichen Kennziffern nach tausendtägiger Behandlung angegeben.

Tabelle 1.

	Vor der Behandlung	Nach 1000täg. Behandlung
Mittlerer Titer.....	1,43 den	1,43 den
Trockenreißlänge.....	27,4 km	18,8 km
Naßreißlänge.....	26,1 km	19,1 km
Trockendehnung.....	9,7%	9,6%
Naßdehnung.....	11,8%	11,0%
Relative Naßfestigkeit..	95,3%	101,6%
DP.....	1534	708
Alkalilöslichkeit.....	4,9%	5,3%
Quellwert.....	45,9%	46,6%

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die auf insgesamt 1200 Tage ausgedehnt wurden, sind in Abb. 1 dargestellt. Die Form der Abbau-

¹ Th. Kleinert und V. Mößner, Mh. Chem. 81, 118 (1950).

Zeit-Kurve hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der des früher untersuchten Kunstfaserzellstoffes¹, die Maßzahlen sind aber stark abweichend. Diese zeigen auch größere Streuungen als jene beim Zellstoffversuch, was wohl durch natürliche Inhomogenitäten des Baumwollmaterials bedingt sein dürfte. Auffällig erscheint vor allem die geringe Neigung des für den Abbau charakteristischen linearen Kurvenastes der zeitabhängigen DP-Abnahme, trotzdem die Toluolsulfonchloramid-Natriumlösung beim Baumwollversuch wesentlich konzentrierter ($n/10$) als beim Zellstoffversuch ($n/272$) war. Wie beim Zellstoffversuch verläuft auch beim Baumwollabbau die DP-Abnahme in einem bestimmten DP-Bereich (600 bis 700) nur noch ganz langsam, so daß die weitere Abbaukurve parallel zur Zeitachse zu verlaufen scheint.

Es erhebt sich die Frage, welche Ursachen den unterschiedlichen Abbau bei Baumwolle einerseits und Zellstoff andererseits bedingen. Einen Einfluß durch morphologisch bedingte Unterschiede in der Zugänglichkeit glauben wir im Hinblick auf die extrem langen Einwirkungszeiten und die dadurch bedingte weitgehende Unabhängigkeit von den Diffusionsvorgängen ausschließen zu können. Der Unterschied in der Abbaugeschwindigkeit kann dadurch bedingt sein, daß Baumwolle gegenüber der Cellulose des Zellstoffes möglicherweise eine geringere Anzahl von leichter spaltbaren Bindungen oder Fremdgruppen² enthält, oder aber, daß die Zellstoffasern durch die beim sauren Sulfitaufschluß verlaufenden hydrolytischen Vorgänge eine größere chemische Reaktionsfähigkeit erhalten haben. Letzteres haben *Haas*³ und Mitarbeiter kürzlich für die Verarbeitung von Sulfitzellstoffen im Vergleich mit alkalisch aufgeschlossenen Sulfatzellstoffen eindeutig gezeigt. Der Unterschied der beim langdauernden oxydativen Abbau von Baumwolle bzw. Zellstoff erhaltenen DP-Werte scheint zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß das Zellstoffmaterial im Gegensatz zur Baumwolle vom Anfang an erhebliche Anteile niedermolekularer Cellulosen (Hemicellulose) enthält. Der tatsächliche Unterschied der beim Abbau schließlich erhaltenen DP-Werte, bezogen auf Alpha-Cellulose, ist dementsprechend geringer.

Der Sauerstoffverbrauch für verschiedene Abbaustadien wurde in der in der früheren Arbeit¹ angegebenen Weise bestimmt und den entsprechenden Spaltgraden⁴ gegenübergestellt. Da der Chloraminverbrauch bei den Abbauersuchen stets sehr gering war, kann die Konzentration des Chloramins während der Versuche als annähernd konstant angesehen werden. Aus den Verbrauchszahlen errechnet sich im Anfang des Abbaues ein Sauerstoffaufwand von etwa 6 Atomen pro Spaltung, im weiteren Verlauf bzw. im Gesamtdurchschnitt dagegen ein solcher von nur rund

² *Th. Kleinert, G. Hingst und V. Mößner, Kolloid-Z. 108, 144 (1944).*

³ *H. Haas, E. Battenberg und D. Teves, TAPPI 35, 116 (1952).*

⁴ *A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942).*

4 Atomen pro Spaltung. Anscheinend erfolgt bei Einwirkung bestimmter Oxydationsmittel, insbesondere im Anfang der Abbaureaktion, eine Aktivierung des Cellulosematerials unter intermediärer Bildung peroxydischer Gruppen⁵ auf der Cellulose, wobei der Peroxydsauerstoff bei der weiteren Spaltung zur Wirkung kommt und dabei verbraucht wird. Der an Baumwolle festgestellte Sauerstoffverbrauch von 4 Atomen pro Spaltung stimmt mit dem an Kunstfaserzellstoff¹ gefundenen überein.

Die textiltechnologischen Untersuchungen der abgebauten Baumwollproben ergaben, daß die Abnahme der Trockenfestigkeit mit der Abbauprobezeit etwas rascher als die der Naßfestigkeit verläuft (Tabelle 1), so daß eine Angleichung der Festigkeitswerte beim fortschreitenden Abbau erfolgt. Ähnliches zeigt sich bei den Dehnungswerten. Der Quellwert und die Alkalilöslichkeit der mit Chloramin behandelten Baumwolle verändern sich in 1000 Tagen nur unbedeutend. Es ist dies ein Zeichen, daß nur wenig extrem niedermolekulare Anteile gebildet worden sind.

Über Katalyse durch Wasserstoffion. Eine Hypothese.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 8. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Vor kurzem¹ habe ich gezeigt, daß die wohlbekannteste katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloides Platin oder durch andere Metallkolloide in schwach alkalischer Lösung ihren Ausdruck lediglich in der Vergrößerung des numerischen Betrages des Geschwindigkeitskoeffizienten der unkatalysierten Zersetzung findet, ohne daß der — in electron transfer bestehende — Mechanismus der Zersetzung eine Veränderung erfährt, der Katalysator demnach in den Reaktionsmechanismus nicht eingreift. Diese auffallende Wirkungsweise des katalysierenden Metallkolloids habe ich dahin gedeutet, daß das kolloidverteilte Metall den Übertritt des Elektrons im electron transfer dadurch erleichtert (beschleunigt), daß das Metall das Elektron vom Sendemolekül (im vorliegenden Falle HO_2^-) übernimmt und dieses bzw. ein Elektron aus seinem Vorrat an das Empfangsmolekül (im vorliegenden Falle die

⁵ Darüber wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. 83, 421 (1952).

² Mh. Chem. 84, 527 (1953).