

Die UV-Absorption der Acetale

Von

J. Schurz und E. Kienzl

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1956)

Es werden UV-spektrophotometrische Messungen an 9 Substanzen beschrieben, die die Acetal-Konfiguration enthalten, nämlich Formaldehyddimethylacetal, Acetaldehyddimethylacetal, Acetaldehyddiäthylacetal, Acetaldehydäthylenglykolacetal, 2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, Orthoameisensäuretrimethylester, Orthoameisensäuretriäthylester, Methyl- α -D-glukosid und Polyvinylbutyral. Aus diesen Untersuchungen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß der

Acetalkonfiguration $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{—} \\ \text{O} \\ \text{—} \end{array}$ Chromophorearakter im UV zukommt, das heißt, sie zeigt eine schwache, aber signifikante Eigenabsorption im Bereich von 3700 bis 3800 mm^{-1} mit einem $\log \varepsilon$ zwischen — 2,5 und — 1,5.

Einleitung

Die Frage nach der UV-Absorption der Acetale wurde schon mehrmals gestellt. Es ist zur Zeit noch umstritten, ob der wesentlichen Konfiguration der Acetale $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{—} \\ \text{O} \\ \text{—} \end{array}$, die ja auch in den Ketalen und Glykosiden — und letztlich auch in den Orthoestern, die bekanntlich eher den Acetalen als normalen Estern gleichen — vorkommt, als Chromophor im Quarz-UV betrachtet werden kann. Erneut aufgerollt wurde diese Frage im Zusammenhang mit der Eigenabsorption der Cellulose, die mit den vorhandenen Chromophoren nicht eindeutig erklärt werden kann¹. Nun tritt die Beobachtung, daß Polymere ein Absorptionsverhalten

¹ E. Treiber, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953).

zeigen, das auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht erwartet werden dürfte, öfters auf, ein prägnantes Beispiel ist das Polyacrylnitril². Man hat hier eine Reihe von Erklärungsmöglichkeiten; auch für die Cellulose wurde diese Frage schon mehrmals diskutiert. In dieser Arbeit soll versucht werden, eine Teilfrage zu diesem Komplex zu lösen, nämlich die, ob dem Acetal-Chromophor eine Eigenabsorption zukommt. Einer späteren Arbeit soll dann die Diskussion der Cellulose-Eigenabsorption vorbehalten bleiben. *Berndt*³ kommt in einer kritischen Besprechung des Acetal-Chromophors zum Schluß, daß bisher nur eine einzige Messung einwandfrei für seine Existenz spricht, nämlich die an Glykolacetal von *Felbinger*⁴. Nun hatten wir Grund zu vermuten, daß der auffallende Zacken in der UV-Kurve des Glykolacetals eine hartnäckige Verunreinigung mit Benzol ist, da in der technischen Herstellung vieler Acetale die Abtrennung mittels azeotroper Destillation mit Benzol erfolgt; wie später ausgeführt werden soll, konnten wir solche Benzolspuren in vielen Fällen beobachten und manchmal waren sie so hartnäckig, daß es nicht gelang, sie vollständig zu entfernen. Es schien also auf alle Fälle erwünscht, die UV-Absorption der Acetale an einem breiteren Versuchsmaterial erneut zu studieren.

Schließlich sei noch der Hinweis angefügt, daß auch bei den Cyanhydrinen ähnliche Verhältnisse vorliegen; offenbar wirkt die $C\equiv N$ -Gruppe ähnlich wie die OH-Gruppe beim Zustandekommen der UV-Absorption. Darüber sind ebenfalls Untersuchungen im Gange, über die getrennt berichtet werden soll.

Experimentelles

Sämtliche Messungen wurden im *Beckman*-Spektralphotometer, einige wenige auch im *Zeiß*-Opton-Gerät durchgeführt. Angegeben ist stets $\log \epsilon$ als Funktion der Wellenzahl ν' ($= 1/\lambda$), wobei der molare Extinktionskoeffizient ϵ gegeben ist als

$$\epsilon = E/d \cdot c$$

(d Schichtdicke in Zentimeter, E die gemessene Extinktion) und c in Mol/l angegeben ist. Gibt man die Konzentration c' in g/100 ml an (für Substanzen mit unbekanntem Molekulargewicht), so erhält man dementsprechend einen spezifischen Extinktionskoeffizienten ϵ' . Im allgemeinen war eine *Tyndall*-Korrektur nicht notwendig, wo sie ausgeführt wurde, ist dies besonders angegeben.

Die einzelnen Präparate standen in verschiedenen Reinheitsgraden zur Verfügung und mußten daher in vielen Fällen selbst bis zur optischen Konstanz gereinigt werden. Diese Reinigungsoperationen sowie die physikalischen Daten der einzelnen Substanzen sind bei deren Besprechung näher beschrieben. Jedoch kann für alle Acetale festgestellt werden, daß die

² *E. Treiber, W. Berndt und H. Toplak*, *Angew. Chem.* **67**, 69 (1955).

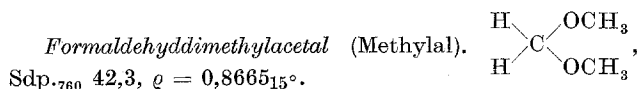
³ *W. Berndt*, *Mh. Chem.* **85**, 387 (1954).

⁴ *W. Felbinger*, *Diss. Univ. Graz* (1952).

Reinigung bis zur optischen Konstanz sehr schwierig ist wegen der immer stattfindenden Zersetzung durch die Rückbildung von Aldehyd. Deshalb müssen die Spektren auch unmittelbar nach der Reinigung aufgenommen werden, durch längeres Stehen treten stets bereits wieder deutliche Änderungen im Spektrum auf.

Die Ergebnisse

Die Resultate unserer Messungen an Formaldehyddimethylacetal, Acetaldehyddimethylacetal, Acetaldehyddiäthylacetal, Glykolacetal, 2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, Orthoameisensäuretrimethylester, Orthoameisensäuretriäthylester, Methyl- α -D-glukosid und Polyvinylbutyral sollen im folgenden beschrieben werden.



Uns stand ein kommerzielles Produkt zur Verfügung, das von der Herstellerfirma mit „reinst“ bezeichnet wurde. Die UV-Absorption dieser Probe

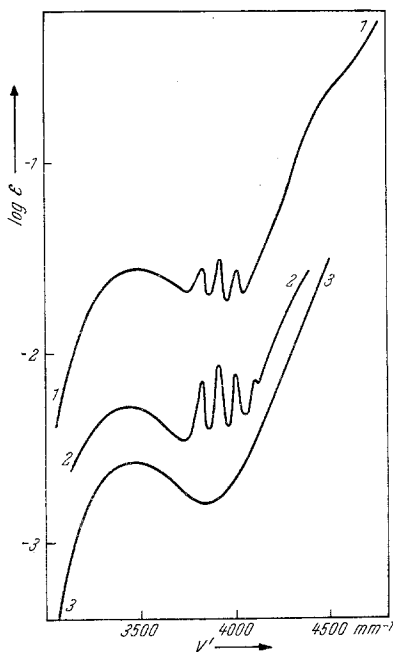


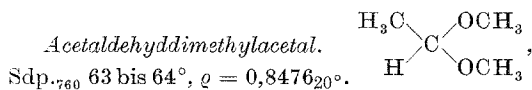
Abb. 1. Formaldehyddimethylacetal (homogen); 1 Handelspräparat chemisch reinst; 2 nach NaHSO_3 -Behandlung abdestilliert; 3 nach weiterer dreimaliger Behandlung

zeigt zunächst ein deutliches Maximum bei etwa 3480 mm^{-1} , das offensichtlich einer Carbonylgruppe zukommt, und drei ausgeprägte Zacken bei 3830, 3920 und 4010 mm^{-1} , die ganz ohne Zweifel Benzolspuren zuzuschreiben sind. Da der Siedepunkt des Methylals von dem des Benzols (80°) genügend verschieden ist, konnten wir hoffen, durch wiederholte Destillation die Benzolspuren zu entfernen. Gleichzeitig sollte versucht werden, eventuell vorhandenen freien Aldehyd durch eine Behandlung mit Natriumbisulfid abzutrennen. So wurde das Methylal mit konz. NaHSO_3 -Lösung gründlich ausgeschüttelt, dann mit NaOH neutralisiert, mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet und das reine Acetal abdestilliert. Abb. 1, Kurve 2, zeigt die Absorptionskurve dieses Produktes. Wie man sieht, ist wohl die Gesamtabsorption abgesunken, jedoch sind die Benzolzacken erhalten und auch die Carbonylabsorption bei etwa 3500 mm^{-1} ist nach wie vor vorhanden. Weitere dreimalige Destillation dieses Produktes, wobei stets der bei $42,3^\circ$ übergehende Anteil aufgefangen wurde, ergab das Spektrum Kurve 3 der Abb. 1. Die Benzolzacken sind verschwunden, je-

doch ist die Carbonylabsorption immer noch deutlich vorhanden. Offensichtlich gelingt es hier tatsächlich infolge des großen Intervalles der Siede-

punkte, das Benzol zu entfernen. Was die Carbonylabsorption betrifft, so haben wir zu bedenken, daß die Acetalbildung eine Gleichgewichtsreaktion ist, das heißt auch bei noch so extremer Reinigung wird sich stets sofort etwas freier Aldehyd rückbilden. Diese Rückbildung erfolgt nun nach Maßgabe der Stabilität des Acetals; es erscheint durchaus plausibel, daß das Acetal des Formaldehyds wenig stabil ist und verhältnismäßig leicht Aldehyd rückbildet. Bedenkt man, daß $\log \epsilon$ für Formaldehyd ungefähr 1 ist, die hier beobachtete Absorption jedoch zwischen -3 und -2 liegt, so sieht man, daß bereits $1/1000$ bis $1/10000$ rückgebildeter Formaldehyd die beobachteten Effekte erklären könnte; ein solches geringes Ausmaß der rückläufigen Reaktion wird man aber ohne weiteres annehmen können. Zu erklären wäre noch, warum die Carbonylabsorption nicht die bekannte Feinstruktur des Formaldehyds zeigt (zwischen 3100 und 3400 mm^{-1}), wie sie z. B. beim Lösungsspektrum des Formaldehyds in Alkohol beobachtet wird. Dies kann aber unserer Ansicht nach ohne weiteres durch einen Lösungsmittel-einfluß gedeutet werden, denn wir messen hier Formaldehyd in äußerst geringer Konzentration in Methylal gelöst, so daß starke Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen und damit Verwaschung der Feinstruktur zu einer breiten Bande durchaus wahrscheinlich ist.

Die zweite Alternative, daß die Zacken die verschobene Absorption des Formaldehyds sind und das Maximum bei 3500 mm^{-1} dem Acetal-Chromophor zukommt, halten wir für sehr unwahrscheinlich. Erstens liegen die Zacken mit nahezu quantitativer Genauigkeit dort, wo sie bei Benzol zu erwarten sind, und zweitens müßte die NaHSO_3 -Behandlung irgendeinen Einfluß auf die Zacken haben, falls diese dem Formaldehyd zukommen. Die NaOH -Behandlung sollte unschädlich sein, da Acetale gegen Alkalien beständig sind.



Hier stand uns ein kommerzielles technisches Produkt zur Verfügung, das ebenfalls homogen vermessen wurde. Die Absorption des technischen Produktes zeigt, daß es schon verhältnismäßig rein ist (Abb. 2, Kurve 1), vor allem aber finden wir keine Spur der Benzolzacken. Die Reinigung wurde durch mehrmalige Destillation sowie Behandlung mit Aktivkohle versucht. Hierbei zeigte sich, daß die Aktivkohle nicht besonders effektiv war. Destillation allein erwies sich als günstiger. Nach mehrmaliger (6facher) Destillation erhielten wir schließlich ein optisch konstantes Produkt, es ist in Abb. 2, Kurve 2, wiedergegeben. Man sieht nun deutlich ein Maximum bei 3580 mm^{-1} , das wir in Analogie zum Methylal dem rückgebildeten Acetaldehyd zuschreiben möchten, also dem Carbonyl-Chromophor. Was die Höhe der Extinktion betrifft, so gilt das bei Methylal Gesagte, wieder würde etwa $1/1000$ Rückbildung genügen, um den beobachteten Effekt zu erklären.

Wenn wir unsere Erklärung des Maximums um 3500 mm^{-1} als richtig annehmen, so erscheint es demzufolge unmöglich, diese niederen und daher nicht sehr stabilen Acetale soweit zu reinigen, daß die Aldehydabsorption vollständig eliminiert ist. Solange dies aber nicht der Fall ist, könnten wir nicht entscheiden, ob die bei etwa 3700 bis 3800 mm^{-1} zu erwartende Acetalabsorption vorhanden ist oder nicht, denn diese wird gewiß sehr niedrig liegen und daher durch das flache Minimum bei den Acetalen verdeckt sein.

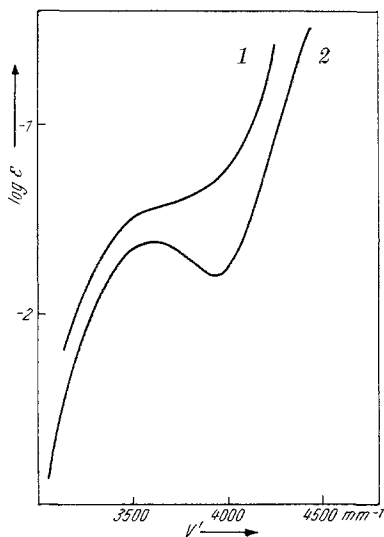


Abb. 2. Acetaldehyddimethylacetal (homogen); 1 technisches Präparat; 2 nach zweimaliger Destillation

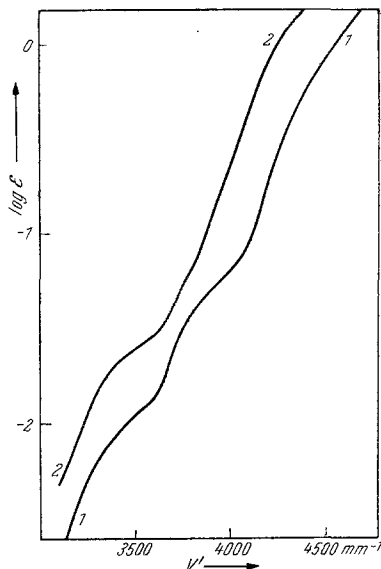
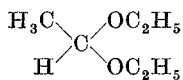


Abb. 3. Acetaldehyddiäthylacetal: 1 nach 5maliger Destillation; 2 dasselbe Präparat nach dreitägigem Stehen

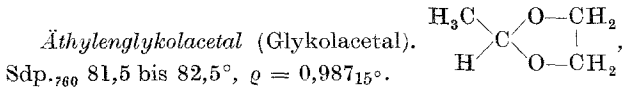
Acetaldehyddiäthylacetal.

Sdp.₇₆₀ 102 bis 104°, $\rho = 0,852_{20}^{\circ}$.



Ausgangsprodukt war ein kommerzielles Präparat, welches im Rohzustand eine steile Absorption ohne deutlich erkennbare Schulter zeigte. Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Destillation bei gewöhnlichem Druck. Nach 5maliger Destillation war die zwischen 101,5 und 102,5° übergehende Fraktion optisch konstant; ihr Spektrum (homogen) ist in Abb. 3, Kurve 1, gegeben. Wir erkennen nun das Carbonylmaximum bei 3500 mm^{-1} nur mehr als Schulter, was darauf hindeutet, daß die Rückbildung des Aldehyds wesentlich langsamer erfolgt als bei den vorher beschriebenen Substanzen. Dagegen sehen wir eine sehr deutliche Schulter bei etwa 3800 mm^{-1} , die wir wohl dem Acetal-Chromophor zuordnen werden müssen. Die Höhe dieser Acetalabsorption liegt bei etwa $-1,5$ in $\log \epsilon$, während die Carbonylabsorption wesentlich tiefer liegt, wie man in Abb. 3 sofort sieht.

Um nun die hier offensichtlich verlangsamte Rückbildung des Aldehyds zu beobachten, ließen wir die Probe der Kurve 1 in Abb. 3 drei Tage stehen und nahmen dann wiederum ihr Spektrum auf, es ist in Abb. 3, Kurve 2, dargestellt. Man sieht, daß die Carbonylschulter bei etwa 3500 mm^{-1} um etwa eine halbe Zehnerpotenz in $\log \epsilon$ gestiegen ist, und dieser Anstieg genügt offensichtlich bereits, um die Acetalschulter nahezu zum Verschwinden zu bringen. Diese Beobachtung stützt unseres Erachtens unsere Vermutung, daß bei Substanzen mit rasch erfolgender Rückbildung von Aldehyd die schwache Acetalabsorption infolge Überlagerung der Carbonylabsorption überhaupt nicht zu beobachten ist.



Auch hier stand uns ein handelsübliches Produkt zur Verfügung, welches nach einmaliger Destillation das Spektrum Abb. 4, Kurve 1, zeigte. Wir versuchten nun die Reinigung durch mehrmalige Destillation. Abb. 4, Kurve 2, zeigt das Ergebnis nach 5facher sorgfältiger Destillation, wobei stets der zwischen 81,5 und 82,5° übergehende Anteil aufgefangen wurde. Wir sehen sofort zwei Dinge. Zunächst ist die Carbonylabsorption um 3500 mm^{-1} recht schwach, viel schwächer als beim ungereinigten Produkt, so daß man hier kaum noch von einem Maximum sprechen kann. Dies ist auch plausibel, denn man sieht ein, daß infolge der ringförmigen Struktur diese Verbindung stabiler sein wird als die einfachen Acetale (höherer Siedepunkt!), wodurch die Rückreaktion, das heißt Aldehydbildung, viel langsamer und schwächer erfolgen wird, so daß eine Befreiung von Aldehyd eher möglich erscheint. Zum andern aber finden wir wieder die Zacken bei $3830, 3920 \text{ mm}^{-1}$; die letzte Zacke geht vielleicht im steilen Aufschwung unter. Wir werden nicht zögern, diese Zacken wiederum Benzolspuren zuzuordnen. Dann allerdings müssen wir annehmen, daß auch der von *Felbinger* beobachtete und beschriebene Zacken bei etwa 3850 mm^{-1} ebenfalls solchen Benzolspuren zuzuschreiben ist. Da der Siedepunkt des Glykolacetals fast gleich ist dem des Benzols, erscheint eine Trennung durch Destillation auch aussichtslos. Wir haben daher in diesem Falle einen Umweg beschritten.

Zunächst haben wir durch Behandlung mit Natriumbisulfit wiederum den freien Aldehyd entfernt, so daß Acetal verunreinigt mit Benzol zurückblieb. Daraus entfernten wir zunächst das überschüssige Bisulfit durch Neutralisation mit NaOH und mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser zur Entfernung der Salze. Zuletzt stellten wir aus dem so gereinigten Acetal mit destilliertem Wasser wäßrige Auszüge her, in denen nach unserer Erwartung reines Acetal in Wasser gelöst vorhanden sein sollte, da die Spuren Benzol gewiß in der Hauptmenge des Acetals zurückbleiben würden. Derartige wäßrige Auszüge haben wir nun im Spektrophotometer untersucht, wobei wir zur Konzentrationsbestimmung annahmen, daß gesättigte Lösungen von Glykolacetal in Wasser vorlägen; aus der bekannten maximalen Löslichkeit von Glykolacetal in Wasser konnten wir dann die Konzentration und damit den molaren

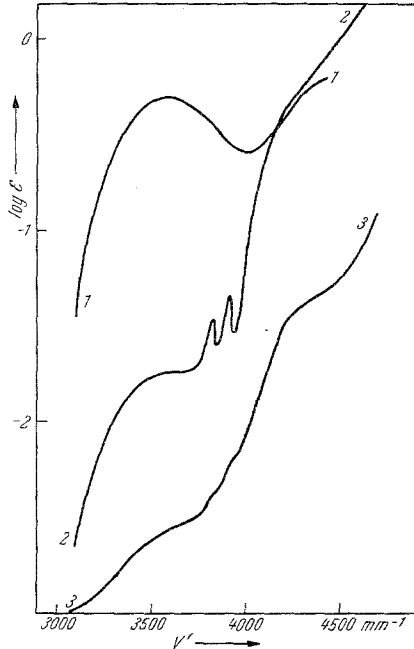
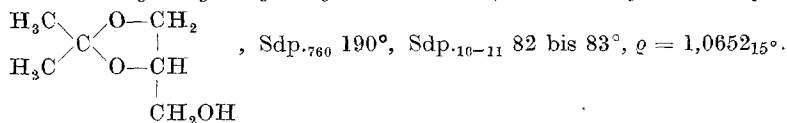


Abb. 4. Glykolacetal (homogen bzw. in Wasser);
1 Handelspräparat nach einmaliger Destillation;
2 nach 5facher Destillation; 3 wäßriger Auszug
aus dem mit NaHSO_3 behandelten Produkt

Extinktionskoeffizienten errechnen. Abb. 4, Kurve 3, gibt das Resultat. Naturgemäß können wir der absoluten Höhe des Extinktionskoeffizienten hier nur geringes Gewicht zulegen, da infolge der beschriebenen Manipulationen beträchtliche Fehler möglich sind (wahrscheinlich ist der beobachtete $\log \epsilon$ zu klein), jedoch sehen wir andererseits, daß die Benzolacken völlig verschwunden sind und daß ebenso die Carbonylabsorption weg ist. Wir können also annehmen, daß wir in der verbleibenden Schulter dieser Kurve tatsächlich die Absorption des Acetal-Chromophors vorliegen haben, welche demzufolge recht gering ist ($\log \epsilon$ zwischen -3 und -2) und im Gebiet um 3700 mm^{-1} liegt.

2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (Solketal, Glycerinaldehydketal).



Diese neuerdings als Lösungsmittel bekannt gewordene Substanz⁵, ein Glycerinaldehydketal, wurde uns chemisch rein von Dr. *Limonstschew* freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

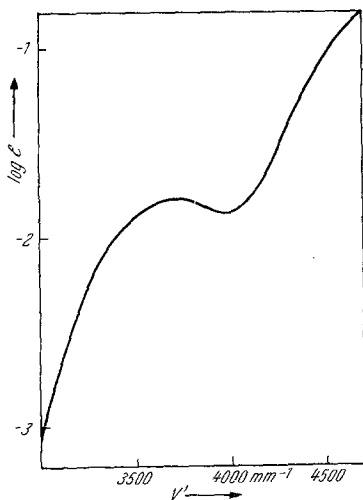


Abb. 5. Solketal (homogen), nach dreimaliger Destillation des chemisch reinen Produktes

Zunächst ist beim Betrachten der Formel schon zu erwarten, daß wir es hier mit einem recht stabilen Acetal zu tun haben (Ringschluß, Ketal des Glycerinaldehyds, sehr hoher Siedepunkt). Tatsächlich können wir auch im UV-Spektrum keine Carbonylbande finden, sondern nur eine Schulter bei etwa 3800 mm^{-1} , deren Extinktion allerdings recht hoch liegt. Wir werden diese Absorption der Acetalgruppierung zuordnen können, jedoch legt der hohe Extinktionskoeffizient die Vermutung nahe, daß weitere Reinigung und Messung unmittelbar danach noch bessere Resultate liefern könnten. Daher haben wir das Produkt noch im Vakuum destilliert. Nach 3maliger Destillation bei 86° und 15 mm Hg erhielten wir eine optisch konstante Fraktion, die wir homogen vermessen haben. Das Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt. Wir sehen ganz deutlich ein Absorptionsmaximum bei 3740 mm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$ von etwa $-1,8$. Diese

Absorption muß nun tatsächlich die ungestörte Acetalabsorption sein, wofür einerseits die Lage und andererseits auch die Höhe der Extinktion sprechen. Eine Störung durch rückgebildeten Aldehyd findet hier infolge der Stabilität des Solketals nicht statt, so daß wir an dieser Verbindung die Acetalabsorption sehr schön und deutlich beobachten können.

⁵ E. Mikschik, Mitt. Forsch. Inst. Wirtsch. Österr. 8, 149 (1954); 9, 153 (1955).

Orthoameisensäuretrimethylester (in Alkohol).
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \diagup \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \diagdown \quad \text{OCH}_3 \end{array}$$

Sdp.₇₆₀ 98,5 bis 100°, $\rho = 0,973_{23}^\circ$.

Die Orthoameisensäureester gleichen infolge ihrer Häufung von OH-Gruppen an einem C-Atom eher den Acetalen als den Estern, so sind sie wie jene gegen Alkalien beständig. Uns stand ein Präparat zur Verfügung, das uns in bereits sehr reinem Zustand von Dr. *Limontschew* freundlicherweise überlassen wurde. Wir führten daran keine weiteren Reinigungsoperationen mehr durch, nachdem eine Destillation bei 15 mm Hg (Sdp. 24 bis 24,5°) keine Änderung der Absorption ergab. Das Spektrum ist in Abb. 6, Kurve 1, wiedergegeben. Wir finden ein deutliches Maximum bei 4100 mm⁻¹. Die Ursache dieses Maximums können wir nicht einwandfrei deuten (das Maximum der Ameisensäure liegt bei 4300 mm⁻¹), jedenfalls ist für uns wichtig, daß wir hier im Bereich um 3800 mm⁻¹ bereits eine Absorption finden.

Orthoameisensäuretriäthylester (in Alkohol).
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \diagup \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \diagdown \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Sdp.₇₆₀ 145°, $\rho = 0,8964_3^\circ$.

Hier stand uns ein Handelsprodukt zur Verfügung, das durch mehrmalige Destillation bei 15 mm Hg und Auffangen der Fraktion zwischen 46 und 47° bis zur optischen Konstanz gereinigt wurde. Die Absorptionskurve des gereinigten Produktes ist in Abb. 6, Kurve 2, wiedergegeben. Wir sehen hier eine deutliche Schulter bei 3800 bis 3900 mm⁻¹ und sind sehr geneigt, diese der Acetalkonfiguration zuzuschreiben. Natürlich wird man bei den

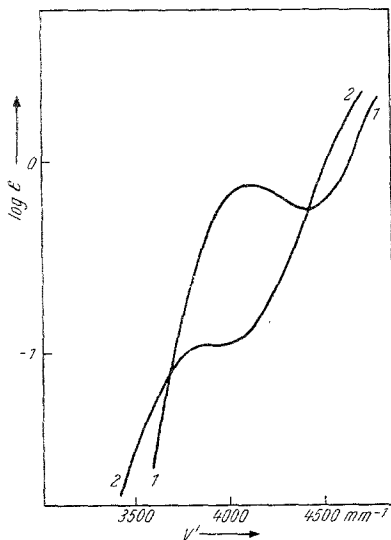


Abb. 6. 1 Orthoameisensäuretrimethylester (in Äthanol); 2 Orthoameisensäuretriäthylester (in Äthanol)

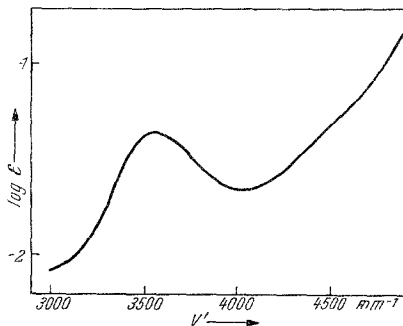
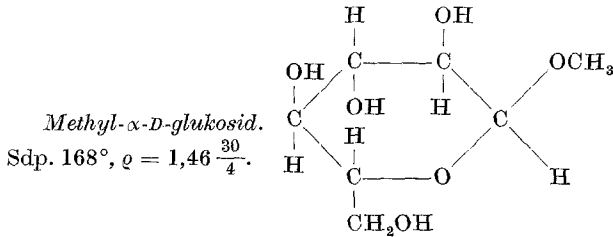
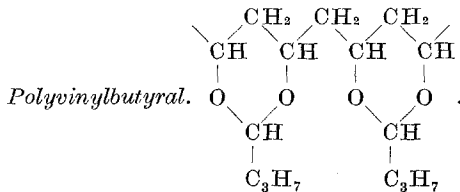


Abb. 7. Methyl- α -D-glucosid in Wasser

Orthoestern nicht erwarten dürfen, daß man die Acetalabsorption bei derselben Wellenzahl findet wie bei den Acetalen selbst, da hier drei Sauerstoffe am Kohlenstoff hängen gegenüber nur zwei bei den Acetalen; vielleicht ist dies die Ursache der abweichenden Absorptionsanlagen bei den beiden vermessenen Orthoameisensäureestern.



Dieses Präparat wurde uns von der Corn Products Refining Company, New York, freundlicherweise zur Verfügung gestellt und zwecks Reinigung aus 80% wäbr. Äthanol umkristallisiert. Nach 2maliger Umkristallisation war die Substanz optisch konstant, doch ist zu bemerken, daß die ganzen Reinigungsoperationen wohl die Höhe des beobachteten Maximums, nicht aber seine Lage änderten. Die Absorptionskurve der gereinigten Substanz in wäbr. Lösung ist in Abb. 7 wiedergegeben. Man beobachtet ein deutliches Maximum bei 3570 mm^{-1} mit einer Extinktion von $\log \epsilon$ etwa $-1,4$. Auch *Berndt*³ gibt in seiner Arbeit über den Acetal-Chromophor die UV-Absorptionskurve von selbsthergestelltem Methyl- α -glukosid an und findet ein Maximum bei 3620 mm^{-1} mit einem $\log \epsilon$ von $-1,5$, also abgesehen von der Differenz in der Lage gute Übereinstimmung. Was nun die Zuordnung betrifft, so wird man zunächst einmal an Verunreinigungen denken; die Differenz in der Lage des Maximums bei den Messungen *Berndts* und den unsrigen würde dafür sprechen, da bei der verschiedenen Herkunft der Präparate verschiedene Verunreinigungen plausibel erscheinen. Wollte man dieses Maximum, dessen Lage eher dem Carbonyl-Chromophor entspricht, jedoch der Acetalkonfiguration zuordnen, so könnte man ins Feld führen, daß α -Glukoside weniger symmetrisch gebaut sind als β -Glukoside und noch weniger als die einfachen Acetale, was vielleicht auch eine bathochrome Verschiebung bewirken könnte. Doch sind für die Entscheidung dieser Frage wohl noch mehr Versuche an einfachen Glukosiden und Oligosacchariden notwendig, so daß wir besser die Herkunft des deutlichen Maximums beim α -Methylglukosid vorläufig offenlassen.



Als letztes haben wir schließlich ein hochpolymeres Modell untersucht, und zwar ein Polyvinylbutyral, das uns von den Farbenfabriken Hoechst freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Wie man in der oben dargestellten Strukturformel dieser Substanz sieht, enthält sie sehr viele Acetal-Chromophore und sollte daher ein brauchbares Modell für die Cellulose darstellen. Es standen uns zwei verschiedene Präparate zur Verfügung, die beide durch mehrmaliges Umfällen aus Alkohol mit Wasser gereinigt und dann in Alkohol gelöst vermessen wurden. Das eine Präparat zeigte stets eine deutlich sichtbare Trübung, welche Anlaß zu einem starken *Tyndall*-Effekt war. Durch Filtrieren konnte zwar die sichtbare Trübung entfernt werden, doch zeigt die Absorptionskurve (Abb. 8, Kurve 1), daß offensicht-

lich immer noch ein deutlicher *Tyndall*-Effekt die Eigenabsorption überlagert. Nach Anbringung einer *Tyndall*-Korrektur erhielten wir die Kurve 2 in Abb. 8, die nun deutlich ein Maximum bei 3680 mm^{-1} zeigt. Das zweite Präparat zeigte nicht diesen starken *Tyndall*-Effekt und ergab nach 3maliger Umfällung die Absorptionskurve 3 in Abb. 6, welche in ihrer Form und Lage haargenau mit Kurve 2 übereinstimmt, nur im ganzen etwas höher liegt. Wir beobachten also beim Polyvinylbutyral eine deutliche Absorption bei 3680 mm^{-1} , das ist ziemlich genau im gleichen Gebiet, wo auch die Eigenabsorption der Cellulose liegt. Wir werden wohl auch diese Absorption den Acetal-Chromophoren im Polyvinylbutyral zuordnen können.

Nach Angabe der Erzeugerfirma enthalten die hier vermessenen Polyvinylbutyrale 76,5% Acetal, 1,1% Acetat und 21,1% freie Hydroxyle. Die freien Hydroxyle und das eine Prozent Acetat absorbieren kaum, so daß die beobachtete Absorption wohl recht eindeutig den Acetalgruppen zuzuschreiben sein wird.

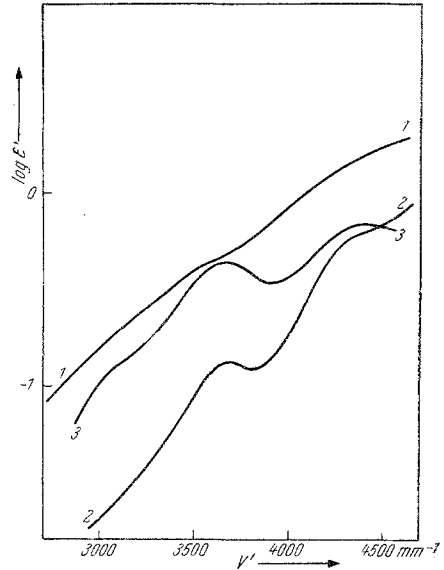


Abb. 8. Polyvinylbutyral (in Äthanol); 1 Produkt A nach Filtration; 2 Produkt A nach *Tyndall*-Korrektur; 3 Produkt B

Diskussion der Ergebnisse

Die Acetale bilden sich bekanntlich aus Aldehyden und Alkoholen. Sie sind beständig gegen Alkalien, werden jedoch durch H^+ -Ionen verseift. Aber die Acetalbildung ist an sich eine Gleichgewichtsreaktion, so daß man stets mit einer geringen Menge freiem Aldehyd im Acetal rechnen muß. Die Halbacetale sind unbeständig. Die Orthoester sind ebenfalls gegen Alkalien beständig und offenbaren so ihre nahe Verwandtschaft zu den Acetalen.

Gewisse Anhaltspunkte über die Stabilität der einfachen Acetale erhalten wir schon bei der Betrachtung der Siedepunkte und der Dichten, wie sie in der folgenden Tabelle 1 dargestellt sind.

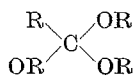
Tabelle 1

Substanz	ρ	Sdp.
Formaldehyd-dimethylacetal	0,856	44
Acetaldehyd-dimethylacetal	0,8476	64,5
Formaldehyd-diäthylacetal	0,8346	89,0
Acetaldehyd-diäthylacetal	0,8254	102,0
Äthylenglykol-acetal	0,987	82,0
Glyzerinaldehydketal (Solketal)	1,065	190,0

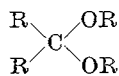
Bei der Betrachtung der Siedepunkte sieht man, daß offenbar die Äthylacetale wesentlich stabiler sind als die Methylacetale, die stabilisierende Wirkung der Äthylgruppe ist größer als die des Überganges vom Formaldehyd zum Acetaldehyd. Das Acetaldehyd-diäthylacetal ist schon recht stabil, aus den Siedepunkten würde man schließen, daß es stabiler ist als das Äthylenglykolacetal. Das Solketal schließlich sollte sehr stabil sein, so daß wir bereits aus diesen sehr qualitativen Betrachtungen schließen dürfen, daß wir am Solketal die Acetalgruppe am besten beobachten können. Alle diese Vermutungen stimmen auch mit den UV-Spektren überein.

Wenn wir unsere beschriebenen Resultate vergleichen, so müssen wir als erstes feststellen, daß es nicht möglich ist, die einfachen Acetale so weit zu reinigen, daß die Carbonylabsorption des in der rückläufigen Reaktion gebildeten Aldehyds verschwindet. Daher liefern diese Substanzen keinen Beitrag zu unserem Problem. Wohl aber gelingt es bei den höheren Acetalen, erstmalig beim Acetaldehyddiäthylacetal, die störende Carbonylabsorption zu eliminieren und dann verbleibt tatsächlich eine Absorption bei etwa 3700 bis 3800 mm^{-1} , die von sehr geringer Extinktion ist ($\log \epsilon$ zwischen $-2,5$ und $-1,5$), aber offenbar nunmehr einwandfrei der Acetalkonfiguration zugeschrieben werden muß. Besonders deutlich und klar ist die Acetalabsorption beim Solketal zu beobachten.

Bei den Orthoestern finden wir ebenfalls deutliche Eigenabsorptionen, jedoch sind diese im Vergleich zu den Acetalen hypsochrom verschoben. Wenn wir bedenken, daß die Orthoester gegenüber den Acetalen eine wesentliche Symmetriezunahme aufweisen, wie an Hand der untenstehenden Formelbilder sofort ersichtlich ist, so sehen wir ein, daß diese Symmetrie-



Orthoester



Acetal bzw. Ketal

erhöhung vermehrte Möglichkeiten zur Resonanz über die Brückensauerstoffe, also erhöhte Resonanzverfestigung und damit die beobachtete hypsochrome Verschiebung erbringen kann, obwohl die erhöhte Resonanz bekanntlich nur dann zu einer hypsochromen Verschiebung führt, wenn sie in Grundzuständen stattfindet. Auf alle Fälle deuten die Befunde an den Orthoestern ebenfalls auf eine Eigenabsorption des Acetal-Chromophors.

Die von *Mohler*⁶ untersuchten Hydroxyäther sollten ebenfalls die vermutete Absorption zeigen. Tatsächlich finden wir bei ihnen, wie

⁶ *H. Mohler* und *J. Sorge*, *Helv. Chim. Acta* **23**, 1200 (1940). — *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, S. 64. Jena. 1943.

bereits mehrfach erwähnt, ein Maximum bei 3400 mm^{-1} und eine Schulter bei 3800 mm^{-1} , wobei die letztere unseres Erachtens eindeutig dem Acetal-Chromophor zuzuordnen ist. Das von uns kürzlich vermessene Äthylencarbonat⁷ sollte ebenfalls den Acetal-Chromophor zeigen und man findet auch eine deutliche Schulter um 4000 mm^{-1} und ein flaches Maximum bei 3500 mm^{-1} (vgl. Abb. 9). Während das 3500 mm^{-1} -Maximum offensichtlich dem Carbonyl-Chromophor zukommt, deutet die Absorption um 4000 mm^{-1} wieder auf die Acetalkonfiguration, hier durch den Einfluß der Sauerstoff-Doppelbindung am selben C-Atom hypsochrom verschoben (hohe Symmetrie).

Beim Polyvinylbutyral finden wir das Maximum bei 3680 mm^{-1} , also etwas bathochrom verschoben, aber durchaus im Bereich, der dem Acetal zukommt. Die beobachtete Rotverschiebung könnte damit erklärt werden, daß hier die Symmetrie verringert ist und daher die Resonanzverfestigung zum Teil wegfällt; jedoch erscheint die Lage der Absorption auch ohne diese Erklärung plausibel. Die Häufung der Acetal-Chromophore macht sich in einer allgemeinen Erhöhung der Extinktion bemerkbar, obwohl die einzelnen chromophoren Gruppen voneinander isoliert vorliegen.

Beim Methyl- α -glukosid ist die Lage nicht so eindeutig, da zur Erklärung des beobachteten Maximums bei 3570 mm^{-1} entweder eine stark bathochrom verschobene Acetalabsorption herangezogen werden könnte, wobei als Ursache der Verschiebung die geringe Symmetrie genannt werden kann. Andererseits sprechen auch viele Argumente dafür, daß es sich hier einfach um eine hartnäckige Verunreinigung handelt, und schließlich wird man bei der Lage des Maximums um 3500 mm^{-1} auch die Möglichkeit nicht von der Hand weisen dürfen, daß der Carbonyl-

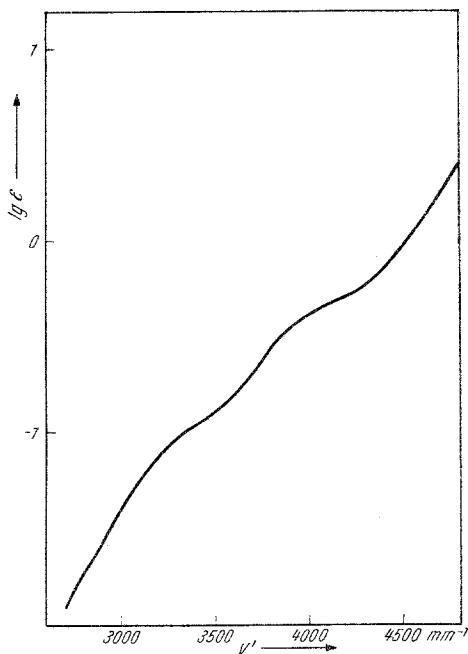


Abb. 9. Äthylencarbonat (10% wäßrige Lösung, mit Tyndall-Korrektur)

⁷ J. Schurz und H. Stübchen, in Vorbereitung.

Chromophor in irgendeiner Form die Ursache für das beobachtete Absorptionsverhalten ist. So werden wir bis zur endgültigen Klärung der Herkunft des Glukosidmaximums feststellen müssen, daß die UV-Absorption des Methyl- α -glukosids noch nicht eindeutig geklärt ist; sie muß nicht auf die Acetalkonfiguration zurückgehen, jedoch schließt sie eine solche Erklärung nicht aus. Diese Substanz stützt daher zwar den Acetal-Chromophor nicht, aber sie widerspricht ihm auch nicht, so daß unser Gesamtbild nicht gestört wird.

Wenn *Berndt*³ in seiner kritischen Arbeit als Kronzeugen für den Acetal-Chromophor nur das Glykolacetal vorbringen konnte, so haben wir unseres Erachtens doch nun wesentlich mehr Evidenz vorliegen. Die Messungen an den höheren ringförmigen Acetalen vor allem machen es wahrscheinlich, daß der Acetalkonfiguration eine schwache Eigenabsorption ($\log \epsilon$ — 2,5 bis — 1,5) bei etwa 3700 bis 3800 mm^{-1} zukommt. Die Befunde an den Orthoestern und an den Hydroxyäthern stärken diese Ansicht ebenfalls, und besonders deutlich wird diese Meinung durch das Verhalten des polymeren Acetals, des Polyvinylbutyrals, gestützt. So glauben wir, daß hiermit als sicher anzunehmen ist, daß den Acetalen eine schwache Eigenabsorption bei 3700 bis 3800 mm^{-1} zukommt. Durch diesen Befund ist eine brauchbare Basis geschaffen für eine erneute Diskussion der Eigenabsorption der Cellulose.

Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, der Zellwolle Lenzing A. G. für finanzielle Unterstützung. Ferner danken wir Herrn Dr. *W. Limentschew* für Hilfe bei der Beschaffung und Reinigung von Präparaten sowie den Firmen Farbwerke Hoechst A. G., Hoechst, und Corn Products Refining Company, New York, für die Überlassung von Substanzen.