

Aufarbeitung durch Ausäthern wurde das Produkt in wenig Essigester gelöst und mit niedrigsiedendem Petroläther angespritzt. Es krystallisierten 24 mg in schönen farblosen Drusen, die nach Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther, Essigester-Hexan und verd. Alkohol bei 154—156° schmolzen. Die optische Drehung dieses Mischkrystallisates betrug  $[\alpha]_D^{20}$ : + 79.2° (in Alkohol); unter der Annahme, daß es aus Testosteron ( $[\alpha]_D$ : + 104°) und Androstendiol ( $[\alpha]_D$ : — 55.5°) bestand, berechnet sich ein Testosterongehalt von ungefähr 85%. Der Mischschmelzp. dieses Krystallisates mit reinem Testosteron zeigt keine Depression.

Umsetzung mit dem Ketonreagens „T“ von Girard.

44 mg des Mischkrystallisates in 1 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von etwa 50 mg des Chlorides vom Trimethylammonium-essigsäurehydrazid („Ketonreagens T“) in 4 ccm Alkohol vereinigt und nach Zusatz von 0.5 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. in gelindem Sieden gehalten. Die Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, in dem zur annähernden Neutralisation der Essigsäure 420 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelöst waren. Nach dem Entfernen des ketonfreien Anteils durch Ausäthern wurde die wäßrige Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert; sie trübte sich und wurde nach 5-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur ausgeäthert. Es wurde reines Testosteron erhalten, das nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 153—154° schmolz.

2.741 mg Sbst.: 7.960 mg  $\text{CO}_2$ , 2.460 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Ber. C 79.11, H 9.79. Gef. C 79.20, H 10.04.

Optische Drehung: 6.430 mg Sbst., in 2 ccm absol. Alkohol gelöst,  $l = 1$  dm.  $\alpha_D^{20}$ : + 0.34°;  $[\alpha]_D^{20}$ : + 105.7°.

Die physiologische Auswertung im Hahnenkammtest ergab 30—50  $\gamma$  für die Kapaunen-Einheit. Von dem erhaltenen Testosteron wurden in üblicher Weise das Acetat und Oxim dargestellt; beide Stoffe zeigten die gleichen Schmelzpunkte (137° bzw. 215°) wie die entsprechenden Derivate<sup>3)</sup> des auf anderem Wege gewonnenen Testosterons und gaben bei der Mischprobe mit ihnen keine Depression.

### 367. H. Staudinger und A. E. Werner: Über hochpolymere Verbindungen, 175. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die $K_m$ -Konstante der Celluloseacetate.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 13. September 1937.)

Das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad von Cellulosen und Cellulose-Derivaten läßt sich durch Viscositätsmessungen auf Grund folgender Gleichung bestimmen:

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \times M \quad (1)$$

Die  $K_m$ -Konstante wird dabei experimentell ermittelt durch Bestimmung der spezif. Viscosität von Produkten, deren Molekulargewicht durch irgendeine andere Methode bekannt ist. In den ersten Untersuchungen wurde die  $K_m$ -Konstante an Oligosaccharidacetaten von L. Zechmeister<sup>2)</sup> und nieder-

<sup>1)</sup> 174. Mitteil.: E. Sauter, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 161 [1937]; zugleich 28. Mitteil. über Cellulose; 27. Mitteil.: H. Staudinger u. M. Sorkin, B. **70**, 1993 [1937].

<sup>2)</sup> L. Zechmeister u. G. Toth, B. **64**, 854 [1931].

molekularen Celluloseacetaten vom Polymerisationsgrad 4—10 zu rund  $10 \times 10^{-4}$  ermittelt<sup>3)</sup>. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen war vor allem nach der kryoskopischen Methode festgestellt worden. Dieser so gefundene Wert stand in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die Viscositätsmessungen von einfachen Glucose- und Cellobiose-Derivaten von bekanntem Bau geliefert hatten<sup>4)</sup>. Neuerdings wurde die  $K_m$ -Konstante an meso- und eukolloiden Celluloseacetaten gemeinsam mit G. Daumiller<sup>5)</sup> dadurch bestimmt, daß das Molekulargewicht dieser Produkte nach der osmotischen Methode festgestellt wurde. Es ergab sich für Produkte vom Polymerisationsgrad 90—900 eine  $K_m$ -Konstante von  $6.3 \times 10^{-4}$  in *m*-Kresol und eine solche von  $5.3 \times 10^{-4}$  in Chloroform. Die  $K_m$ -Werte zeigen einen Gang<sup>6)</sup>; sie sind für die ersten Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe höher und erst von einer größeren Kettenlänge an konstant<sup>7)</sup>. Diese neue  $K_m$ -Konstante der Celluloseacetate steht mit den Erfahrungen über die Beziehung zwischen Viscosität und Kettenlänge bei einfachen Verbindungen in Einklang; denn die  $K_{\text{aqu}}$ -Konstante für ein Kettenglied ist je nach dem Lösungsmittel  $0.8 \times 10^{-4}$  bis  $1.0 \times 10^{-4}$ <sup>8)</sup>. Für Celluloseacetate berechnet sich so eine  $K_m$ -Konstante von etwa  $5 \times 10^{-4}$ , da das Grundmolekül, der Glucose-Rest, fünf Kettenglieder enthält<sup>9)</sup>. Die bei hochmolekularen Acetaten gefundene  $K_m$ -Konstante ist also von derselben Größenordnung, wie man sie aus den Viscositätsbeziehungen einfacher niedermolekularer Verbindungen erwarten sollte. Abweichend ist lediglich die  $K_m$ -Konstante der niedermolekularen Cellulose-Derivate.

Aus diesem Grund wurde die  $K_m$ -Konstante niedermolekularer Glieder durch Viscositätsmessungen an Glucose- und Cellobiose-Derivaten von bekanntem Bau nochmals nachgeprüft.

#### Viscositätsmessungen an langkettigen Derivaten des Glucose- bzw. Cellobioseacetates.

Glucose-pentaacetat und Cellobiose-octaacetat haben annähernd kugelförmige Moleküle; deshalb können aus Viscositätsmessungen an diesen Pro-

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 466, im folgenden als „Buch“ zitiert; H. Staudinger u. H. Freudenberger, A. **501**, 162 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934]. <sup>4)</sup> Buch, S. 467; H. Staudinger u. E. O. Leupold, l. c.

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

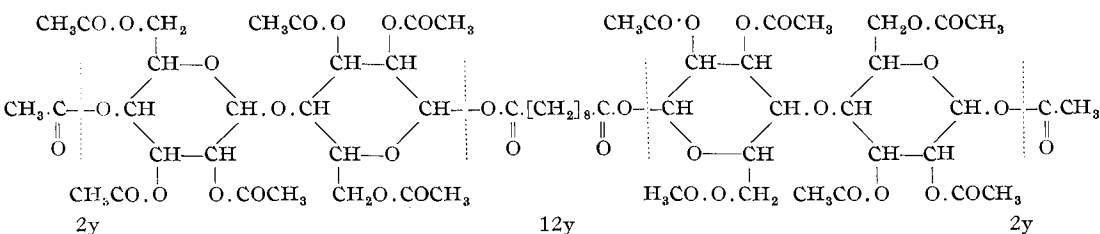
<sup>6)</sup> H. Staudinger u. G. Daumiller, l. c. S. 244.

<sup>7)</sup> Von Interesse wäre es, die  $K_m$ -Konstante bei Zwischengliedern vom Polymerisationsgrad 20 bis etwa 90 zu bestimmen. Diese Untersuchung stößt auf Schwierigkeiten, da Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode bei diesen Produkten versagen und ebenso nach der osmotischen Methode wegen der Durchlässigkeit der gebräuchlichen Membranen nur schwer durchzuführen sind. Doch soll mit geeigneten Membranen nach der letzten Methode das Molekulargewicht dieser Zwischenglieder ermittelt werden, um ihre  $K_m$ -Konstante kennenzulernen.

<sup>8)</sup> H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

<sup>9)</sup> Eine Berechnung von Inkrementen für den Glucose-Rest, wie sie in den ersten Arbeiten vorgenommen wurde, erübrigt sich danach, hauptsächlich, da infolge der verschiedenen Solvation die verschiedenen polymerhomologen Reihen der Cellulose-Derivate Unterschiede in der  $K_m$ -Konstante aufweisen. So ist die  $K_m$ -Konstante für Cellulosenitrate  $11 \times 10^{-4}$ . H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. **68**, 2320 [1935].

dukten keine Rückschlüsse auf die Viscosität der hochmolekularen Celluloseacetate mit fadenförmigen Molekülen gezogen werden. Um langkettige Moleküle mit Glucose- bzw. Cellobiose-Resten zu erhalten, wurden schon früher die Ester von höheren Fettsäuren, also von Stearinsäure-, Palmitinsäure und der Tetra-acetyl-glucose bzw. Hepta-acetyl-cellobiose dadurch hergestellt<sup>10)</sup>, daß in bekannter Weise Tetra-acetyl-bromglucose bzw. Hepta-acetyl-bromcellobiose mit Silbersalzen der höhermolekularen Fettsäuren umgesetzt wurden. Die so gewonnenen langkettigen Verbindungen enthalten 1 bzw. 2 acetylierte Glucosereste in der Kette. Um die doppelte Zahl von Glucose-Resten unter Bildung von langkettigen Verbindungen einzuführen, ließen wir die genannten Glucose- bzw. Cellobiose-Derivate auf Silbersalze zweibasischer Säuren, nämlich Sebacin- und Adipinsäure, einwirken. Diese Ester stellen gewissermaßen ein Celluloseacetatmolekül dar, dessen mittlere Glieder durch eine aliphatische Kette ersetzt sind.



Aus den Viscositätsmessungen an diesen Produkten in verdünnter Lösung, die in der früher angegebenen Weise vorgenommen wurden<sup>11)</sup>, wurde die spezif. Viscosität von 1.4-proz. Lösungen<sup>12)</sup> berechnet. Der Viscositätsanteil des aliphatischen Restes in obigem Kettenmolekül läßt sich nach der Formel

$$\eta_{sp} (1.4 \%) = n \times y$$

berechnen. Die y-Werte für die verschiedenen Lösungsmittel sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1.  
y-Werte für verschiedene Lösungsmittel.

Lösungsmittel	y-Werte	Literatur
Aceton <sup>2)</sup> , Benzol <sup>1)</sup> . . . .	$1.3 \times 10^{-3}$	<sup>1)</sup> H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. <b>40</b> , 434 [1934].
Chloroform <sup>2)</sup> ), Tetra- chlorkohlenstoff <sup>1)</sup> . . . .	$1.5 \times 10^{-3}$	<sup>2)</sup> H. Staudinger u. F. Staiger, B. <b>68</b> , 707 [1935].
Dioxan <sup>1)</sup> <sup>3)</sup> . . . . .	$1.2 \times 10^{-3}$	<sup>3)</sup> vergl. A. E. Werner, Dissertat. Freiburg 1936.

Wenn man den so sich ergebenden Viskositätsbetrag von der gefundenen spezif. Viskosität des betreffenden Produktes abzieht und den Restbetrag

<sup>12)</sup> 14 g im Liter.

durch die Zahl der Glucose-Reste im Molekül dividiert, so erhält man die spezif. Viscosität eines Triacetyl-glucose-Restes in 1.4-proz. Lösung (vergl. Sp. 5 der Tab. 2). Aus diesem Wert läßt sich nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>13)</sup> die  $K_m$ -Konstante der Triacetyl-glucose in dem betreffenden Lösungsmittel errechnen. Die so erhaltenen Werte sind in Spalte 6 der Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

Bestimmung der  $K_m$ -Konstante des Triacetyl-glucose-Restes aus Viscositätsmessungen an Glucose- und Cellobiosederivaten.

Substanz	Zahl der Glucose-reste	Lösungsmittel	$\eta_{sp}(1.4\%)$ gef.	$\eta_{sp}(1.4\%)$ eines Glucose-restes	$K_m$ ber. aus 5
Di-heptaacetyl-cellobiose-adipinat ..... n = 32	4	Aceton	0.0577	0.0105	$7.5 \times 10^{-4}$
		Chloroform	0.0656	0.0119	$8.0 \times 10^{-4}$
		Dioxan	0.0651	0.0127	$9.0 \times 10^{-4}$
		m-Kresol	0.0744	0.0147	$10.3 \times 10^{-4}$
Di-heptaacetyl-cellobiose-sebacinat <sup>14)</sup> ..... n = 36	4	Chloroform	0.0689	0.0112	$8.0 \times 10^{-4}$
		Dioxan	0.0690	0.0124	$9.0 \times 10^{-4}$
		m-Kresol	0.0778	0.0142	$10.0 \times 10^{-4}$
Di-tetraacetyl-glucose-adipinat ..... n = 22	2	Aceton	0.0499	0.0171	$12.2 \times 10^{-4}$
		Chloroform	0.0560	0.0180	$12.9 \times 10^{-4}$
		Dioxan	0.0505	0.0180	$12.9 \times 10^{-4}$
		m-Kresol	0.0563	0.0202	$14.4 \times 10^{-4}$
Tetraacetyl-glucose-laurinat ..... n = 20	1	Aceton	0.0426	0.0231	$16.5 \times 10^{-4}$
		Chloroform	0.0462	0.0237	$16.6 \times 10^{-4}$
		Dioxan	0.0463	0.0240	$17.0 \times 10^{-4}$
		m-Kresol <sup>15)</sup>	0.0335	0.0140	$10.0 \times 10^{-4}$
Tetraacetyl-glucose-stearat ..... n = 26	1	Aceton	0.0488	0.0215	$15.5 \times 10^{-4}$
		Chloroform	0.0530	0.0215	$15.5 \times 10^{-4}$
		Dioxan	0.0463	0.0211	$15.0 \times 10^{-4}$
		m-Kresol <sup>15)</sup>	0.0405	0.0132	$9.5 \times 10^{-4}$

Nach diesen Messungen zeigt die  $K_m$ -Konstante des Glucoseacetat-Restes einen Gang und ist bei den Produkten mit einem Glucose-Rest weit größer als bei denen mit 4 Glucose-Resten, wie Tab. 3 zeigt.

<sup>13)</sup> H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. **67**, 479 [1934].

<sup>14)</sup> Das Produkt ist in Aceton zu wenig löslich, so daß Viscositätsmessungen nicht ausgeführt werden konnten.

<sup>15)</sup> Die  $K_m$ -Konstante des Tetraacetyl-glucose-laurinats und des -stearats ist in m-Kresol auffallend niedrig. Dies beruht darauf, daß bei diesen rel. kurzkettingen Verbindungen in dem hochviscosen Lösungsmittel die Viscosität des Lösungsmittels nicht genügend von der des gelösten Stoffes abweicht. H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 707 [1935].

Tabelle 3.  
Gang der  $K_m$ -Konstante mit steigender Zahl der Triacetyl-  
glucose-Reste.

Zahl der Glucoseresste	Aceton	Lösungsmittel		<i>m</i> -Kresol
		Chloroform	Dioxan	
1	$16.0 \times 10^{-4}$	$16.0 \times 10^{-4}$	$16.0 \times 10^{-4}$	—
2	$12.2 \times 10^{-4}$	$13.0 \times 10^{-4}$	$13.0 \times 10^{-4}$	$14.0 \times 10^{-4}$
4	$7.5 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$10.0 \times 10^{-4}$

Aus diesem Gang der  $K_m$ -Konstante kann man schließen, daß die Celluloseacetate als Endglieder der Reihe eine noch niedrigere  $K_m$ -Konstante besitzen, und zwar muß diejenige in Chloroform kleiner als die in *m*-Kresol sein. Eine Extrapolation<sup>16)</sup> zeigt, daß die experimentell gefundene  $K_m$ -Konstante für hochmolekulare Celluloseacetate, in Chloroform  $5.3 \times 10^{-4}$  und in *m*-Kresol  $6.3 \times 10^{-4}$ , mit der bei obigen niedermolekularen Glucosederivaten erhaltenen in Einklang steht.

Der Gang der  $K_m$ -Konstante erklärt sich dadurch, daß das Verhältnis von Durchmesser zu Länge der Moleküle sehr groß sein muß, damit das Viscositätsgesetz streng gültig ist. Bei kurzkettigen, unregelmäßig gebauten Molekülen übt dagegen eine Gruppe, die den Durchmesser an einer Stelle erhöht, einen viscositätserhöhenden Einfluß aus<sup>17)</sup>.

Die untersuchten niedermolekularen Glucosederivate haben unverzweigte langgestreckte Fadenmoleküle; da man aus der  $K_m$ -Konstante dieser Produkte die der Celluloseacetate ableiten kann, so müssen die Moleküle aller dieser Produkte die gleiche Gestalt besitzen; die Makromoleküle der meso- und eukolloiden Celluloseacetate wie der Cellulose müssen danach aus langen unverzweigten Glucoseketten aufgebaut sein. Eine solch weitere Bestätigung<sup>18)</sup> der Form der Cellulosemoleküle ist von Interesse; denn die Stärke und Stärkederivate besitzen eine 8-mal kleinere  $K_m$ -Konstante als die Cellulose und ihre Derivate. Daraus ergibt sich der Schluß, daß die Makromoleküle dieser Polysaccharide langgestreckt aber verzweigt sind<sup>19)</sup>. Das Glykogen endlich und seine Derivate enthalten kugelförmige Moleküle, da dort die spezif. Viscosität unabhängig von der Molekülgröße dieselbe ist<sup>20)</sup>.

#### Viscositätsmessungen an aromatischen Produkten.

In früheren Arbeiten<sup>21)</sup> wurden Viscositätsmessungen an kettenförmigen Molekülen beschrieben, die aromatische oder hydroaromatische Ringe in der Kette enthalten<sup>22)</sup>. Um cyclische Produkte zu vergleichen, die einen ähnlich substituierten Ring haben wie die Triacetyl-glucose-Derivate, untersuchten

<sup>16)</sup> infolge des Fehlens der Zwischenglieder ist diese ungenau; das gleiche gilt für Fig. VI, A. 529, 244 [1937].

<sup>17)</sup> vergl. die Versuche von H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933].

<sup>18)</sup> H. Staudinger, B. 68, 2357 [1935].

<sup>19)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, A. 527, 195 [1937].

<sup>20)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, A. 530, 1 [1937].

<sup>21)</sup> H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. 517, 54 [1935]; H. Staudinger u. F. Staiger, A. 517, 67 [1935].

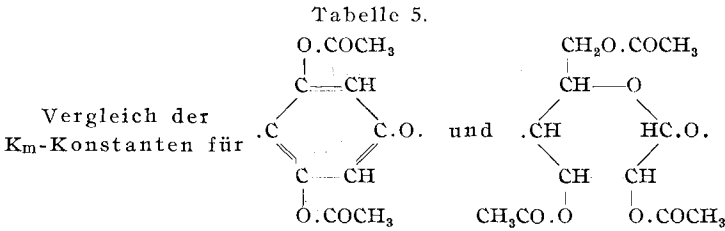
<sup>22)</sup> vergl. Dissertat. A. E. Werner, Freiburg 1936.

wir zwei Ester der Triacetyl-gallussäure mit langkettigen Alkoholen. Aus Viscositätsmessungen an ihren Lösungen berechneten wir die  $K_m$ -Konstante für einen Diacetyl-pyrogallolyl-Rest.

Tabelle 4.  
Viscositätsmessungen an Triacetyl-gallussäure-estern.

Substanz	Lösungs- mittel	$\eta_{sp}(1.4\%)$ gef.	$\eta_{sp}(1.4\%)$ eines Restes	$K_m$
Triacetyl-gallussäure-cetylester . . . . n = 25	Aceton	0.0473	0.0213	$15.2 \times 10^{-4}$
	Chloroform	0.0504	0.0204	$14.5 \times 10^{-4}$
	Dioxan	0.0433	0.0193	$14.0 \times 10^{-4}$
Di-triacetyl-gallussäure-decandiol- ester . . . . . n = 28	Aceton	0.0575	0.0170	$12.0 \times 10^{-4}$
	Chloroform	0.0631	0.0180	$13.0 \times 10^{-4}$
	Dioxan	0.0599	0.0191	$14.0 \times 10^{-4}$

Vergleicht man die bei diesen Produkten ermittelten  $K_m$ -Konstanten mit denen der entsprechenden Triacetyl-glucose-Derivate, so stimmen diese fast vollständig überein. Also haben Verbindungen mit einem Diacetyl-pyrogallolyl-Rest bei gleicher Kettenlänge in gleichkonzentrierter Lösung trotz der großen chemischen Verschiedenheit der Stoffe die gleiche spezif. Viscosität wie solche mit Triacetyl-glucose-Resten.



Ringsystem	Zahl der Gruppen	Lösungsmittel		
		Aceton	Chloroform	Dioxan
Diacetyl-pyrogallolyl-Gruppe . . . .	1	$15.2 \times 10^{-4}$	$14.5 \times 10^{-4}$	$14.0 \times 10^{-4}$
Triacetyl-glucose-Gruppe . . . . .	1	$15.5 \times 10^{-4}$	$15.5 \times 10^{-4}$	$15.0 \times 10^{-4}$
Diacetyl-pyrogallolyl-Gruppe . . . .	2	$12.0 \times 10^{-4}$	$13.0 \times 10^{-4}$	$14.0 \times 10^{-4}$
Triacetyl-glucose-Gruppe . . . . .	2	$12.2 \times 10^{-4}$	$12.9 \times 10^{-4}$	$13.0 \times 10^{-4}$

Die  $K_m$ -Konstante der Celluloseacetate läßt sich also auch indirekt aus den Viscositätsuntersuchungen an oben genannten Verbindungen ableiten.

### Viscositätsmessungen an Glucose-Derivaten mit kugelförmigen Molekülen.

Das Viscositätsgesetz gilt nur für fadenförmige Moleküle; nur bei diesen nimmt die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen mit Zunahme der Länge der Fadenmoleküle, also mit Zunahme des Molekulargewichts, entsprechend Formel (1) zu. Bei Stoffen mit kugelförmigen Molekülen ist

die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen, unabhängig davon, ob das Molekulargewicht groß oder klein ist, die gleiche und beträgt im Idealfall 0.025<sup>23</sup>). Gleich konzentrierte Lösungen von hoch- und niedermolekularen Glykogenen, ebenso von Glykogen-acetaten besitzen so die gleiche Viscosität.

Tabelle 6.  
Pentabenzoyl-glucose ( $s = 1.1$ ).

Lösungsmittel	c in g/100 ccm	$\eta_{sp}$ bei 20°	$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp} \times s/c$
Benzol .....	3.530	0.107	0.0303	0.0333
	4.062	0.125	0.0308	0.0340
	4.340	0.134	0.0309	0.0341
	6.540	0.205	0.0315	0.0346
Aceton .....	3.248	0.094	0.0289	0.0318
	3.746	0.115	0.0307	0.0338
	4.176	0.130	0.0311	0.0341
	4.748	0.150	0.0315	0.0346
Dioxan .....	3.128	0.102	0.0326	0.0356
	3.540	0.116	0.0328	0.0358
	4.046	0.135	0.0332	0.0365
Chloroform .....	3.266	0.098	0.0300	0.0330
	3.476	0.105	0.0302	0.0332
	5.216	0.160	0.0310	0.0340

Tabelle 7.  
Pentacetyl-glucose ( $s = 1.3$ ).

Lösungsmittel	c in g/100 ccm	$\eta_{sp}$ bei 20°	$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp} \times s/c$
Benzol .....	3.432	0.079	0.0232	0.0301
	5.466	0.125	0.0230	0.0300
	6.243	0.150	0.0240	0.0312
Aceton .....	4.761	0.122	0.0256	0.0333
	5.544	0.142	0.0256	0.0333
Dioxan .....	3.476	0.086	0.0248	0.0321
	5.320	0.133	0.0249	0.0322
	6.400	0.163	0.0256	0.0330
Chloroform .....	3.564	0.098	0.0275	0.0356
	4.824	0.147	0.0305	0.0388
	6.066	0.182	0.0300	0.0386
	8.478	0.279	0.0329	0.0425

Um an niedermolekularen Zuckerderivaten nachzuweisen, daß auch hier die Viscosität von Produkten mit kugelförmigen Molekülen unabhängig

<sup>23</sup>) dieser tritt praktisch nicht ein, weil die gelösten kugelförmigen Moleküle mehr oder weniger solvatisiert sind.

vom Molekulargewicht ist, verglichen wir die spezif. Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Pentabenzoyl-glucose (Mol.-Gew. 700) und Pentaacetyl-glucose (Mol.-Gew. 390) und Oktacetyl-maltose (Mol.-Gew. 678), also von Stoffen mit annähernd kugelförmigen Molekülen. Bei allen diesen Stoffen ist  $\eta_{sp}/c_{gm}$  in einem großen Konzentrationsbereich konstant, wie dies für Stoffe mit kugelförmigen Molekülen zu erwarten ist. Die spezif. Viscosität von 1-Vol.-proz. Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln ist annähernd gleich und schwankt zwischen 0.027 und 0.035; sie besitzen also annähernd die für kugelförmige Moleküle berechnete spezif. Viscosität<sup>24)</sup>.

Tabelle 8.  
Oktacetyl-maltose.

Lösungsmittel	c in g/100 ccm	$\eta_{sp}$ bei 20°	$\eta_{sp}/c$
Benzol .....	3.830	0.104	0.0272
	4.730	0.128	0.0270
	5.085	0.140	0.0275
	6.140	0.170	0.0280
Aceton .....	3.652	0.100	0.0277
	4.412	0.126	0.0286
	5.906	0.170	0.0288
	6.780	0.190	0.0282
Dioxan .....	3.460	0.104	0.0300
	4.380	0.135	0.0308
	6.218	0.192	0.0300
Chloroform.....	3.390	0.105	0.0310
	4.182	0.132	0.0314
	4.658	0.150	0.0322
	5.085	0.162	0.0318

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Hepta-acetyl-cellobiose-ester bzw. Tetraacetyl-glucose-ester: Es wurde Aceto-brom-cellobiose bzw. Aceto-brom-glucose mit Silberadipinat bzw. Silbersebacinat zusammengerieben und portionsweise die Mischung in trocknes, heißes Toluol eingetragen. Es wurde dann unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und das Filtrat im Vak. zur Trockne eingedampft. Zur Isolierung der Ester wurde in Aceton gelöst, diese mit Petroläther als weißes Pulver gefällt und aus einem Gemisch von Aceton und Petroläther umkrystallisiert.

<sup>24)</sup> Berechnet nach der geänderten Einsteinschen Formel  $\eta_{sp} \times s/c = 0.025$ ;  $s$  = spezif. Gewicht; vergl. H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1691 [1935].



Tabelle 9.  
Schmelzpunkte und Analysen der Dicarbonsäure-ester.

Substanz	Schmp. in °C	Formel	berechnet		gefunden	
			% C	% H	% C	% H
Di-tetraacetyl-glucose-adipinat.....	163.5	$C_{34}H_{46}O_{22}$	50.63	5.71	50.87	5.95
Di-heptaacetyl-cellobiose-adipinat.....	225—226	$C_{58}H_{78}O_{38}$	50.35	5.64	50.15	5.62
Di-heptaacetyl-cellobiose-sebacinat .....	234—235	$C_{62}H_{86}O_{38}$	51.75	5.99	51.88	6.11

Triacetyl-gallussäure-ester: Diese Ester wurden aus Triacetyl-galloylchlorid und den entspr. Alkoholen in Pyridin dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert.

Tabelle 10.  
Schmelzpunkte und Analysen der Ester.

Substanz	Schmp. in °C	Formel	berechnet		gefunden	
			% C	% H	% C	% H
Di-triacetyl-gallussäure-decandiol-ester .....	122.5—123	$C_{35}H_{36}O_{10}$	59.20	5.75	59.32	5.88
Tri-acetyl-gallussäure-cetylester .....	88	$C_{29}H_{44}O_8$	66.92	8.46	66.82	8.46

### 368. Heinz Ohle, Werner Gross und Annemarie Wolter: Über die Spaltung der 2-Oxy-3-[tetra-oxy-butyl]-chinoxaline (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. September 1937.)

Wie der eine von uns früher<sup>1)</sup> festgestellt hatte, erleidet das 2-Oxy-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (I) (aus *d*-Glucosonsäure und *o*-Phenylendiamin) beim Kochen seiner wäßrigen Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin eine Spaltung der Seitenkette. Als Bruchstücke wurden damals identifiziert: 2-Oxy-chinoxalin-aldehyd-(3) (II), isoliert als Phenylhydrazon (III), und Glycerin, nachgewiesen als Tribenzoat.

Wir haben nunmehr gefunden, daß dieselbe Spaltung auch beim 2-Oxy-3-[*l*-xylo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (aus *l*-Gulosonsäure und *o*-Phenylendiamin), beim 2-Methoxy-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-chinoxalin (IV) und seinem Isomeren, dem 1-Methyl-2-oxo-3-[*d*-arabo-tetraoxy-butyl]-1.2-dihydro-chinoxalin (V) stattfindet. Ihr Eintritt ist also — wie zu erwarten — unabhängig von der Konfiguration der Seitenkette, ferner aber auch unabhängig davon, ob in 2-Stellung des Chinoxalin-Systems eine zur elektrolytischen Dissoziation befähigte OH-Gruppe vor-

<sup>1)</sup> H. Ohle, B. **67**, 155 [1934].