

mit der prosthetischen Gruppe verbunden ist) im Fall der nichthydrierten Formen:

	K (in Mol/l)
Alloxazin-proteid <sub>O<sub>2</sub></sub> , Dihydropyridin (Flavinferment) . . .	sehr klein
Alloxazin-adenin-proteid <sub>O<sub>2</sub></sub> , d-Alanin (d-Aminosäure- oxydase) . . . . .	0,025 · 10 <sup>-5</sup>
Triphosphopyridin-proteid Robisonester (Hexosemono- phosphat-dehydrase) . . . . .	1 · 10 <sup>-5</sup>
Diphosphopyridin-proteid Alkohol (Alkoholdehydrase) . . .	9 · 10 <sup>-6</sup>

Diese Zahlen erklären, warum die beiden erstgenannten Fermente der Dialyse im Gegensatz zu den letztgenannten widerstehen und nur durch Säurespaltung in die beiden Komponenten aufgetrennt werden können.

Die Wirkungsstärke des Symplexes ist übrigens nach Negelein u. Brömel bei der Aminosäure-oxydase erheblich kleiner als bei den Pyridinproteiden: im ersten Falle bringt ein Eiweißmolekül pro Minute 2000 Moleküle O<sub>2</sub> oder Alanin zur Reaktion, im Falle z. B. der Alkoholdehydrase jedoch 28500 Moleküle Acetaldehyd.

Ein Punkt erscheint noch bemerkenswert: Oxydiert man mit Aminosäureoxydase Alanin, so ist das Endprodukt der Oxydation Brenztraubensäure, wenn man die rohen Fermentlösungen von Krebs benutzt, aber Essigsäure, wenn man die reinen Fermentlösungen von Negelein u. Brömel benutzt; die Erklärung dieser paradoxen Erscheinung liegt darin, daß intermediär bei der Wirkung des Ferments — und zwar bei der Reoxydation des Dihydro-

alloxazins — Hydroperoxyd gebildet wird. In den rohen katalasehaltigen Lösungen wird es normalerweise zersetzt, und die Reaktion bleibt bei der Brenztraubensäure stehen. In den reinen katalasefreien Fermentlösungen bleibt es erhalten und oxydiert nach der bekannten Hollemanschen Reaktion Brenztraubensäure zu Essigsäure + CO<sub>2</sub>.

(Fortsetzung folgt.)

#### Schrifttum.

- (1) F. Knopf, Hofm. Beitr. **6**, 150 [1904]. — (2) C. Neuberg u. Langstein, Arch. Anat. Physiol. **1908**, Suppl. 514. — (3) O. Neuberg u. Fromherz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **70**, 326 [1911]. — (4) L. Platow, ebenda **64**, 307 [1910]. — (5) C. Neuberg, Biochem. Z. **7**, 178 [1908], **18**, 435 [1909]. — (6) H. Wieland, Erg. Physiol. **20**, 477 [1922]. — (7) T. Thunberg, Skand. Arch. Physiol. **40**, 1 [1920]. — (8) J. H. Quastel u. Wetheram, Biochemical J. **19**, 520, 646 [1925]. — (9) H. Quastel u. Woodbridge, ebenda **19**, 652 [1925]. — (10) O. Warburg u. Negelein, Biochemical J. **18**, 257 [1921]. — (11) H. Wieland u. Bergel, Liebigs Ann. Chem. **438**, 196 [1924]. — (12) P. Ellinger, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **119**, 11; **123**, 246, 264 [1922]. — (13) C. Oppenheimer: Die Fermente u. ihre Wirkungen, Leipzig 1926. — (14) A. Oparin, Biochem. Z. **184**, 90 [1921]; **189**, 155 [1927]. — (15) S. Edlbacher u. Kraus, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **178**, 239 [1928]. — (16) G. Bliz, Skand. Arch. Physiol. **56**, 181 [1929]. — (17) F. Knopf, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **67**, 480 [1910]. — (18) G. Embden u. Schmitz, Biochem. Z. **29**, 423 [1910]. — (19) F. Knopf, Oesterlin, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 186 [1927]. — (20) E. C. Gorer, C. R. Schnees Soc. Biol. Filiales Associes **107**, 1603 [1931]. — (21) B. Kisch, Biochem. Z. **237**, 226; **238**, 351 [1931]. — (22) G. Quagliariello u. Scos, Arch. Scienze biol. **17**, 530 [1932]; **18**, 202 [1933]; Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **18**, 552 [1932]. — (23) F. P. Mazza u. Stolti, ebenda **19**, 476 [1933]; F. P. Mazza u. Zumbo, ebenda **18**, 461 [1933]. — (24) H. A. Krebs, a) Klin. Wochs. **11**, 1744 [1932], b) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**, 101 [1932]; c) ebenda **218**, 157 [1933]; d) Biochemical J. **29**, 1020 [1935]; e) ebenda **29**, 1951 [1935]; f) ebenda **29**, 2077 [1935]. — (25) E. S. London, Dubinsky, Wasilewskaja u. Prochorow, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 223 [1934]. — (26) M. Neber, ebenda **240**, 59 [1936]. — (27) D. Keilin u. Hartree, Proc. Roy. Soc. London B **119**, 114, 141 [1936]. — (28) P. Bernheim, Bernheim u. Villiers, J. biol. Chemistry **114**, 657 [1936]. — (29) C. Oppenheimer: Die Fermente u. ihre Wirkungen, Suppl. S. 115ff., Den Haag 1938. — (30) O. Warburg u. Christian, Biochem. Z. **298**, 150 [1938]. — (31) E. Negelein u. Brömel, ebenda **300**, 225 [1939]. — (32) Zusammenfassungen: T. Wagner-Jauregg, Eng. Enzymforsch. **4**, 538 [1935]; H. Theorell, ebenda **6**, 111 [1937]. — (33) O. Warburg, ebenda **7**, 210 [1938]. — (34) H. Albert, diese Ztschr. **40**, 448 [1936].

(Eingeg. 30. Juni 1939.)

[A. 57.]

## Über die durch Pervanadinsäure katalysierte Wasserstoffperoxyd-Oxydation cyclischer Verbindungen\*

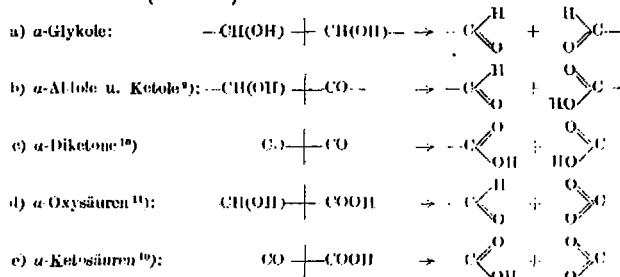
Von Dr. WILHELM TREIBS, Freiburg i. Br.

Erstenswenig wie Ozon bildet Wasserstoffperoxyd bei Oxydationen organischer Verbindungen eigene störende Reduktionsprodukte, so daß sich die Aufarbeitung der Reaktionsgemische einfach gestaltet. Trotzdem ist es präparativ und analytisch nur in wenig Fällen zu allgemeinerer Anwendung gelangt. Ohne Katalysatoren verläuft der Angriff, auch bei höheren Temperaturen, meist langwierig, wodurch vermehrter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch bewirkt wird, Nebenreaktionen auftreten und weitere Veränderungen primärer Oxydationsprodukte begünstigt werden. Daher sind die Ergebnisse tagelanger Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Terpene in Eisessig bei 60° von G. G. Henderson u. Mitarb. (1) unübersichtlich und nicht verallgemeinerungsfähig. Carbeniumverbindungen (2) lassen sich dagegen in Eisessig durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spalten, wobei die anstehenden aromatischen Gruppen eine Aktivierung bewirken.

Die meisten Wasserstoffperoxydreaktionen wurden in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren vorgenommen, besonders von Ferro- und Ferrisalzen (3). In erster Linie, oder vielleicht ausschließlich, sind Ferrosalze (4) wirksam. Nach Wieland u. Francke (5) ist diese Metallionenkatalyse kein reiner Dehydrierungsvorgang, sondern sowohl eine Wasserstoffmobilisierung der Substratmoleküle als auch eine Aktivierung des Sauerstoffs des Oxydans. Unter die Beschleuniger sind auch die Laugen bei der Darstellung von Ketooxyverbindungen aus α,β-ungesättigten Ketonen (6) und von Glycidsäuren aus α,β-ungesättigten Aldehyden (7) zu zählen. Schließlich ist hier der direkte Abbau von Olefinen mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Osmiumtetroxyd in Ätherlösung zu Aldehyden und Ketonen (8) zu erwähnen.

Spaltungen von C—C-Bindungen durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Reagentien peroxydischen Charakters sind möglich, wenn zwei benachbarte Kohlenstoffatome Sauerstoff tragen. Durch die folgenden fünf Reaktionsschemata werden alle in Betracht kommenden Möglichkeiten wiedergegeben. Während die Abwandlungen b—e mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwirklicht werden konnten, sind die α-Glykole, die durch Bleitetacetat (12) und durch Überjodsäure (13) leicht spaltbar sind, gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i. allg. sehr beständig. Besonders wichtig

für die folgenden Versuchsergebnisse ist die Spaltbarkeit der α-Ketole (Fall b).



Zur Feststellung des primären Oxydationsvorganges mußten die Umsetzungen in homogener Phase vorgenommen werden, um tunlichst zu verhindern, daß die leichter löslichen Reaktionsprodukte weitgehend verändert wurden, während ein Teil des Kohlenwasserstoffs unangegriffen blieb. Bei der großen Menge an Verdünnungswasser aus dem zur Verwendung gelangenden 30%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und an Reaktionswasser bewiesen nur Aceton und Methanol genügend Lösungsfähigkeit. Lediglich die einfachsten Ringketone und -alkohole konnten in wässriger Lösung umgesetzt werden. Obwohl Aceton weniger widerstandsfähig ist als Methanol und langsam zu Essigsäure und Ameisensäure abgebaut wird, kam es infolge seiner großen Lösungskraft für die Oxydation der schwerlöslichen Cycloolefine fast ausschließlich in Frage. Diese Kohlenwasserstoffe werden durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leichter angegriffen als Aceton, ihre Oxydationsprodukte aber schwerer. Daher führte ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Überschuß nach erfolgtem Verbrauch des Olefins zum vorzugsweisen Abbau des Lösungsmittels. Dies Verhalten wirkt also gewissermaßen als willkommene Bremse der Oxydation. Der Umsatz der cyclischen Sauerstoffverbindungen wurde stets in Methanol vorgenommen.

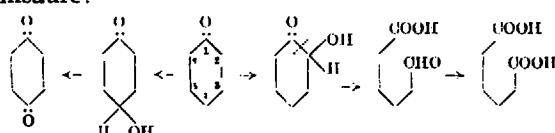
An den Katalysator waren folgende Forderungen zu stellen: Er mußte in den erwähnten Verdünnungsmitteln löslich sein, durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einen überoxydierten Zustand versetzt werden und den peroxydischen Sauerstoff leicht wieder abgeben. Von den in Frage kommenden Persäuren des Vanadins, Molybdäns und Wolframs (14) erfüllte nur

\* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

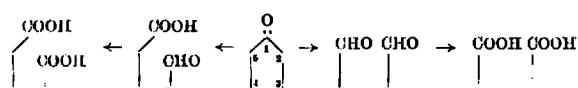
die Pervanadinsäure  $\text{VO}_2(\text{OH})_3$  oder  $\text{VO}_4\text{H}$  (15) alle drei Bedingungen. Die beiden anderen geben ihren peroxydischen Sauerstoff zu schwierig wieder ab. Für die Überwachung und Leitung der Oxydationsprozesse besitzt die Pervanadinsäure zudem noch die angenehme Eigenschaft eines Indicators: Durch Umschlag der Farbe vom Rot der 7 wertigen in Blau und Grün der 4- und 3 wertigen Stufe zeigt sie den jeweiligen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauch an. In einigen Fällen wiesen außerdem Farbänderungen von Rot in Gelbrot und Gelb auf Bildung von Addukten hin, die möglicherweise den Angriff einleiten. Die Oxydationen wurden i. allg. bei  $20-40^\circ$  vorgenommen.

Der Primärprozeß des katalysierten Wasserstoffperoxydangriffs besteht stets in einer Hydroxylierung. Das neutrale oder höchstens schwach saure Reaktionsmedium schließt Umlagerungen aus, die die Richtung des Angriffes grundsätzlich beeinflussen könnten, weshalb die Feststellung reaktionsfähiger Molekülstellen möglich ist.

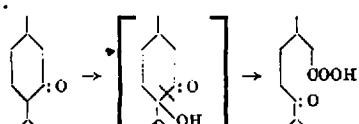
Primäre Alkohole und besonders Aldehyde sind gegenüber der katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation sehr widerstandsfähig. Die bekannte Abwandlung zur Carbonsäure findet kaum statt. Viel leichter werden die einfacheren gesättigten und ungesättigten cyclischen Ketone angegriffen, wobei ein Vergleich mit den verwandten peroxydischen Prozessen der Photooxydation (16) und der biologischen Oxydation (17) naheliegt. Im allg. aktiviert die Ketogruppe gesättigter Verbindungen die benachbarte  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}$ -Gruppe, was auch für die Autoxydationen zutrifft. Dagegen erfolgt der Angriff im tierischen Körper häufig an weiter entfernten Kohlenstoffatomen. Die katalysierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation zeigt beide Reaktionsarten. Die Lage der Angriffsstellen hängt sowohl bei Ketten- als auch bei Cycloketonen von der Symmetrie der Moleküle ab. Während z. B. das acyclische symmetrische Pentanon-(3) durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1,2-Stellung hydroxyliert wird, geschieht dies am isomeren Pentanon-(2) in 1,3-Stellung zur CO-Gruppe (18). Beim einfachsten Sechsringketon, dem Cyclohexanon  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , greift  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowohl an Kohlenstoffatom 2 als auch an 4 an. Im letzteren Falle entsteht über das Cyclohexanol-(4)-on-(1) das 1,4-Cyclohexandion  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , im erstenen über das Cyclohexanol-(2)-on-(1) unter Ringsprengung der Adipinsäure-halbaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  und schließlich Adipinsäure:



Das Fünfringketon Cyclopentanon  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  wird genau so zum Halbaldehyd der Glutarsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  aufgespalten, daneben wird es an den C-Atomen 2 und 5 zugleich hydroxyliert und über den unbeständigen Succinyl-dialdehyd zur Bernsteinsäure abgebaut.



Bei den gesättigten Terpenketonen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (z. B. Menthon, Carvomenthon) ist dem Carbonyl eine  $\text{CH}_2$ - und eine  $\text{CH}$ -Gruppe mit Seitenkette benachbart. Ebenso wie bei der Autoxydation (16) tritt hier die Ringöffnung zwischen CO- und CH-Gruppe ein: Es werden Keto-monocarbonsäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  erhalten, z. B. aus Menthon Oxymenthylsäure:

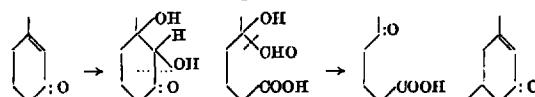


Das  $\alpha$ -Tetralon wird in geringem Maße zur o-Hydrozimtsäure aufgespalten, in der Hauptsache aber zu lauge-

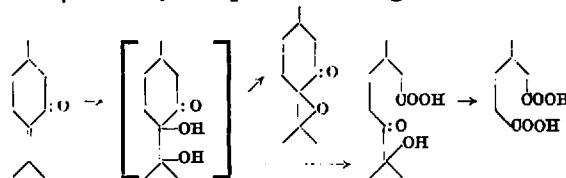
löslichen phenolischen Körpern hydroxyliert.  $\beta$ -Thujon gibt  $\beta$ -Thujaketonsäure, Campher wird schwierig, Fenchon überhaupt nicht angegriffen.

Sekundäre Cyclo-alkohole (Cyclohexanol, Menthol) sind beständiger als die betreffenden Ketone. Sie werden langsam in letztere und damit in deren oben beschriebene Oxydationsprodukte übergeführt.

Die einfachsten Vertreter der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone lagern zunächst 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  an die Doppelbindung an, worauf die gleiche Ringöffnung erfolgt wie bei den gesättigten Cycloketonen. Aus Methyl-cyclohexenon  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  entsteht durch 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Halbaldehyd der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Methyl-adipinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , bei stärkerem Angriff durch ein weiteres Mol  $\gamma$ -Acetylbuttersäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Das homologe Dimethyl-cyclohexenon  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  verhält sich analog:

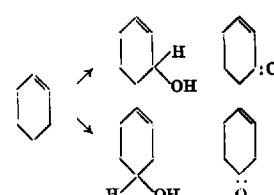


Die Oxydationen der ungesättigten Ringketone erfolgen also über die Ketoglykole, und nicht, wie zunächst vermutet, über die Keto-oxydoverbindungen, trotzdem aus letzteren durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  die gleichen Säuren erhalten werden. Eine Ausnahme bildet das Pulegon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , dessen Glykol größtenteils freiwillig in das sehr beständige Pulegonoxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  übergeht, während nur ein kleinerer Teil zur entsprechenden Oxy-ketocarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  und schließlich zur  $\beta$ -Methyladipinsäure abgebaut wird:



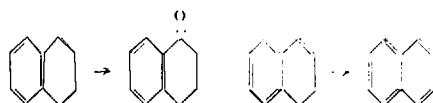
Ebenso wie beim Pulegon wurde bei der katalysierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation von Kettenolefinen ein freiwilliger Übergang von  $\alpha$ -Glykolen in  $\alpha$ -Oxyde dann beobachtet, wenn beide Kohlenstoffatome der Doppelbindung wasserstofffrei waren. Diese Beobachtung führte zunächst zur irrtümlichen Annahme, daß Pervanadinsäure wie Benzopersäure (19) Olefine in ihre  $\alpha$ -Oxyde überführen, und daß die  $\alpha$ -Glykole der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation aus letzteren durch Wasseranlagerung entstanden seien (20).

Die einfachsten Cycloolefine werden leicht durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Gegenwart von Pervanadinsäure angegriffen, u. zw. an zwei Stellen: an der Doppelbindung zu  $\alpha$ -Glykolen (fast immer zu den Transverbindungen) und an der ihr benachbarten Methylengruppe zu  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Alkoholen und Ketonen. Das einfachste Ringolefin, das Cyclohexen  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , nimmt, wie dies so häufig bei Anfangsgliedern homologer Verbindungen der Fall ist, eine besondere Stellung ein, indem nicht nur die  $\alpha$ , sondern daneben auch die  $\beta$ -ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch die Doppelbindung aktiviert wird. Neben dem trans-Glykol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  wurden in einer Ausbeute von über 50% Gemische von Cyclohexenol-(1), Cyclohexenol-(2),  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , Cyclohexenon-(1) und Cyclohexenon-(2)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  erhalten. Ein geringer Teil der Alkohole war mit niederen Fettsäuren verestert, die vom Abbau des Acetons herrührten:

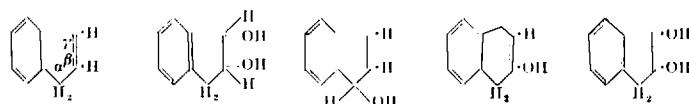


Die ungesättigten Ketone aus Cyclohexen zeigten bei Laugebehandlung ziemlich starke Zunahme der optischen Brechung,

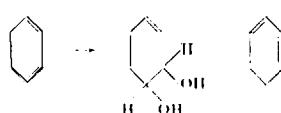
die wohl auf Enolisierung zurückzuführen ist. (Auch von anderen Ketoverbindungen, z. B. vom Diosphenol, ist bekannt, daß sie bei Darstellung in neutralem oder saurem Medium in der Ketoform entstehen und erst durch Einwirkung von Laugen enolisiert werden.) Das homologe Methyl-cyclohexen  $C_6H_{12}$  und das Äthyl-cyclohexen  $C_6H_{14}$  geben mehr Glykole und weniger Alkohol und Keton als das Cyclohexen. Aus Tetralin  $C_{10}H_{12}$  entsteht überwiegend  $\alpha$ -Tetralon  $C_{10}H_{10}O$ . Das Dihydronaphthalin  $C_{10}H_{10}$  wird zum Naphthalin  $C_{10}H_8$  dehydriert:



Beim Inden  $C_9H_8$  sind sämtliche drei Kohlenstoffatome des Fünfringes reaktionsfähig. Neben viel trans- und etwas cis-Indandiol  $C_9H_{10}O_2$  wurden  $\alpha$ -Indenol und  $\beta$ -Indenol ( $\beta$ -Hydrindon)  $C_9H_8O$  und eine laugelösliche Verbindung  $C_9H_8O_2$  (Schmp. 186°) erhalten. Letztere kann ein hydroxyliertes Indanon oder  $\beta,\gamma$ -Dioxy-inden sein. Da bisher keine Ketonreaktionen feststellbar waren, wird zunächst letztere Formel vorgezogen:

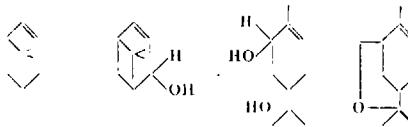


Cycloolefine mit konjugierten Doppelbindungen werden außerordentlich leicht zu ungesättigten Glykolen oxydiert, die gegen weiteren Angriff sehr beständig sind. Ihre Doppelbindungen sind also durch die Hydroxylgruppen abgeschwächt. Aus Cyclohexadien  $C_6H_8$  entsteht Cyclohexen-diol  $C_6H_{10}O_2$ . Aus  $\alpha$ -Phellandren  $C_{10}H_{16}$  wurde ein Glykolgemisch  $C_{10}H_{18}O$  erhalten, das neben  $\alpha$ -Glykolen noch isomere Verbindungen, vielleicht 1,4-Glykole enthielt:

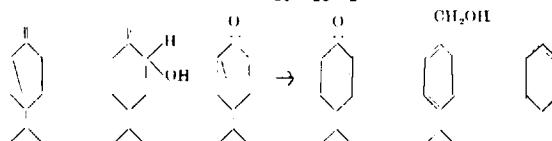


Terpene  $C_{10}H_{16}$  mit Doppelbindung und dazu benachbartem Drei- oder Vierring ergeben nur geringe Mengen  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Alkohole. Unter Öffnung der Ringe gehen sie hauptsächlich in ungesättigte Glykole  $C_{10}H_{18}O_2$  über. Aus  $\alpha$ -Pinen entstand bei niederer Oxydations temperatur neben wenig Verbenol das kristallisierte,

optisch aktive Sobrerol, bei höherer sein Wasserabspaltungsprodukt Pinol  $C_{10}H_{16}O$ :



Bei Sabinen fand sowohl Übergang in Sabinol  $C_{10}H_{16}O$  statt als auch Eliminierung der Methengruppe zum Sabinaketone  $C_9H_{14}O$ , das sich unter Ringsprengung zum Isopropyl-cyclohexenon isomerisierte. Daneben wurden Glykole und Cuminalkohol  $C_{10}H_{14}O$  festgestellt. Das  $\Delta_4$ -Caren wurde ebenfalls teilweise in ein kristallisiertes ungesättigtes Glykol  $C_{10}H_{18}O_2$  verwandelt:



Auch bei komplizierteren Verbindungen können durch den katalysierten  $H_2O_2$ -Angriff einfache Oxydationsergebnisse erzielt werden, wie an einigen Sesquiterpenen  $C_{15}H_{24}$  gezeigt werden soll: Natürliches Caryophyllen aus Nelkenstiöl, wahrscheinlich ein Gemisch dreier Isomeren (21), wurde außerordentlich glatt in einer Ausbeute von 80% in ein  $\alpha$ -Oxyd  $C_{15}H_{24}O$  übergeführt. Daneben entstanden ein Caryophyllenol  $C_{15}H_{24}O$  und ein kristallisiertes Glycerin  $C_{15}H_{28}O_3$ . Die heute überwiegend angenommene Caryophyllenformel von Ruzicka (22) gibt keine ausreichende Erklärung für das Zustandekommen des Oxydes. Das azulenbildende  $\alpha$ -Gurjunen wurde zu einem Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  und einem  $\alpha$ -Glykol  $C_{15}H_{26}O_2$  oxydiert. Das schwer angreifbare Cedren ergab einen Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  und ein Keton  $C_{15}H_{22}O$ .

#### Schrifttum.

- (1) G. G. Henderson u. Mitarb., J. chem. Soc. London **96**, 289 [1910]; **99**, 1539 [1910]; **101**, 2288 [1912]; **128**, 1849 [1923]; **125**, 107 [1925]; **126**, 276 [1926]; **130**, 1908 [1930]. — (2) Dilthey, J. prakt. Chem. **161**, 25 [1939]. — (3) Z. B. Fenton, J. chem. Soc. London **65**, 809 [1894]; **75**, 1 [1899]; Ruff, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 1573 [1898]; **32**, 3672 [1899]; **33**, 1798 [1900]; **34**, 1362 [1901]; **35**, 2360 [1902]; Küchler u. Börsen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 1001 [1928]. — (4) Krause, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 1040 [1905]. — (5) Liebigs Ann. Chem. **475**, 1 [1929]. — (6) E. Weitz, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2327 [1921]. — (7) A. A. Kaufmann, D. R. P. 515034; Chem. Ztbl. **1930**, II, 1441. — (8) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 [1936]. — (9) W. Treibs, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1196 [1900]. — (10) Holloman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **23**, 160 [1904]. — (11) Dakin, J. biol. Chemistry **4**, 91 [1908]. — (12) R. Criegee, diese Zeitschr. **50**, 153 [1937]. — (13) Malaprade, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **188**, 382 [1928]; Bull. Soc. chim. France **4**, 680 [1928]; **5**, 1, 835 [1934]. — (14) Gmelin-Kraut: Handb. d. anorgan. Chem., 7. Aufl. 1912, III, Abt. I, S. 1409. — (15) K. A. Hoffmann: Lehrb. d. anorgan. Chem. 1928, S. 572; J. Mayer u. A. Pockla, Z. analyt. Chem. **69**, 15 [1926]. — (16) Ciamician u. Silber, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 2420 [1907]; **43**, 1341 [1910]; **46**, 3077 [1913]. — (17) F. Andrade u. Mitarb., Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 533 [1928]; **64**, 1831 [1931]; **66**, 1073 [1933]; Rimini, Gazz. chim. ital. **39**, 186 [1909]; F. Reinart u. W. Janke, Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 2256 [1926]. — (18) Pasteur, Bull. Soc. chim. France **4**, 5, 227 [1909]. — (19) Prileschajew, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 4811 [1909]; **43**, 959 [1910]. — (20) W. Treibs, ebenda **72**, 9 [1930]. — (21) Gildemeister u. Hoffmann: Die ätherischen Öle. III. Aufl. 1928, I, 380. — (22) Helv. chim. Acta **18**, 343 [1936].

Eingeg. 4. September 1939.)

[A. 83]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratcellulose und Fasern aus nativer Cellulose\*)

Von Ing. Dr. SCHWERTASSEK

Textilforschungs- und Konditionieranstalt der Industrie- und Handelshammer Reichenberg

Die derzeit vorhandenen Methoden zur quantitativen Trennung der nach dem Viscose- und Kupferspinnverfahren hergestellten Kunstfasern und Naturcellulosefasern (Baumwolle-, Flachsfasern) sind vermöge ihrer Unständlichkeit für eine allgemeine Anwendbarkeit in weniger gut eingerichteten Laboratorien nicht geeignet. Außerdem ist das Arbeiten mit der wichtigsten dieser Methoden wegen des Verbrauchs an teuren Chemikalien (RhodanCalcium) nicht billig. Durch die Erzeugung von Mischgespinsten aus Zellwolle und Baumwolle bzw. Flockenbast ist aber das Interesse an einer einfachen

\*) Erscheint demnächst ausführlich in Mellands Textilberichten und Kunstseide u. Zellwolle.

und billigen Trennungsmethode ganz wesentlich gestiegen. Es wurde deshalb ein Verfahren ausgearbeitet, mit dem es gelingt, auf verhältnismäßig einfache Weise und vor allem in kürzester Zeit quantitative Fasertrennungen an den oben erwähnten Faserstoffgemischen vorzunehmen.

Bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde von der bekannten Tatsache ausgegangen, daß die nativen Cellulosefasern in kalter 10%iger Natronlauge zwar quellen; die gequollenen Fasergele besitzen aber gegenüber quetschenden Behandlungen eine gute mechanische Widerstandsfähigkeit, während die Kunstfasern aus Hydratcellulose schon bei einer leichten mechanischen Druckbehandlung in feine Bruch-