

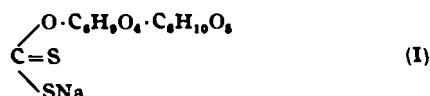
# Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Berliner Bezirksgruppe

Berlin, den 29. April 1938.

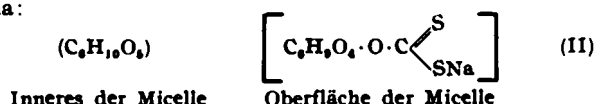
Vorsitzender: Prof. Korn.

Dr. Th. Lieser, Halle: „Die Chemie der wichtigsten Kunstseidenprozesse.“

Vortr. gibt einen Überblick über die chemischen Vorgänge bei der Auflösung der Cellulose als Xanthogenat und als Kupferammoniak-Verbindung auf Grund eigener Arbeiten. Die Methanol-Auswaschmethode<sup>1)</sup> lieferte für das unter üblichen Bedingungen gebildete Cellulosexanthogenat die Zusammensetzung



die auf anderem Wege, z. B. von Fink, Stahn und Matthes<sup>2)</sup> durch Fällung mit Diäthylchloracetamid bestätigt wurde. Behandlung des Xanthogenats (I) mit Nitrosomethylurethan führt unter Ersatz des  $\text{CS}_2$ -Restes durch Methyl zum Halbmethylat der Cellulose  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{OCH}_3)^n$ , das bei der Hydrolyse ein Gemisch von Glucose und eines nicht gärfähigen Sirups von Monomethylglucose liefert, aus dem in kleiner Ausbeute das Phenylhydrazon der 2-Methylglucose isoliert werden konnte. Damit war bewiesen, daß  $\text{CS}_2$  am zweiständigen Hydroxyl der Cellulose angreift, aber wegen der kleinen Ausbeute war nicht bewiesen, daß die Xanthogenierung ausschließlich an dieser Gruppe verläuft; ferner blieb der Grund für das Verhältnis  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 : 1\text{CS}_2$  ungeklärt. Die Entscheidung der letzteren Frage konnte durch Acetolyse des Halbmethylats herbeigeführt werden. Hierbei mußte im Falle der einheitlichen Veresterung des zweiständigen Hydroxyls jedes zweiten Glucoserings der Cellulosekette das Heptacetat einer Monomethylcellobiose entstehen. Tatsächlich wurde jedoch aus dem Acetolysengemisch Oktacetylcellobiose in so hoher Ausbeute isoliert, daß ein Teil der Celluloseketten vorher überhaupt nicht methyliert bzw. xanthogeniert gewesen sein kann, d. h. die Xanthogenierung ist eine Reaktion an der Oberfläche der Cellulosemicellen, und die Zusammensetzung des Xanthogenats (I) ist eine pseudostöchiometrische, entsprechend dem Schema:



wobei etwa die Hälfte der OH-Gruppen an der Oberfläche liegt<sup>3)</sup>. Hinsichtlich der Frage nach der Stellung der an der Xanthogenierung beteiligten Hydroxylgruppen der Cellulose ergaben Modellversuche an niedermolekularen Verbindungen, daß die Xanthogenatreaktion bei Zuckern nur einheitlich verläuft, wenn eine dirigierende Gruppe vorhanden ist, wie

<sup>1)</sup> Lieser, Liebigs Ann. Chem. 464, 43 [1928].

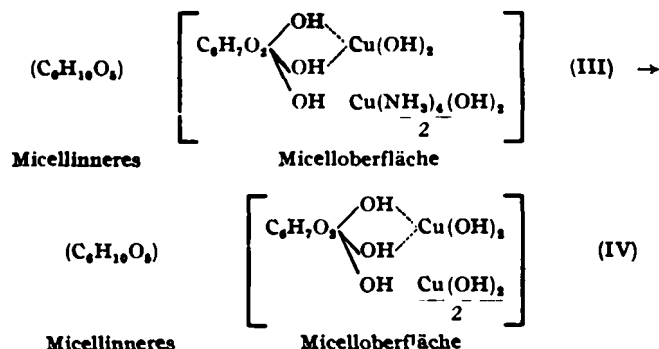
<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 47, 602 [1934].

<sup>3)</sup> Lieser, Liebigs Ann. Chem. 470, 104 [1929].

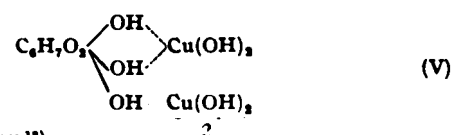
<sup>4)</sup> Lieser, ebenda 488, 132 [1930].

beim Phenylglucosid<sup>11)</sup>. Da bei Cellulose keine solche Gruppe vorhanden ist, sind wahrscheinlich auch die drei- und sechsständigen Hydroxyle an der Reaktion beteiligt. Das letzte Problem der Cellulose-Xanthogenierung, die Zahl der maximal einföhrbaren Xanthogenatgruppen, konnte schließlich durch Xanthogenierung der Lösungen in organischen Basen in dem Sinne gelöst werden, daß maximal Trixanthogenate entstehen<sup>12)</sup>.

Die Untersuchungen von Normann, Heß und Traube über die Zusammensetzung der Cellulose-Kupferammoniak-Verbindungen hinterließen erstens Unklarheit über das Verhältnis Cellulose:Cu und führten außerdem zu irrigen Anschauungen über die Art der Bindung von Cellulose an Kupfer, insbesondere auch zu einer verhängnisvollen Zweiteilung in Cellulosekupferanion und Kupferamminkation. Anwendung der Methanol-fällungsmethode ergab, daß auch bei der Verkupferung der Cellulose nur die an der Oberfläche der Micellen liegenden Glucoseanhydridketten reagieren, nach dem Schema:



wobei (III) die ursprünglich niedergeschlagene dunkelblaue, (IV) die bei fortwährendem Auswaschen erhaltene hellblaue ammoniakfreie Kupfercellulose darstellt. Auf Grund von Kupferbestimmungen im Fällungsprodukt ergibt sich, daß etwa 10% mehr als die Hälfte aller Hydroxylgruppen der Cellulose an der Micelloberfläche liegen müssen. Mit Hilfe der Lösungen von Cellulose in organischen Basen kann auch in diesem Falle die micellare Oberflächenreaktion in eine wahren stöchiometrischen Verhältnissen gehorchende, vollständige Verkupferung zum Derivat (V)



umgewandelt werden<sup>13)</sup>.

Aussprache: Auf eine Bemerkung von Vieweg betreffend den Zusatz von NaOH zu den Kupferoxydammoniaklösungen der Kupferkunstseidenherstellung erwidert Vortr., daß Cellulose durch Alkali auch bei Abwesenheit von Sauerstoff unter  $\text{CO}_2$ -Bildung oxydiert wird.

<sup>11)</sup> Lieser u. Leckzyck, ebenda 522, 56 [1936]; vgl. auch Lieser, Leckzyck u. Thiel, diese Ztschr. 48, 476 [1935].

<sup>12)</sup> Lieser u. Leckzyck, diese Ztschr. 48, 476 [1935]; Lieser, ebenda 49, 759 [1936]. <sup>13)</sup> Lieser, Liebigs Ann. Chem. 528, 276 [1937].

## GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

**Patentrecht in Österreich.** Die GVE-Notiz Nr. 46 unter der oben erwähnten Überschrift, die wir in Heft 24 auf Seite 370 gebracht haben, trifft nicht mehr zu. Das Gesetz über die Wiedervereinigung Österreichs mit dem Deutschen Reich vom 13. März 1938 ist durch die Verordnung über den gewerblichen Rechtsschutz im Lande Österreich vom 28. April 1938 für den gewerblichen Rechtsschutz abgeändert worden. Danach können nach dem 14. Mai 1938 nicht nur Patentanmeldungen, sondern auch Warenzeichen- und Gebrauchsmusteranmeldungen beim Österreichischen Patentamt nicht mehr hinterlegt werden.

**Verordnung über den gewerblichen Rechtsschutz im Lande Österreich vom 28. April 1938<sup>1)</sup>.** Die wichtigsten Bestimmungen dieser Verordnung sind:

Nach dem 14. Mai 1938 beim Reichspatentamt angemeldete Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen haben im Lande

<sup>1)</sup> Reichsgesetzblatt I, Seite 237.

Österreich die gleiche Wirkung wie im übrigen Reichsgebiet, soweit ihnen nicht Rechte entgegenstehen, die in Österreich auf Grund einer Anmeldung mit gleichem oder älterem Zeitrang erworben worden sind. Nach dem 14. Mai 1938 werden im Lande Österreich keine Anmeldungen von Patenten und Marken mehr angenommen (§ 1).

Wer innerhalb der im Artikel 4 der Pariser Verbandsübereinkunft bestimmten Prioritätsfristen aus einer Anmeldung in Österreich beim Reichspatentamt ein Prioritätsrecht in Anspruch nimmt und die Berechtigung dazu nachweist, ist von den Gebühren für die Anmeldung der entsprechenden Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen mit Ausnahme der Klassengebühren für Warenzeichen befreit. Bereits gezahlte Gebühren werden nicht erstattet.

Wer vor dem 15. Mai 1938 beim Reichspatentamt ein Patent, ein Gebrauchsmuster oder ein Warenzeichen angemeldet hat, kann innerhalb der im Artikel 4 der Pariser Verbands-