

Somit verläuft die Weiterreduktion des Komplexes, der auf der Oxydationsstufe des Formaldehyds steht, bei 0 °C nur sehr langsam. Kann nun CO₂ ebenfalls mit LiAlH₄ unter den oben angegebenen Bedingungen in befriedigender Ausbeute nur bis zur Formaldehyd-Stufe reduziert werden? Bisher wurde ¹⁴CO₂ mit LiAlH₄ stets so reduziert, daß Methanol-[¹⁴C] resultierte^{a)} (Ausb. 81 % d.Th.).

Friert man eine Lösung von LiAlH₄ in Tetrahydrofuran mit flüssiger Luft ein, kondensiert hierauf 1 mMol CO₂ (aus BaCO₃ freigesetzt), schließt das Reaktionskölbechen mit einem Hahn ab, läßt auftauen und schüttelt bei 0 °C, so erhält man nach der Hydrolyse (zunächst mit Methanol, dann mit verd. Säure) Formaldehyd in Ausbeuten bis 65 % d.Th., berechnet auf BaCO₃ (Bild 1). Die Versuche wurden mit schwach radioaktivem Bariumcarbonat ausgeführt und der Formaldehyd wurde als Formaldimedon isoliert.

Bisher gewann man Formaldehyd-[¹⁴C] im g-Maßstab durch Dehydrierung von Methanol-[¹⁴C] in Ausbeuten bis zu 75 % d.Th. unter ganz speziellen Reaktionsbedingungen^{b)} oder aus Methanol-[¹⁴C] im mMol-Maßstab über CH₂CO—O¹⁴CH₃ in 59 proz. Ausbeute^{c)}. Beide Synthesen erfordern umfangreiche Apparaturen.

- ^{a)} R. F. Nystrom, W. H. Yanko u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 70, 441 [1948] (sie geben an, daß Formaldehyd in maximal 25% Ausbeute aus CO₂ erhältlich ist); J. D. Cox, H. S. Turner u. R. J. Warne, J. chem. Soc. [London] 1950, 3167.
- ^{b)} B. M. Tolbert u. F. Christensen in „Isotopic Carbon“ 1949, S. 166; H. R. V. Arnstein, Nature [London] 164, 361 [1949]; C. Heidelberger, J. biol. Chemistry 179, 139 [1949]; F. Weygand u. G. Schäfer, Chem. Ber. 85, 307 [1952]; A. Murray III, G. W. Bills u. A. R. Ronzio, J. Amer. chem. Soc. 74, 2405 [1952].
- ^{c)} A. R. Jones u. W. J. Skraba, J. Amer. chem. Soc. 74, 2437 [1952].

Durch ihre Einfachheit dürfte die neue Darstellungsweise von Formaldehyd-[¹⁴C] allen bisher beschriebenen überlegen sein, zumal die Ausbeuten nicht tiefer liegen. Da aus Formaldehyd-[¹⁴C]

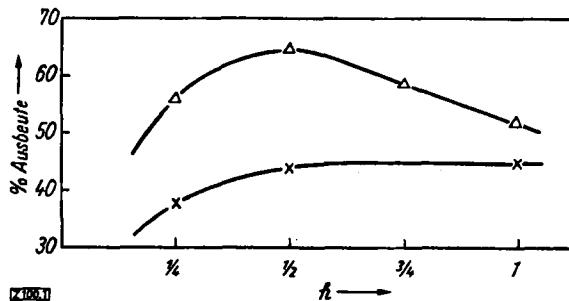


Bild 1
Formaldehyd aus CO₂ mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran bei 0 °C
Δ-Δ-Δ mit 1 Mol LiAlH₄ pro Mol CO₂,
x-x-x mit 1/2 Mol LiAlH₄ pro Mol CO₂

viele andere biochemisch wichtige ¹⁴C-markierte Verbindungen darstellbar sind, wird in einer besonderen Mitteilung auf die Synthese solcher Verbindung der Aktivität ~ 1 mCi pro mMol eingegangen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — danken wir bestens für Unterstützung.

Eingeg. am 15. Februar 1954 [Z 100]

Versammlungsberichte

XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie. 2. Teil

Stockholm 29. Juli—4. August 1953 — Uppsala 5. August—7. August 1953*)

Chemie des Holzes und der Holz-Bestandteile

A. FREY-WYSSLING, Zürich: Aggregation und Individualität der submikroskopischen Elementar-Fibrillen der Cellulose.

Die Elementar-Fibrillen sind in der Faser-Mittelschicht parallel, in der Primär-Schicht aber unregelmäßig gekreuzt gelagert. Ferner unterscheiden sich die Faserschichten dadurch, daß in der sekundären Zellwand diese Fibrillen zu Bündeln aggregieren, während in der Primärschicht nur individuelle Fibrillen vorkommen. Die große Biegsamkeit der Fibrillen zeigt, daß ihr innerer Aufbau beträchtliche Raumreserven enthält, die von einer parakristallinen Außenschicht herrühren müssen. Die Primärwand ist im nativen (feuchten) Zustand ein sehr loses Gerüst, das nur 2,5 % Cellulose enthält. Dies erklärt das Ausbleiben von Aggregationen.

A. WEIDINGER, Utrecht: Röntgenstrahlen-Kleinwinkel-Streuung in Rayons.

25 verschiedene Rayon-Proben wurden untersucht. Einige ergeben Maxima in den Intensitätskurven, was auf unerwartet regelmäßig gebaute Bezirke hinweist, die bei den ungequollenen Fasern etwa 50 Å, bei den gequollenen etwa 80 Å auseinanderliegen. Die Auswertung der Intensitätskurven, die kein Maximum zeigten, ergab nach Guinier-Micellgrößen von 35—55 Å, nach Kratky 40 Å bei den trockenen und 60 Å bei den gequollenen Fasern. Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen mit dieser Methode und sonstigen bekannten Eigenschaften gefunden werden.

G. V. SCHULZ, Mainz: Über den chemischen Aufbau der nativen Cellulose^{a)}.

A. SHARPLES, Manchester: Die Säurehydrolyse und ihre Beziehung zu Strukturfragen der Cellulose.

Der Nachweis von schneller spaltenden Bindungen durch kinetische Auswertung der Säurehydrolyse ist bei einem Material mit unzugänglichen Regionen unmöglich. Durch Umfällung von Baumwolle aus Cuoxam konnte die Zugänglichkeit

von 10 % auf 90 % gesteigert werden. Die Hydrolyse solcher Produkte ergab eine schneller spaltende Bindung unter 660 anderen. Wurde unter vollständigem Sauerstoff-Ausschluß aus Kupferäthylendiamin umgefällt, so konnte nur eine unter ca. 3000 festgestellt werden. Bei der Umfällung aus Cuoxam waren demnach durch Oxydation schneller spaltende Bindungen gebildet worden.

J. LINDEROT, Gothenburg: Hydrolytischer Abbau und Kristallinität von Cellulose.

Um den Einfluß der übermolekularen Struktur auf die Änderungen im Kristallinitätsgrad während der heterogenen Hydrolyse zu untersuchen, wurden eine Baumwolle und ein Holzzellstoff sowohl in Originalform, wie nach Umfällung, hydrolytisch abgebaut. Durch die Umfällung entstanden ohne Abbau Produkte mit wesentlich höheren amorphen Anteilen. Die Kristallinitätszunahme durch die Hydrolyse war hoch bei den nativen und gering bei den umgefallenen Produkten. Sie hängt demnach mehr von der übermolekularen als von der molekularen Struktur ab. Die röntgenographische Bestimmung des Kristallinitätsgrades stimmte mit der Bestimmung aus der Feuchtigkeitsaufnahme bei den umgefallenen Produkten im Gegensatz zu den nativen nicht überein. Nach der ersten Methode wird in diesem Fall ein höherer Anteil von amorpher Substanz gefunden. Zu Anfang der Hydrolyse geht weniger Substanz in Lösung, als aus der Abnahme des amorphen Anteils anzunehmen wäre.

B. G. RANBY, Uppsala: Die Mercerisation von Holz- und Baumwoll-Cellulose.

Holzzellstoffe verschiedener Herkunft und verschiedener Aufschlußart waren leichter, d. h. mit geringeren NaOH-Konzentrationen zu mercerisieren als Baumwoll-Cellulosen. Außer durch das Röntgenbild kann die Mercerisierung durch den Anstieg der Wasser-Sorption verfolgt werden. Bei Baumwolle ist stets die Behandlung mit höher konz. Lauge notwendig, um die gleiche Wasser-Aufnahme zu erreichen wie bei Zellstoffen. Innerhalb der Zellstoffe zeigen sich Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. Letztere zeigen einen höheren Quellwiderstand. Diese Zellstoffe sind härter und offenbar dichter gepackt. Bei den vorhydrolysierten Sulfatzellstoffen führte die Entfernung von Hemicellulosen zur Entstehung von weiteren Wasserstoff-Brücken im Cellulose-Anteil.

*) Vgl. auch diese Ztschr. 66, 140 [1954].

^{a)} S. diese Ztschr. 65, 492 [1953].

O. ANT-WUORINEN, Helsinki: *Der Einfluß von hohem Druck auf die Kristallinität von Cellulose.*

Hoher Druck (15000 kg/cm³) kann die Kristallinität von Cellulose erhöhen. Diese wurde röntgenographisch gemessen sowie durch Bestimmung der gelösten Anteile bei der heterogenen Hydrolyse. Bei Reyon ist der Effekt größer als bei Baumwolle. Die Carboxyl-Gruppen in der Cellulose müssen zuvor freigelegt werden. Die Druckbehandlung ist mit einer Abnahme des DP verbunden, z. B. bei Reyon von 675 auf 244 und bei Baumwolle von 1888 auf 1204. Diese Kettenverkürzung führt offenbar zu besserer Kristallisation.

M. STACEY, Birmingham: *Die Cellulose von Acetobacter acetigenum.*

Das von *Acetobacter acetigenum* aus Glucose synthetisierte Polysaccharid ist Cellulose. Dies konnte nachgewiesen werden durch die Hydrolyse zu Glucose, die Acetylase, die zu Cellulose-octacetat führte, und die Methylierung. Die aus den Endgruppen entstehende 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose wurde chromatographisch bestimmt. Aus ihrer Menge ergab sich ein DP von ca. 600, in Übereinstimmung mit viscosimetrischen DP-Bestimmungen am Acetat und am Methyläther. Die enzymatische Synthese ist pH-abhängig mit einem Optimum bei pH 5,5.

E. G. BOURNE, Birmingham: *Infrarot-Absorptions-Spektren von Cellulose und anderen Polysacchariden.*

Infrarot-Absorptions-Spektren erlauben bei Zuckern und Polysacchariden zwischen der α- und β-Konfiguration zu unterscheiden. Das Absorptionsmaximum liegt, wie in zahlreichen Beispielen gefunden wurde, im ersten Fall bei $838 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$, im letzteren bei $890 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Auch die Stellen, an denen glucosidische Bindungen angreifen, geben sich in bestimmten Absorptionsmaxima zu erkennen.

Z. B. hat eine α-1:6-Bindung Maxima bei 916 ± 3 und 768 ± 4 , eine α-1:4-Bindung Maxima bei 931 ± 7 und 759 ± 3 , eine α-1:3-Bindung ein Max. b. $790 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

E. TREIBER, Graz: *Ultraviolet-Untersuchungen an Cellulose und Cellulose-Derivaten^{a)}.*

Aussprache: Über die Feinstruktur und chemische Zusammensetzung von Holz-Cellulose-Fasern.

A. Frey-Wyssling, Zürich: Die Fasern sind aufgebaut aus bändchenförmigen, kristallinen Bereichen von $30 \times 70 \text{ Å}$, die um 3,5° gegen die Faserachse geneigt und durch parakristalline (nicht amorphe) Bezirke getrennt sind. Auch die Oberfläche der kristallinen Bereiche ist parakristallin. Sie wird bei der Hydrolyse leicht angegriffen, wodurch die Unterschiede bei der Bestimmung der Kristallinität aus röntgenographischen Daten und aus dem Verhalten bei der Hydrolyse erkläbar sind. O. Kratky, Graz: Als Beweis für die Existenz von parakristallinen Bereichen, die gesondert neben den kristallinen bestehen, dient das Verhalten bei der Quellung, bei der die scharfen Reflexe der kristallinen Bezirke erhalten bleiben, solange das Quellmittel nur in die parakristallinen Bezirke eindringt. Röntgenographisch ergibt sich die Gestalt der kristallinen Anteile als flache Bändchen. H. W. Giertz, Stockholm: Bei zahlreichen Fichtenzellstoffen wurden durch Hydrolyse, Bestimmung der α + β-Cellulose in Holozellulosen, Bestimmung des mit Wasser fällbaren Anteils von Aceton-Lösungen der nitrierten Produkte, jeweils 42–43 % resistente Anteile gefunden. Dies spricht für scharf abgegrenzte kristallisierte Anteile. Die nichtkristallisierten Anteile werden von den Hemicellulosen gebildet. H. Mark, Brooklyn: Zur Untersuchung der Faserstruktur sollte man stets mehrere Methoden kombinieren, wobei die Kombination von Infrarot-Spektroskopie und Hydrolyse besonders aussichtsreich erscheint. A. Frey-Wyssling, Zürich: Wenn man die Länge der Fibrillen (1μ) berücksichtigt, so kann man in den Zwischenräumen keine 30 % parakristalline Anteile unterbringen. Auf diesen Wert kommt man nur, wenn man die Oberfläche der kristallisierten Bereiche ebenfalls als parakristallin ansieht. In gereinigter Cellulose ist eine Struktur nach Giertz nicht möglich. E. Husemann, Freiburg/Br.: Bei älteren elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Bruchstücke gefunden, die der Länge zwischen zwei Lockerstellen¹¹⁾ entsprachen, im Gegensatz zu den neueren Untersuchungen von Rånby, die kürzere Bruchstücke ergaben. R. Bartunek, Oberbruch: Die Lockerstellen müssen mit der Biostruktur in Einklang gebracht werden. Unter bestimmten Bedingungen kann die Faser in achsialen Abständen von $0,1\text{--}5 \mu$ zerfallen. Dies muß mit einer Lockerstellen-Periodik übereinstimmen. Es ist noch nicht bekannt, ob die Glucosid-Gruppen in der Cellulose in der Sessel- oder Wannenform vorliegen. Vielleicht kommen die Lockerstellen durch einen Wechsel dieser Strukturen zustande. A. Sharples, Manchester: Die Minima der Uneinheitlichkeit beim hydrolytischen Abbau der Cellulose liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, so daß ein Schluß auf Lockerstellen nicht möglich erscheint. E. Husemann, Freiburg/Br.: Daß beim enzymatischen Abbau keine Lockerstellen gefunden wurden, schließt methodische Fehler in dem angewandten Verfahren aus. H. W. Giertz, Stockholm: Untersuchungen an festen Sulfatzellstoffen ergaben, daß β-Cellulose durch Abbau von α-Cellulose entsteht, während γ-Cellulose ursprüngliche Hemicellulose darstellt. In β-Cellulose wurde papierchromatographisch nur 2–3 % Mannan und 1 % Xylan gefunden. L. Jørgensen, Säffle: Trotz sorgfältiger Arbeitslebens konnten in den alkalilöslichen Anteilen niemals reine Glucosid-Fraktionen erfaßt werden (s. Referat Vortrag Jørgensen). R. Bartunek, Oberbruch: Für die Löslichkeit-Unterschiede von β- und γ-Cellulosen ist die Kettenlänge maßgebend. O. Kratky,

Graz: Röntgen- und UV-Untersuchungen ergaben annähernde Gleichheit zwischen α- und β-Cellulose, dagegen Unterschiede gegenüber γ-Cellulose. E. Treiber, Graz: γ-Cellulose ist amorph. Das Röntgenbild zeigt keine Ähnlichkeit zu Cellulose I und II. Es handelt sich um Holzpolysaccharide. β-Cellulose ist abgebaut Cellulose mit höherem Gehalt an Oxy-Gruppen. Kettenlängen-Unterschiede spielen keine Rolle. K. Ward, Appleton: Beide Faktoren sind von Einfluß. W. H. Rapson, Toronto: Die Kettenlängen von α- und β-Cellulosen überschneiden sich. In allen Fraktionen kommen alle Zucker des Ausgangsmaterials vor. (Weitere Einzelheiten über die Diskussion zu diesem Thema vgl. Svensk Pappers Tidning 57, 9 [1954]).

M. L. WOLFROM, Columbus: *Selektive Reaktionsfähigkeit in Position 2 der Cellulose.*

Benzylieierung von trockenem Na-2-cellulosat ergab, daß diese Reaktion topochemisch und makroheterogen verläuft. Acetylierung der 2-Benzylcellulose und Oxydation der Tetraacetate lassen darauf schließen, daß eine einheitlich substituierte 2-Benzylcellulose mit einer freien 6-Hydroxyl-Gruppe vorliegt.

Eine Xanthogenierung an C₂, ausgehend von trockenem Na-2-cellulosat war nicht möglich. Als weitere Reaktion ist die Umwandlung von Na-2-cellulosat in das Zinksalz durch Behandeln mit Zinkchlorid unter wasserabspaltenden Bedingungen möglich.

An Monomeren gelang die Substitution von Methylmononatrium-α-D-glucoopyranosid zum 2-O-Methyläther (identifiziert als Triacetat) und zum 2-O-Benzyläther. Xanthogenierung ergab das 2-Xanthat, das als 2(Methylxanthat)triacetat nachgewiesen werden konnte.

B. D. KAVERZNEVA, Moskau: *Die Chemie der Oxydation von Cellulose.*

Bei der Oxydation von Cellulose mit Chlor-Verbindungen, HJO₄ und H₂O₂ entstehen je nach pH-Wert Oxyzellulosen mit verschiedenen chemischen Gruppen.

Mit NaClO bei pH 3,5–5, entstehen neben Aldehyd- auch Keto-Gruppen. Sie können an C₂ oder C₃ einer Glukose-Einheit sitzen. Positive en-diol-Reaktion weist auf eine α-Oxyketo-Gruppierung. Mit NaClO in saurem Medium bilden sich sehr kleine Mengen instabile Carbonsäureester. Einige Carboxyl-Gruppen liegen in Form von Laktonen vor. In neutralem Medium entstehen die gleichen Oxydationsprodukte, in alkalischer Gebiet dagegen keine Ester- und nur wenige Aldehyd-Gruppen.

Mit H₂O₂ tritt unter Bildung von 2 Aldehyd-Gruppen Aufspaltung der C₂–C₃-Bindung ein. Weiter wurde die Abnahme der Viscosität von Cellulose in Cuoxam bei stufenweiser Zugabe von wachsenden Mengen O₂ gemessen. Bei Zusatz von Oxydationsinhibitoren kommt der Abbau zum Stillstand. Anwesenheit von Keto-Gruppen in alkalischer Lösung schwächt die Alkaliresistenz der Glukosid-Bindungen. Die Löslichkeit der Äther dieser Oxyzellulosen wird durch Ester- und Acetal-artige zwischenmolekulare Bindungen stark herabgesetzt.

M. LEWIN, Jerusalem: *Oxydation von Cellulose mit Hypobromit und Hypochlorit-Bromid-Mischungen.*

Als Ausgangsmaterialien wurden Holz, Baumwolle, Flachs und Viscose verwendet. Bei der Oxydation mit Hypochlorit-Bromid-Gemischen steigt im Gegensatz zur Hypochlorit-Oxydation die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigendem pH. Zusammensetzung und Eigenschaften des Oxydationsgemisches hängen ab von der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Hypochlorit und Bromid. Bei pH 9–13 reagieren ClO⁻ und Br⁻ zu Hypobromit und bei pH 7–9 zu BrO⁻, BrO₃⁻, BrO₄⁻ und ClO₄⁻. Die Viscosität in Cuoxam bei dem mit BrO⁻ hergestellten Oxyzellulosen wächst mit fallendem pH. Die bei der Hypochlorit-Oxydation bekannte gefährliche Zone bei pH 7 konnte hier nicht festgestellt werden. Bei pH 8–9 erhält man ein Maximum an reduzierenden Gruppen. Bei höherem pH nimmt deren Anzahl ab und die der COOH-Gruppen zu, was darauf schließen läßt, daß die reduzierenden Gruppen durch freie HBrO und die Carboxyl-Gruppen durch BrO⁻-Ionen gebildet werden.

J. KENNER, Manchester: *Über das Verhalten von Carbonyl-oxycellulose.*

Oxyzellulosen, die CO-Gruppen tragen, sog. „Carbonyl-oxycellulosen“, können sich sowohl wie α-Alkoxyketone als auch wie β-Alkoxyketone verhalten, wobei sich ihre reduzierende Wirkung von der ersten, ihre Alkalienempfindlichkeit von der zweiten Form ableitet. Diese Betrachtungen können weitestgehend auf Kohlenhydrate allgemein angewandt werden. Beispiel: der Abbau von Lactose durch Einwirkung von Kalkwasser bei 25 °C, der zu äquimolaren Mengen von Galactose und einer Zuckersäure führt mit Lactulose als Zwischenprodukt. Maltose wird noch leichter angegriffen. Man kann so auch aus anderen Polysacchariden, z. B. Cellooligosacchariden, sukzessiv Monosaccharid-Gruppen in Form von Zuckersäuren entfernen. Bei unlöslichem Laminarin bleibt ein derartiger Abbau nach einer gewissen Zeit stehen unter Bildung eines resistenten Polysaccharids.

^{a)} S. diese Ztschr. 65, 493 [1953]. Vortrag Schurz.

H. SIHTOLA, Helsinki: *Die Acidität von Carboxyl-Gruppen in der Cellulose.*

Es wurden verschiedene oxydierte Cellulose-Proben hergestellt und an diesen durch Messung des pH die Dissoziation der COOH-Gruppen bestimmt.

Der COOH-Gehalt betrug zwischen 1—20 mg Äqu./100 g Cellulose. Als Oxydationsmittel dienten Perjodat, Chlor-Verbindungen, Permanganat und Stickstoffdioxyd. Außer den pH-Werten wurde die Gesamtcarboxyl-Menge durch Titration der Proben mit Alkali bestimmt. Die pH-Werte ließen sich nur dann reproduzieren, wenn man H⁺ durch Na⁺ ersetzte.

Die Versuche ergaben, daß die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten COOH-Gruppen nicht gleich stark dissoziieren. Am wenigsten dissoziieren die mit Perjodat, mehr schon die mit Chlor-Verbindungen und Permanganat erhaltenen. Am stärksten sind die durch Oxydation mit NO₃ gewonnenen COOH-Gruppen dissoziert.

R. H. ROSCHIER, Helsinki: *Hydroxoanionische Verbindungen der Cellulose.*

Die Untersuchungen betrafen die Reaktionen zwischen Cellulose und Hydroxo-Anionen, die zu den „Normannschen Verbindungen“ führen. Zwischen der Menge an gelöstem und an Cellulose gebundenem Kuprit besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht und die Reaktion genügt dem Massenwirkungsgesetz. Sowohl α- als auch β- und γ-Cellulose geben solche in Alkali unlösliche Komplexverbindungen, wobei die Menge an gebundenem Kuprit bei den drei Komplexen ziemlich konstant ist. Die Menge der gebundenen Kupfers hängt vom Reinheitsgrad der Cellulose ab. Von den OH-Gruppen einer Glukose-Einheit nimmt bei der Komplexbildung die OH-Gruppe an C₆ bevorzugt an der Reaktion teil. Die beiden sek. OH-Gruppen sind sterisch gehindert. Als Bindungsart zwischen Kuprit-Anion und Cellulose nimmt man eine quadrupolare H-Bindung zwischen ihren Hydroxyl-Gruppen an.

Es wurden auch andere Komplexe zwischen Cellulose und Hydroxo-Anionen dargestellt. z. B. Verbindungen mit Plumbit, Antimonit, Zinkat und Borax. Hydroxo-Ionen wie Stannat, Stannit, Aluminat, Chromat und Arsenit werden nicht oder nur sehr wenig von Cellulose aufgenommen. Sehr wahrscheinlich haben Molekelforme und Molekelform einen großen Einfluß, z. B. verbinden sich speziell die ebenen Konfigurationen bevorzugt mit Cellulose.

L. JÖRGENSEN, Säffle: *Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von alkalilöslichen Fraktionen (β- und γ-) von Cellulose-Materialien.*

Aus Cellulose-Präparaten wurden mit Laugen verschiedener Konzentration Hemicellulosen extrahiert und in ihre β- und γ-Fraktionen zerlegt. Diese wurden hydrolysiert und auf die in ihnen enthaltenen Zucker papierchromatographisch geprüft. Die Menge der β-Fraktionen durchlief bei 8—10 proz. NaOH ein Maximum, während die β-Cellulose-Anteile mit steigender NaOH-Konzentration zunahmen. Papierzellstoffe hatten wenig β- und viel γ-Anteile, Reyon-Zellstoffe umgekehrt. In allen Fraktionen kamen sämtliche in den Ausgangsstoffen vorhandenen Zucker vor. Die Ansicht, daß die β-Cellulosen aus abgebauter Cellulose, die γ-Cellulosen aber aus den ursprünglichen Hemicellulosen bestehen, kann demnach nicht zutreffen.

K. HESS, Rubi: *Xanthogenierung und Lösung der Cellulose.*

Die Reaktion zwischen Alkalicellulose und CS₂ ist eine Schichtgitterreaktion, wobei der CS₂ in dem Maß in die Alkalicellulose-Schichten hineingeht, wie sich der Abstand der Netzebenen aufweitet. Es ist das einzige Beispiel einer „quasihomogenen Reaktion“. Bemerkenswert ist, daß immer nur eine ganz bestimmte festgelegte OH-Gruppe pro Glucose-Grundmoleköl mit einem CS₂ reagiert.

Die Xanthogenierungsreaktion verläuft in zwei Stufen, einer Vorreaktion zwischen gasförmigem CS₂ und an der Faser haftender NaOH-Menge, wobei reaktionsfähiges Dithiocarbonat entsteht, und einer Nachreaktion zwischen Zwischenprodukt und Bodenkörper. Maßgebend für die Geschwindigkeit ist die Vorreaktion (direkt proportional der CS₂-Aufnahme). Die Reaktion verläuft bimolekular; Aktivierungswärme 12,5 Kcal. Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen CS₂ und NaOH mit Nylon als Bodenkörper ergaben qualitativ dieselben Bedingungen, nur wird im Falle der Xanthogenierung von Cellulose das Wechselwirkungsprodukt zwischen CS₂ und NaOH sofort für die Sulfidierung verbraucht, die so schnell verläuft, daß sie nicht gemessen werden kann.

D. HEIKENS, Utrecht: *Dichroismus von gefärbten regenerierten Cellulosefasern.*

Bei mit substantiven Farbstoffen gefärbten Cellulose-Fasern ist der Dichroismus bedingt durch die orientierte Adsorption von anisotropen Farbstoffmolekülen auf den orientierten Ketten. Nach J. M. Preston genügt er der Formel

$$f_D = \frac{E_p - E_c}{E_p + 2 E_c}$$

in welcher E_p und E_c die gemessenen Extinktionen von gefärbten Fasern für monochromatisches Licht, das parallel und senkrecht zur Faserachse polarisiert ist, darstellen. Es ergab sich, daß die Gleichung nur bei vollständiger Orientierung gilt. Im allgemeinen ist ein Korrekturfaktor notwendig.

Messungen an gefärbten hochorientierten Cellophanen machen es sehr wahrscheinlich, daß substantive Farbstoffe nur einen Lichtabsorptionsvektor haben. Wird f_D an Fasern bestimmt, die vor dem Färben getrocknet wurden, so ist er etwas größer im Vergleich zu dem f_D von Fasern, die ohne vorherige Trocknung gefärbt wurden.

R. C. BLUME, Waynesboro: *Einfluß des Mediums bei der Acetylierung von Cellulose.*

Die Acetylierung von Cellulose, ohne Katalysatoren und ohne Abban mit Essigsäureanhydrid-Pyridin oder Essigsäureanhydrid-Kaliumacetat, kann sehr beschleunigt werden, wenn z. B. Dimethylformamid oder Butyrolacton als Reaktionsmedium verwendet werden. Man erreicht eine 20—30fache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

B. B. WHITE, Summit: *Der Mannan-Gehalt gereinigter Zellstoffe in seiner Beziehung zu den Eigenschaften des Celluloseacetates.*

Bei Linters-Acetten beträgt das Verhältnis der Viscosität in 27 proz. und 7 proz. Lösung z. B. 11,5, bei gewissen Holzzellstoffen kann es bis auf 60 ansteigen, was für die Verarbeitung sehr störend ist. Dieser Unterschied ist auf den Mannan-Gehalt der betreffenden Zellstoffe zurückzuführen, der in direkter Beziehung zum Viscositätsverhalten steht. Das gleiche trifft für den γ-Cellulose-Anteil zu, der die Hauptmenge des Mannans enthält. Xylan ist von geringerem Einfluß, da bei der Acetylierung 30—50 % davon verlorengehen gegen nur 10—20 % beim Mannan.

C. JAHN, Syracuse: *Graft-Polymeren von Cellulose.*

Die Einarbeitung von Cellulose in „Ppropf“-Mischpolymerisate kann durch Anknüpfen von Seitenketten an Oxy-Gruppen in der Cellulose-Kette bewirkt werden. Z. B. bildet der o-Chlorbenzyläther der Cellulose beim Stehen mit H₂O₂ Peroxyd-Gruppen, die die Polymerisation von Styrol veranlassen können. Das entstandene Polystyrol kann von dem Celluloseäther durch Fraktierung nicht mehr getrennt werden im Gegensatz zu fertig polymerisiert zugegebenem Polystyrol. Es ist also eine der Cellulosemoleköl aufgepropfte Seitenkette entstanden. Auch nach der Kettenübertragungsreaktion können „Graft“-Polymere hergestellt werden, wie an der Reaktion des Cellulose-essigsäure-11-Bromundocansäure-Mischesters mit Styrol festgestellt wurde.

Aussprache: Über die Acetylierung von Holzzellstoffen.

H. W. Giertz, Stockholm: Die Beeinträchtigung der Acetylbarkeit durch Xylan und Mannan kann hervorgerufen werden durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken. Weiter besteht die Möglichkeit, daß bei der Verseifung der Primär-Acetate zu den Sekundär-acetaten die Mannan- und Xylan-acetate rascher reagieren und die Verseifung deshalb so weit geht. **G. A. Richter**, Rochester: Auch sehr hoch gereinigte Sulfatzellstoffe mit geringem Pentosan-Gehalt können schlecht acetylieren. Es muß sich hier um Brückenbindungen in der Cellulose handeln. **B. B. White**, Summit: Bei unseren Untersuchungen hatte der Zellstoff mit dem am meisten von Linters abweichenden Viscositäts-Verhalten zugleich die beste Reaktionsfähigkeit. Mannane sind für schlechtes Viscositätsverhalten, Pentosane für Trübungen der Acetat-Lösungen verantwortlich. **A. F. Martin**, Wilmington: Für das Verspinnen ist vor allem die Viscositätsabhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle wichtig. Auch bei verschiedenen Ausgangsviscositäten können sich gleiche Spinn-Viscositäten ergeben. **W. H. Rapson**, Toronto: Die Tatsache, daß verschiedene Verarbeiter u. U. den gleichen Zellstoff verschieden beurteilen, zeigt den Einfluß der Verarbeitungstechnik auf die Ergebnisse, der zu demjenigen der Zellstoffeigenschaften hinzukommt.

W. KLAUDITZ, Braunschweig-Kralenriede: *Die chemisch-physikalische Wirkung der Hemicellulose bei der Papierbildung.*

An Holocellulosen aus Birkenholz, die durch verschiedene Behandlungsweisen auf unterschiedliche Hemicellulose-Gehalte gebracht worden waren, wurden die Papierfestigkeiten bestimmt. Das Maximum lag bei hemicellulose-reichen Holocellulosen, doch ist nicht die Menge der Hemicellulosen wichtig, sondern ihre gleichmäßige Verteilung auf der Faseroberfläche.

H. W. GIERTZ, Stockholm: Einfluß der Hemicellulose-Menge in Zellstoffen auf ihre papiertechnischen Eigenschaften.

Zellstoffe verschiedener Hemicellulosen-Gehaltes wurden durch verschiedene weit getriebene Hydrolyse hergestellt (wobei ein direkter, nicht über den Hemicellulose-Gehalt der Zellstoffe gehender Einfluß der Hydrolyse auf die Festigkeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte) und mit alkali-behandelten und Sulfatzellstoffen verglichen. Eigenschaften, wie bestimmte Festigkeiten, Opazität usw., hingen für alle Proben in gleicher Weise von der Blattdicke ab, unabhängig von der benötigten Mahldauer, die ihrerseits von dem Hemicellulosen-Gehalt abhing. Der bei normalen Sulfatzellstoffen geltende Einfluß des Hemicellulosen-Gehaltes auf diese Eigenschaften traf dabei nicht zu. Die maximale Festigkeit hing nicht vom Hemicellulosen-Gehalt ab.

H. RICHTZENHAIN, Stockholm: Ein Beitrag zur Frage der Existenz von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen.

Aus Holz, das mit SO_3 -Lösungen bei 135 °C und pH-Werten von 4–6 behandelt worden war, konnte mit Cuoxam 63%–89% extrahiert werden. Die Rückstände hatten OCH_3 -Werte von 6,9–7,9%, waren also kein reines Lignin, sondern enthielten noch Kohlenhydrate. Wurde vor der Cuoxam-Behandlung hydrolysiert, fanden sich weniger Kohlenhydrate im Rückstand (12% OCH_3). Ein wesentlicher Teil der Ligninsulfonsäure ging bei der Extraktion mit Cuoxam in Lösung, wenn diese in Gegenwart von O_2 vorgenommen wurde. Ähnliche Verhältnisse liegen bei methyliertem Holz vor, aus dem auch erst nach Säurehydrolyse ein wesentlicher Teil der Kohlenhydrate — ebenfalls zusammen mit Lignin — durch Chloroform extrahiert werden konnten. Ameisensäure löste aus methyliertem Holz nur Kohlenhydrate unter Hinterlassung eines Rückstandes aus etwa gleichen Teilen Lignin und Kohlenhydrate. Bei Ameisensäurekonzentrationen über 70% gingen auch wesentliche Mengen Lignin in Lösung, offenbar nachdem wie in den anderen Fällen Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen gelöst worden waren.

P. W. LANGE, Stockholm: Relative Massen-Verteilung in der Zellwand von Fichte und Birke.

Von Mikrotomschnitten wurden Mikroradiogramme aufgenommen. Es ergab sich, daß die Extinktion in der sekundären Zellwand etwa 1,40 mal höher ist als in der Mittellamelle. Bei gleicher Packungsdicke sollte das Verhältnis etwa 1,19 sein, wenn letztere nur aus Lignin, erstere nur aus Cellulose bestände. Da aber in der Mittellamelle auch Cellulose und in der sekundären Zellwand auch Lignin vorkommt, müßte das Verhältnis noch niedriger sein. Der gefundene Wert von 1,40 weist demnach auf eine weniger dichte Struktur der Mittellamelle hin.

F. E. BRAUNS, Appleton: Ungelöste Probleme der Lignin-Chemie^a.

Aussprache: Über Probleme der Lignin-Chemie.

A. Björkman, Säffle: Es gibt keine scharfe Grenze für extrahierbares Lignin, vielmehr besteht eine Beziehung zwischen dem Grad der Zertelung und der Extrahierbarkeit. Nach Mahlung in der Vibrationsmühle konnte eine zweite Fraktion in gleicher Menge gewonnen werden mit etwas veränderten Lösungseigenschaften. **E. C. Jahn**, Syracuse: Das Lignin zeigt eine verzweigte Netzwerkstruktur,

^a) S. diese Ztschr. 65, 493 [1953].

wie sich aus den Viscositäts-Konstanten von Athanolyse-Fraktionen ergab. Die zweite Fraktion zeigt stärkere Verzweigung evtl. infolge Repolymerisation. **K. Freudenberg**, Heidelberg: Mit Dioxan (+ HCl) kann man ein Lignin extrahieren, das dem Brauns-Lignin ähnelt, aber 1,8% Cl enthält. Es bestehen keine Anzeichen für eine Bindung zwischen Lignin und Cellulose. Die Anwendung von Viscositäts-Formeln auf Lignin ist nicht möglich. Muß man bei dem Nord-Lignin mit einem Angriff des verwendeten Pilzes auf das Lignin rechnen? **F. F. Nord**, New York: Ein solcher Angriff ist nicht wahrscheinlich. Zwischen Brauns- und Nord-Lignin besteht kein Unterschied. Wenn die Einwirkung lange fortgesetzt wird, wird alles Lignin freigelegt werden. Protolignin existiert nicht. **E. C. Jahn**: Verzweigungen in der Lignin-Molekel können viscosimetrisch festgestellt werden, sonstige Unterschiede im Bau beeinflussen die Viscosität nicht. **A. Frey-Wyssling**, Zürich: Nach den elektronenmikroskopischen Untersuchungen *Mühletalers* stellt das Lignin-Skelett räumlich das Negativ der Cellulose dar. Da eine morphologische Trennung möglich ist, können keine starken chemischen Bindungen existieren. **Ph. Traynard**, Grenoble: Durch Dampfextraktion von Holz kann Lignin in Lösung gebracht werden. Bei Zugabe von H_2SO_4 fällt Lignin aus, gleichzeitig wird die Lösung reduzierend. Wird Holz mit in CHCl_3 gelöstem Chlor behandelt, bildet sich Chlorlignin, aus dem durch Säurebehandlung Zucker frei gemacht werden können. Dabei erscheinen Xylose, Arabinose, Mannose, aber nie Glucose. Zwischen Lignin und Hemicellulosen bestehen demnach Bindungen. **G. Aulin-Erdman**, Stockholm: Im Nordschen Lignin sind zweimal soviel Phenol-Gruppen enthalten als im Braunschen. **E. Adler**, Göteborg: Kann mit Dioxan mehr als 30% des gesamten Lignins extrahiert werden? **K. Freudenberg**: Nein. Man erhält sonst dunklere Produkte. Aus Experimenten mit radioaktiven Reagenzien weiß man, daß Dioxan sich nicht mit dem Lignin verbindet. **E. Adler**: Mit Natriumsulfit kann man mit 30% des Lignins extrahieren, mit der Nordschen Methode 23%, nach Brauns 30%. Der Schluß liegt nahe, daß es sich in allen Fällen um den gleichen Teil des Gesamtligins handelt.

G. A. RICHTER, Rochester: Entlignifizierung durch Lösungen schwefiger Säure.

Die Untersuchungen wurden meist in zwei Stufen — Sulfonierung und Lignin-Herauslösung — vorgenommen. Bei 20 °C wurde mit SO_3 -Lösungen unter 10% nur geringe Sulfonierung erreicht. Auch mit höheren SO_3 -Konzentrationen und Ausdehnung der Sulfonierung bis zu einem Jahr bei 20 °C wurde nur 6% S bezogen auf Lignin vom Holz aufgenommen. Zur Lignin-Herauslösung waren auch bei gut sulfonierte Produkten SO_3 -Lösungen von mehr als 4% bei Kochtemperaturen von 120 °C nötig. Mit anderen Säuren war eine Lignin-Herauslösung nicht möglich. Bei Verwendung von 10proz. SO_3 -Lösung konnte fast vollständige Lignin-Herauslösung erreicht werden durch Sulfonierung bei 20 °C während 2 Wochen und anschließende 2-stündige Kochung bei 120 °C. In den Ablaugen war stets wesentlich mehr gebundener Schwefel enthalten, als während der Sulfonierung vom Lignin aufgenommen wurde. Vorhydrolyse hinderte die Lignin-Herauslösung, aber kaum die Sulfonierung.

C. JAHN, Syracuse: Aufschluß von Aspenholz nach dem Neutralsulfitverfahren.

Beim Neutralsulfitprozeß reagiert ein Drittel des Lignins sehr viel rascher als der Rest. Dieser wird nur unvollkommen sulfoniert. Die gleichzeitig eintretende teilweise Depolymerisation schafft aber eine geringe Anzahl reaktiver Gruppen, die ausreichen, diese zunächst im Holz verbleibenden zwei Drittel durch eine Wasserwäsche zu entfernen. Der Prozeß ist demnach die Kupplung einer Sulfonierung mit dem Abbau der Lignin-Molekel. Ein Bericht über Vorträge aus dem Gebiet der Makromoleküle folgt.

[VB 520]

3ième Réunion de Chimie Physique

vom 6. Juli bis 9. Juli 1958 in Paris

H. C. LONGUET-HIGGINS, London: Neuere Fortschritte in der Theorie der chemischen Bindung.

Vortr. gab einen Überblick über die Entwicklung der Valenz-Theorien in beiden Hauptrichtungen, der „valence bond“-Theorie nach Slater und Pauling und der „molecular orbital“-Theorie. Letztere konnte in eine Form gebracht werden, aus der sich der bestimmte Orientierungscharakter der gesättigten Bindung als direkte Folge des Pauli-Prinzips ergibt. Diese Theorie der lokalisierten „molecular orbitals“, die besonders von Lennard-Jones, Hall und Pople¹⁾ entwickelt wurde, gab die Grundlage für das Verständnis der nahezu konstanten Valenzwinkel bei den Elementen der ersten Reihe des periodischen Systems. Das Verfahren warf auch neues Licht auf die Probleme der freien Elektronenpaare, der π -Komplexe und der Systeme mit Elektronenmangel. Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen wurde die Theorie so weit ausgebaut, daß man bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit großer Sicherheit die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Molekelpartien vorhersagen kann. Andererseits hat auch die Resonanz-Theorie Paulings wieder

¹⁾ Vgl. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 1949 bis 1952.

an Interesse gewonnen, da genaue Angaben über die Elektronenverteilung in Molekülen verfügbar wurden. So wurden sichere Angaben über Ionisations- und Hybridisationsgrad von Halogenverbindungen gewonnen. Neue Theorien über Bindungskräfte gaben Mulliken und MacColl. Mulliken entwickelte auf Grund seiner Untersuchungen über Molekelpkomplexe einen detaillierten Mechanismus der aromatischen Substitution. Nach einer Übersicht über quantitative Arbeiten der Valenz-Theorie stellt Vortr. abschließend fest, daß sich bis heute „valence bond“- und „molecular orbital“-Theorie für die Aufgabe, die Zusammenhänge zwischen Molekelpartitur und chemischer Bindung aufzuklären, als gleichwertig erwiesen haben.

P. GRIVET, **R. GABILLARD**, **Y. AYANT** und **A. BASSOMPIERRE**, Paris: Magnetische Kernresonanz und Kernquadrupolresonanz.

Nach einem Überblick über die experimentellen Methoden und theoretischen Grundlagen wurden zahlreiche in speziellen Anwendungen auftretende Erscheinungen ausführlich diskutiert. An neueren Ergebnissen wurden u. a. behandelt die Resonanz der