

Über die Darstellung einiger Fettsäureester der Cellulose

Von

R. Riemschneider¹ und J. Sickfeld²

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 10. Oktober 1963)

Aus handelsüblichen Baumwoll-Linters wurden Celluloseester der Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 2,4—2,6 Acylgruppen pro Glucoseeinheit dargestellt. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, besonders der pro OH-Gruppe eingesetzten Pyridinmenge, können im löslichen Anteil des Reaktionsprodukts Celluloseester mit bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden erhalten werden (Tab. 6).

Die bisherigen Arbeiten über die Veresterung der Cellulose mit höheren aliphatischen Säuren nach dem Pyridin—Säurechlorid-Verfahren können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Als Ausgangsmaterial wird nicht abgebaute Cellulose benutzt, und die erhaltenen Celluloseester sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, da auf Grund des angewandten großen Pyridinüberschusses im Veresterungsgemisch ein solvolytischer Abbau der Cellulose durch Chlorwasserstoff oder Säurechlorid nicht möglich ist^{3, 4}. Nur durch sehr starke Erhöhung der Reaktionstemperatur werden unter bestimmten Bedingungen brauchbare, lösliche Produkte erhalten³.

2. Als Ausgangsmaterial wird eine auf irgendeine Weise vorher abgebaute Cellulose benutzt⁴⁻⁶. Die aus dieser Cellulose hergestellten Ester

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin 19, Bolivarallee 8.

² Jetzt Bundesanstalt für Materialprüfung.

³ H. Pringsheim, E. Lorand und K. Ward, *Cellulosechemie* **13**, 119 (1932).

⁴ A. Grün und F. Wittka, *Z. angew. Chem.* **34**, 645 (1921); G. Kita, T. Mazume, J. Sakurada und T. Nakashima, *Kunststoffe* **16**, 41 (1926); *Cellulosechemie* **9**, 13 (1928); M. Hagedorn und P. Möller, *Cellulosechemie* **12**, 29 (1931).

⁵ H. Gault und P. Ehrmann, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci* **177**, 124 (1923).

⁶ C. J. Malm, J. W. Mench, D. L. Kendall und G. D. Hiatt, *Ind. Engng. Chem.* **43**, 684, 688 (1951).

sind je nach der Art des Fettsäurerestes in einer Anzahl organischer Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische löslich⁶.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in einem Arbeitsgang aus nativer Cellulose lösliche Ester mit einem möglichst hohen Acylgehalt und einem durch die Zusammensetzung des Veresterungsgemisches und durch die Dauer der Reaktion vorherbestimmbaren Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) zu erhalten. Dabei sind mehrere Gesichtspunkte von Bedeutung, u. a. die Reaktionsfähigkeit der Cellulose und die Zusammensetzung des Veresterungsgemisches.

Nach *Staudinger und Eicher*⁷ wird eine Aktivierung der Cellulose erreicht, wenn die H-Brücken zwischen den Celluloseketten durch Quellung mit Wasser gesprengt werden. Das Wasser kann nachträglich durch andere, nicht direkt zur Quellung befähigte Flüssigkeiten, wie Pyridin oder Benzol, verdrängt werden, ohne daß die Aktivierung aufgehoben wird (sog. Inclusion).

In einem Vorversuch wurde der Einfluß der Pyridin-Inclusion auf die Veresterung von Baumwoll-Linters⁸ ($DP = 3110$) mit Buttersäure untersucht. Dazu wurden jeweils 0,025 Mol trockener Cellulose bzw. Pyridin-inclusions-cellulose mit 1,5 Mol pro OH Butyrylchlorid, 1 Mol pro OH Pyridin und 80 ml Dioxan 17 Std. bei 80° behandelt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Ergebnisse der Veresterungsversuche mit unvorbehandelter Cellulose (Vers. 1) und mit Pyridin-inclusions-cellulose (Vers. 2)

	Versuch 1	Versuch 2
Ausb.	78 %	83 %
Mittlerer Acylgehalt	51,8%	52,7%
In Aceton löslicher Anteil	22 %	33 %
Grenzviskositätszahl $[\eta]$ des löslichen Anteils in Aceton	3,2	3,6

Während *Staudinger*⁷ bei der Veresterung von Baumwolle mit Pyridin—Essigsäureanhydrid eine erhebliche Steigerung der Reaktionsfähigkeit bei der Pyridin-inclusions-cellulose gegenüber nicht vorbehandelter Cellulose gefunden hat (die Pyridin-inclusions-cellulose erreichte unter gleichen Reaktionsbedingungen einen um 84% höheren Acylgehalt als die nicht vorbehandelte Cellulose), drückt sich bei der Veresterung nach dem Pyridin—Säurechlorid-Verfahren die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Inclusionscellulose (Vers. 2) dadurch aus,

⁷ *H. Staudinger* und *Th. Eicher*, Makromol. Chem. **10**, 254 (1953); *H. Staudinger* l. c. **9**, 148 (1953).

⁸ Die Baumwoll-Linters wurden uns freundlicherweise von der Firma Peter Temming AG., Glückstadt, zur Verfügung gestellt.

daß der in Aceton lösliche Anteil um 50% höher ist als bei Vers. 1, so daß der Abbau an den „Lockerstellen“ (vgl. unten) bei der Inclusions-cellulose offenbar etwas gleichmäßiger verläuft.

Der Einfluß von Reaktionszeit und Zusammensetzung des Veresterungsgemisches auf die Viskosität von Cellulosepropionaten wurde von *Malm* et al.⁶ untersucht. Danach ist der Abbau der Celluloseketten geringfügig, wenn Pyridin gegenüber der Säurechloridmenge in der Reaktionsmischung im Überschuß vorhanden ist, während er um so größer ist, je größer der molare Überschuß von Säurechlorid gegenüber Pyridin ist.

In 3 Versuchsreihen haben wir den Einfluß der Reaktionszeit auf die Acylgehalte und die Viskosität von Cellulosebutyraten untersucht (Tab. 2).

Tabelle 2. Acylgehalte und Viskosität von Cellulosebutyraten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Reaktionszeit	in Aceton löslich %	mittlerer	Acylgehalt %		Grenzviskositätszahl $[\eta]$
			des löslichen Anteils	des unlöslichen Anteils	
<i>Versuchsreihe 1:</i> 0,05 Mol Cellulose, 1,5 Mol pro OH Butyrylchlorid, 1 Mol pro OH Pyridin, 170 ml Dioxan					
17 Stdn.	33	52,7	52,8	52,7	3,60
25 Stdn.	66	52,8	52,8	52,7	3,34
41 Stdn.	100	53,5	53,5	—	2,70
48 Stdn.	100	53,7	53,7	—	2,42
<i>Versuchsreihe 2:</i> 0,1 Mol Cellulose, 1,5 Mol pro OH Butyrylchlorid, 0,7 Mol pro OH Pyridin, 340 ml Dioxan					
16 Stdn.	69	45,7	49,6	37,2	0,96
24 Stdn.	90	50,0	50,2	—	0,91
40 Stdn.	100	50,2	50,2	—	0,845
48 Stdn.	100	50,9	50,9	—	0,79
64 Stdn.	100	51,5	51,5	—	0,665
<i>Versuchsreihe 3:</i> 0,075 Mol Cellulose, 2,0 Mol pro OH Butyrylchlorid, 0,7 Mol pro OH Pyridin, 255 ml Dioxan					
16 Stdn.	59	46,6	51,3	39,7	0,775
24 Stdn.	81	51,3	51,5	—	0,75
40 Stdn.	100	52,5	52,5	—	0,59
48 Stdn.	100	53,2	53,2	—	0,50

Es ist dabei festzustellen, daß die Veresterung nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stdn. nur noch sehr langsam fortschreitet, auch wenn der maximale Substitutionsgrad (3) noch nicht erreicht ist, während die Viskosität der Ester mit zunehmender Reaktionsdauer laufend abnimmt.

Bei der Veresterungsreaktion entstehen in Aceton lösliche und unlösliche Produkte, wobei der Anteil an löslichen Estern um so größer ist, je länger die Veresterung durchgeführt wurde und je weniger Pyridin

in der Reaktionsmischung vorhanden war. Die Zusammensetzung der Veresterungsmischung beeinflusst dabei außerdem die Gleichmäßigkeit, mit der verschieden lange Celluloseketten verestert werden. Aus Tab. 2 sowie aus Tab. 3, welche Ansätze und Versuchsergebnisse bei der Ver-

Tabelle 3. Veresterung von Cellulose mit verschiedenen Fettsäuren

Lfd. Nr.	Cellulose	Ansatz			Ausbeute %	in Aceton löslich %	Acylgehalt %	
		Cellulose Mol	Pyridin (DP) Mol/OH	Dioxan ml			des löslichen Anteils	des unlöslichen Anteils
1	-butyrat	0,025 (3110)	1	80	83	33	52,8	52,7
2	-butyrat	0,025 (1255)	1	80	84	49	52,5	50,1
3	-butyrat	0,025 (635)	1	80	80	63	51,9	49,5
4	-valerat	0,05 (3110)	1	170	83	44	56,9	55,5
5	-valerat	0,025 (3110)	0,8	90	85	48	57,0	52,3
6	-valerat	0,025 (635)	0,75	90	88	60	55,1	47,0
7	-capronat	0,025 (3110)	1	90	75	53	61,6	60,0
8	-capronat	0,05 (3110)	0,75	170	70	60	61,3	54,6
9	-capronat	0,05 (3110)	0,6	170	81	62	60,7	42,3
10	-capronat	0,025 (635)	0,75	90	83	62	60,6	53,2
11	-caprylat	0,025 (3110)	1	90	84	—	—	65,3
12	-pelargonat	0,025 (3110)	0,8	90	73	—	—	67,7

esterung von Cellulose mit verschiedenen Fettsäuren enthält (Säurechloridmenge 1,5 Mol pro OH, Reaktionszeit: 17 Stdn., Temp. 80°C), ist zu ersehen, daß sich die löslichen und unlöslichen Anteile ziemlich stark in ihren Acylgehalten unterscheiden, wenn die in der Veresterungsmischung enthaltene Pyridinmenge kleiner als 1 Mol pro OH ist. Die Veresterungsreaktion verläuft also an verschieden langen Ketten nicht einheitlich, wenn der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff nicht vollkommen gebunden werden kann; der Unterschied im Veresterungsgrad der löslichen Fraktion, also der kürzeren Ketten, und der unlöslichen Fraktion ist um so größer, je kleiner die pro OH-Gruppe angesetzte Pyridinmenge ist (Tab. 4). Als Grund dafür ist anzunehmen, daß der Chlorwasserstoff, welcher vom Pyridin nicht mehr gebunden werden kann, z. T. von längeren Celluloseketten bzw. Cellulosemicellen, welche noch nicht oder nur zu einem Teil mit Säurechlorid reagiert haben, durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken festgehalten wird und auf diese Weise eine weitere Veresterung dieser Celluloseketten behindert.

Die Viskositätsmessungen an den Celluloseestern, welche in Aceton, Chloroform und *s*-Tetrachloräthan ausgeführt wurden (Tab. 5), können nur einen qualitativen Überblick über die Kettenlänge der Ester geben, solange die K_m -Konstante der *Staudingerschen* Gleichung⁹

⁹ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Berlin 1932.

Tabelle 4. Veresterungsgrade der Celluloseester
D = Differenz im Veresterungsgrad des löslichen und des unlöslichen Anteils

Pyridinmenge Mol/OH	Butyrat		Valerat		Capronat	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
1	2,51	2,51	2,49	2,35	2,60	2,45
	2,48	2,26				
	2,43	2,21				
	<i>D</i> = 0—0,2 OH pro Glucose-Einheit					
0,8			2,49	2,06		
	<i>D</i> = 0,43 OH pro Glucose-Einheit					
0,75			2,31	1,66	2,57	1,95
					2,50	1,85
	<i>D</i> = 0,62—0,65 OH pro Glucose-Einheit					
0,7	2,23	1,33				
	2,37	1,50				
	<i>D</i> = 0,87—0,90 OH pro Glucose-Einheit					
0,6					2,52	1,18
	<i>D</i> = 1,34 OH pro Glucose-Einheit					

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta}{c} \text{ sp} = K_m \cdot DP, \text{ wobei } \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta}{c} \text{ sp} = [\eta]^{9a}, \text{ wenn } c \text{ in g/dl} \quad (1)$$

nicht bekannt ist. Gl. (1) ist allerdings in ihrer Anwendbarkeit begrenzt und wird besser durch die Gleichung von *Mark* und *Houwink*¹⁰ ersetzt:

$$DP^a = \frac{[\eta]}{K_m} \quad (2)$$

Eine Bestimmung der *K_m*-Konstanten durch osmotische Messungen ist nur an fraktionierten Produkten sinnvoll, da die *K_m*-Konstante von der Einheitlichkeit des Polymeren abhängig ist^{11, 12}. Um trotzdem einen ungefähren Einblick in die Kettenlänge zu erhalten, wurde folgender Weg beschritten: Durch schonende Verseifung der Celluloseester mit 0,25 *n* alkohol. NaOH in N₂-Atmosphäre wird die Cellulose regeneriert, ohne daß die Ketten weiter abgebaut werden. Der *DP*

^{9a} Extrapolation auf das Geschwindigkeitsgefälle $\tau = 0$ wurde nicht vorgenommen; $[\eta]$ ist daher als „konventionelle Viskositätszahl [*G. V. Schulz* und *M. Marx*, Makromol. Chemie **14**, 58 (1954)] anzusehen. Das mittlere Geschwindigkeitsgefälle betrug etwa $2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$.

¹⁰ *H. Mark*, Der feste Körper, Leipzig 1938; *R. R. Houwink*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

¹¹ *E. Husemann*, Makromol. Chem. **1**, 140 (1947).

¹² *H. Staudinger* und *Th. Eicher*, Makromol. Chem. **10**, 235 (1953).

Tabelle 5. Grenzviskositäten und Durchschnittspolymerisationsgrade der Celluloseester

Lfd. Nr. ^a	$[\eta]$ in Aceton	$[\eta]$ in $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	$[\eta]$ in CHCl_3	$[\eta]$ der regen. Cellulose	DP
1	3,60	—	—	—	650
2	2,51	1,96	1,95	2,26	500
3	1,94	1,54	1,52	1,57	330
4	2,83	2,27	2,24	2,78	625
5	1,73	1,41	1,40	1,73	365
6	0,99	0,79	0,80	0,97	190
7	2,77	2,41	2,39	3,00	680
8	1,20	1,04	1,06	1,41	290
9	0,53	0,48	0,485	0,72	135
10	0,76	0,66	0,65	—	190
11	—	1,70	1,82	2,80	630
12	—	0,94	0,96	1,86	400

^a Tab. 3.

dieser Regeneratcellulose kann dann nach Ermittlung der Grenzviskositätszahl in Kupferäthylendiamin¹³ mit Hilfe von Gl. (2) errechnet werden. Wir setzten dabei voraus, daß die Uneinheitlichkeit U der von Marx untersuchten Cellulosen näherungsweise der Uneinheitlichkeit unserer Regeneratcellulosen entsprach. Die für die Berechnung benutzten Konstanten $a = 0,89$ und $K_m = 9,2 \cdot 10^{-3}$ wurden neu berechnet unter Zuhilfenahme einer von Marx^{13, 14} angegebenen Eichkurve zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung von Cellulose in Kupferäthylendiamin. Die neue Berechnung unter Benutzung von osmotischen und viskosimetrischen Meßwerten an Cellulosenitrat¹⁴ und eines Faktors von 1,83 zur Umrechnung der Cellulosenitrat-Viskosität in Aceton in die Celluloseviskosität in Kupferäthylendiamin¹³ erwies sich als notwendig, da mit den von den Autoren angegebenen Konstanten $a = 0,9$ und $K_m = 9,8 \cdot 10^{-3}$ keine mit der Eichkurve übereinstimmenden Werte errechnet werden konnten.

Das Ausmaß des Abbaus der Celluloseketten, wie es in der Viskosität und damit in der Größe des DP zum Ausdruck kommt, ist abhängig von der Reaktionsdauer und der Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Kann das bei der Reaktion frei werdende HCl vom Pyridin nicht vollkommen gebunden werden, so wirkt es spaltend auf die Celluloseketten ein, und man kann durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen, besonders der eingesetzten Pyridinmenge, den Abbau so lenken, daß Celluloseester mit bestimmten Polymerisationsgraden erhalten werden: Tab. 6.

¹³ M. Marx, Makromol. Chem. **16**, 157 (1955).¹⁴ G. V. Schulz und M. Marx, Makromol. Chem. **14**, 52 (1954).

Es ist auffallend, daß die Celluloseester, welche mit 1 Mol pro OH Pyridin in der Veresterungsmischung hergestellt wurden, *DP*-Werte über 600 aufweisen, während der Abbau der Celluloseketten bei kleineren Pyridingehalten weitergeht. Nach reaktionskinetischen Untersuchungen von *Husemann et al.*¹⁵ über den hydrolytischen und oxydativen Abbau von Cellulosen verschiedener Herkunft liegt in den Celluloseketten nicht nur *eine* Verknüpfungsart, die β -glykosidische 1,4-Bindung, vor, sondern es gibt noch eine weitere, etwa 5000mal schneller hydrolytisch zu spaltende Bindung, über deren Natur nichts Genaueres bekannt ist. Diese sog. „Lockerstellen“ liegen bei allen Cellulosearten in regelmäßigen Abständen von etwa 510 ± 25 Glucoseresten. Die unter den erwähnten Reaktionsbedingungen erhaltenen *DP*-Werte könnten daher so erklärt werden, daß die Celluloseketten der eingesetzten Baumwoll-Linters nur an diesen Lockerstellen infolge von Luftoxydation oder Solvolyse gespalten werden, während bei energischeren Reaktionsbedingungen, bei denen ein Teil des entstehenden HCl nicht gebunden wird, auch β -glykosidische Bindungen statistisch gespalten werden.

Tabelle 6. *DP*-Werte in Abhängigkeit von der Pyridinmenge (Reaktionszeit ca. 17 Stdn., Temp. = 80°)

Pyridinmenge	<i>DP</i> -Bereich
1 Mol pro OH	600—700
0,8 Mol pro OH	360—400
0,75 Mol pro OH	200—300
0,6 Mol pro OH	ca. 130

Diese Erklärung wird auch durch Versuche bestätigt, bei denen unter gleichen Versuchsbedingungen der Einfluß des *DP* der Ausgangscellulose auf den Butyrylgehalt und die Viskosität der erhaltenen Ester untersucht wird (Tab. 3 und 5, lfd. Nr. 1—3). Während die Butyrylgehalte der löslichen Anteile der Cellulosebutyrate bei allen drei Versuchen fast gleich sind, ist die Viskosität der Ester zwar um so geringer, je niedriger der *DP* der Ausgangscellulose ist, jedoch ist der Abbau bei der Ausgangscellulose mit niedrigem *DP* relativ geringer als bei der mit hohem *DP*, was wieder darauf hindeutet, daß nur besonders empfindliche Stellen der Celluloseketten angegriffen werden, wenn die in der Reaktionsmischung vorhandene Pyridinmenge der Anzahl der OH-Gruppen der Cellulose äquivalent ist.

¹⁵ *E. Husemann* und *G. V. Schulz*, *Z. Naturforsch.* **1**, 268 (1946); *E. Husemann*, *Makromol. Chem.* **1**, 140 (1947); *E. Husemann* und *M. Goerke*, *Makromol. Chem.* **2**, 298 (1948); **4**, 194 (1949).

Experimenteller Teil

1. Inclusion der Cellulose

Die Cellulose wird 2 Stdn. in destill. H_2O gequollen und danach auf einer Nutsche scharf abgesaugt. Sie wird dann zur Verdrängung des eingeschlossenen Wassers 2 Stdn. mit reinem Pyridin behandelt, das Pyridin abgesaugt und die Prozedur noch 3mal wiederholt. Aus der Gewichtszunahme wird dann die inkludierte Pyridinmenge errechnet.

2. Veresterung der Cellulose

Die nach 1 vorbehandelte Cellulose wird in einen Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Kühlrohr mit $CaCl_2$ -Rohr und Kontaktthermometer versehen ist, eingetragen und mit der noch fehlenden Pyridinmenge (Differenz aus der durch den Versuchsansatz vorgeschriebenen und der durch die Vorbehandlung der Cellulose mit Pyridin eingeschlossenen Pyridinmenge) und mit Dioxan übergossen. Innerhalb von 15 Min. wird unter ständigem Rühren die ber. Säurechloridmenge, verdünnt mit dem gleichen Volumen Dioxan, tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung mit Hilfe eines elektrischen Heizmantels, dessen Heizstrom durch das Kontaktthermometer und ein Relais gesteuert wird, auf $80^\circ C$ erhitzt. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung, eine homogene, schwach bräunlich gefärbte Suspension, erkalten gelassen und mit Aceton, welches zur Zerstörung nicht umgesetzten Säurechlorids etwas Methanol enthält, bzw. bei der Darstellung der Cellulosecaprylate und -pelargonate mit Toluol, verdünnt. Die Celluloseester werden dann durch Eingießen in destill. Wasser bzw. Methanol gefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 80° werden die schwach gelblich gefärbten Produkte mit Aceton bzw. $CHCl_3$ behandelt, die Lösung durch Zentrifugieren vom Unlöslichen getrennt und die gelösten Ester wieder ausgefällt.

3. Analyse der Celluloseester

Zur Analyse der Celluloseester werden Einwaagen von 200—300 mg mit 25 ml 0,25 *n* alkohol. NaOH durch Stehen über Nacht bei Raumtemp. verseift. Das überschüssige Alkali wird dann mit 0,5 *n* HCl zurücktitriert, wobei ein kleiner Überschuß an HCl zugegeben wird, der nach etwa 4stdg. Stehen mit 0,1 *n* NaOH zurücktitriert wird. Diese Wartezeit ist notwendig, um auch die Erfassung des von der Cellulose zunächst zurückgehaltenen Alkalis zu gewährleisten.

4. Viskositätsmessungen

Die Viskosität der Celluloseester wurde in drei verschiedenen Lösungsmitteln, Aceton, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ und $CHCl_3$, mit Hilfe eines Freiflußviskosimeters von *Umsstätt* bestimmt. Es wird zunächst die Ausflußzeit t_0 des reinen Lösungsmittels und danach die Ausflußzeit t der Lösung bestimmt. Jede Messung wird 5mal wiederholt, und aus den erhaltenen Ausflußzeiten wird der Mittelwert gebildet^{15a}. Die relative Viskosität η_r ergibt sich nach t/t_0 , die spezifische Viskosität nach $\eta_{sp} = \eta_r - 1$. Die Messungen werden

^{15a} Die *Hagenbach*-Korrektur wurde nicht angebracht, da sie im ungünstigsten Fall nur bei 1,5% lag und der durch diese Vernachlässigung bedingte Fehler innerhalb des durch die Versuchsbedingungen (Temperatur, Ausflußzeit und Einwaage) gegebenen Streubereichs der Meßwerte lag.

bei 3 verschiedenen Konzentrationen ausgeführt; die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ wird durch graphische Extrapolation nach der Gleichung von Krämer¹⁶

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - (0,5 - k') \cdot [\eta]^2 \cdot c, \quad (3)$$

durch Auftragen von $\frac{\ln \eta_r}{c}$ gegen c , und nach der Gleichung von Schulz und Blaschke¹⁷

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \cdot \frac{1}{1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}} \quad (4)$$

durch Auftragen von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gegen η_{sp} ermittelt.

5. Darstellung und Reinigung der Reagentien

Dioxan (reinst, Merck) wurde mit KOH am Rückflußkühler einige Stdn. gekocht, dann vom braun gewordenen KOH abdestilliert und erneut mit sauberem KOH unter Rückfluß gekocht. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis nach dem letzten Wechsel das KOH farblos blieb. Das Dioxan wurde dann abdestilliert und über Na redestilliert: Sdp. 101°.

Pyridin (rein, Merck) wurde zur Entfernung von Wasser über BaO destilliert, dann 2mal über KOH zur Entfernung von Verunreinigungen. Es konnte keine Braunfärbung des KOH festgestellt werden: Sdp. 115—116°.

Die *Säurechloride* wurden dargestellt durch Einwirkung eines 30proz. Überschusses von farblosem, durch Destillation über Leinöl gereinigtem SOCl₂ auf die entsprechenden Fettsäuren. Nach Beendigung der teilweise stürmischen HCl-Entwicklung wurde einige Zeit unter Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert. Bei den niedriger siedenden Säurechloriden wurde eine Kolonne benutzt, bei den höher siedenden, von welchen einige im Vak. destilliert wurden, auf die Benutzung einer Kolonne verzichtet.

Sdp.

Butyrylchlorid	101—102°,
Valerylchlorid	126—128°,
Caprylchlorid	152,5—155°,
Caprylsäurechlorid	81—83° (16—18 mm),
Pelargonsäurechlorid	95—98° (16—18 mm).

Die vorliegenden Untersuchungen¹⁸ sind im Jahre 1960 durchgeführt worden.

¹⁶ E. O. Krämer, Ind. Engng. Chem. **30**, 1200 (1938).

¹⁷ G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

¹⁸ J. Sickfeld, Diplomarbeit, Univ. Berlin, 1961.