

**93. Th. Lieser: Antwort an Hermann Staudinger,
„Bemerkungen zur Micellartheorie der Cellulose von Th. Lieser“^{1)*}.**

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

(Eingegangen am 15. März 1941.)

Wenn ich mir vor zwei Jahren auf die Darlegungen Staudingers nicht zu entgegnen gestattete, so geschah es nicht aus der Erkenntnis heraus, daß auf jene Überlegungen nichts Stichhaltiges zu antworten gewesen wäre. Bei der unzweifelhaft bestehenden Problematik der Dinge schien es mir lediglich sachdienlicher, vor Eröffnung einer Diskussion den experimentellen Untergrund zu verbreitern. Gestützt auf die früheren und auf die neuen Befunde soll nun die Sachlage diskutiert werden.

Die micellare Betrachtungsweise der gewachsenen organischen Naturstoffe geht auf den Botaniker C. v. Nägeli¹⁾ um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück, wenn er z. B. ausspricht: „Alle organisierten Körper zerfallen zuerst in die Micelle, wenn überhaupt eine Trennung in kleinste Teilchen möglich ist, und im allgemeinen sind von den organisierten Verbindungen bloß Micellar-Lösungen bekannt, die auf sehr verschiedene Weise erhalten werden.“ In jener Zeit war nichts von den uns heute geläufigen Vorstellungen vom makromolekularen kettenförmigen Bau der Cellulose bekannt, welche Erkenntnis wir im wesentlichen den Untersuchungen von O. L. Sponsler und W. H. Dore, Freudenberg, K. H. Meyer und Mark, und ganz besonders Staudinger verdanken. Meyer und Mark²⁾ waren es, die beide Vorstellungen, die micellare und die makromolekulare, miteinander vereinigten. Diese Autoren vertraten also die Ansicht, daß die Cellulosemicelle aus langen Hauptvalenzketten bestehen, und daß diese Hauptvalenzketten von Natur aus vereinigt sind zu Bündeln, Krystallite, Micelle genannt, die infolge der zwischen den einzelnen Kettenmolekülen wirksamen Assoziationskräfte, Micellarkräfte, Molkohäsionskräfte, einen festen Zusammenhalt besitzen. Bezuglich der Stärke dieser Molkohäsionskräfte nehmen Meyer und Mark allerdings eine abgeschwächtere Stellung ein als Nägeli, wenn sie aussprechen³⁾, daß Agenzien unterhalb einer gewissen Konzentration eine micellare Reaktion, bei Überschreiten dieser Konzentration aber eine permutoide, intramicellare Reaktion einzugehen vermöchten. Die Meyer-Marksche Stellungnahme bewegt sich demnach in der Mitte zwischen zwei Extremen, der Nägelischen Micellartheorie und der Anschauung von Staudinger, wonach die Molkohäsionskräfte bei hinreichender Verdünnung immer von den Solvatationskräften des Lösungsmittels überwunden werden.

In der Erkenntnis, daß a priori über die Stärke der Molkohäsionskräfte, die die einzelnen Makromoleküle zum Micell zusammenschließen, wie auch über die Stärke der Solvatationskräfte der verschiedenen Lösungsmittel nichts ausgesagt werden kann, und daß auch generelle Aussagen leicht zu Irrtümern führen können, haben wir uns vorgenommen, alle dem organisch-chemischen Versuch zugänglichen Reaktionen der Cellulose, sowohl im festen als auch im gelösten Zustand, von Fall zu Fall daraufhin zu prüfen, ob micellare oder per-

*) B. 70, 2514 [1937].

¹⁾ Die Stärkekörner 1858.

²⁾ Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, 1930.

³⁾ I. c. S. 127.

mutoide Reaktion vorliegt. In einer Reihe von Fällen sind wir dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß micellare Cellulosereaktionen vorliegen. Die Befunde, betr. deren Einzelheiten auf die Originalarbeiten⁴⁾ hingewiesen werden muß sowie die Umstände, die den von Staudinger vertretenen Anschauungen widersprechen, seien zunächst zusammengefaßt:

1. Eine große Anzahl von Reaktionen der Cellulose, und zwar sowohl in festem, faserförmigem als auch in gelöstem Zustand, verläuft sehr unvollständig. Z. B. reagieren von den sechs Hydroxylen eines Celloserestes bei der Mercerisierung nur etwas mehr als eines und bei der Verkupferung in Schweizers Reagens nur etwas mehr als die Hälfte.

2. Es wurde am Beispiel der Xanthogenat-Reaktion bewiesen, daß die unvollständige Reaktion inhomogen verläuft, und zwar durch die Gewinnung beträchtlicher Mengen Cellobiose aus einem „Halbmethylat“ aus Xanthogenat, wobei das Halbmethylat gemäß seiner Darstellung die Methoxylgruppen an der Stelle enthält, wo vorher die Sulfothiocarbonatgruppen gestanden haben.

3. Es kann u. E. nur eine plausible Deutung für die Ursache des inhomogenen Verlaufes von Cellulosereaktionen gegeben werden, das ist die micellare Deutung, darin bestehend, daß nur die an der Micelloberfläche gelegenen Hauptvalenzketten die Reaktion eingehen und die im Micellinnern gelegenen dem Reaktionsmittel aus räumlichen Gründen nicht zugänglich sind. Auch Staudinger versuchte bis vor kurzem nicht, eine andere einleuchtende Deutung für die mit Sicherheit inhomogen verlaufende Xanthogenat-Reaktion der Cellulose zu geben.

4. Staudinger glaubt aus der von uns beobachteten unvollständigen Reaktion von Oligosacchariden in Kupferoxyd-Ammoniak folgern zu müssen, daß es hiernach auch nicht zu erwarten sei, daß die Cellulose vollständig in Kupferoxyd-Ammoniak reagiere. Staudinger übersieht dabei den von uns ausgeführten Versuch, wonach Cellulose sich wohl vollständig verkupfern läßt, wenn man die in großmolekularen organischen Basen permutoid gelöste Cellulose verkupfert⁵⁾. Das gleiche Verfahren führt bei Oligosacchariden jedoch nicht zum Ziel⁶⁾. Daher muß auch die Ursache für den verschiedenartigen Verlauf bei der Verkupferung verschieden sein, z. B. bei der Cellulose im micellaren Bau gelegen, bei den Oligosacchariden vielleicht in der Ringanordnung.

Ehe wir nun auf die neusten Befunde zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose eingehen, sei die unlängst von Staudinger und Zapf⁷⁾ verfaßte Arbeit diskutiert, in der versucht wird, eine Deutung für den Befund zu geben, wonach aus dem Halbmethylat aus Xanthogenat beträchtliche Mengen Cellobiose entstehen.

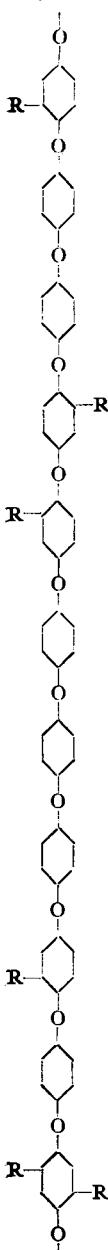
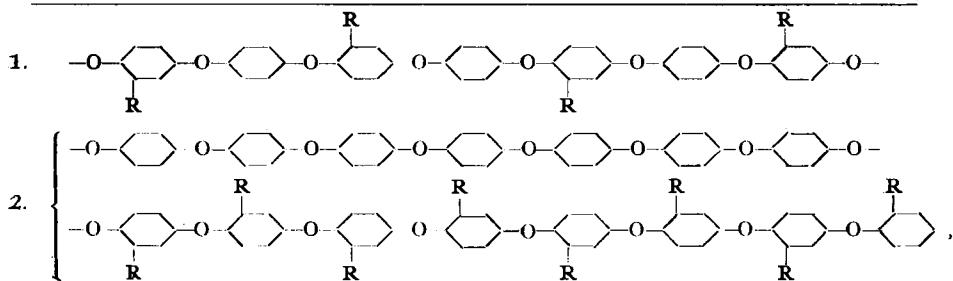
Während von uns nur die beiden folgenden Möglichkeiten für die Konstitution des „Halbmethylates“ in Betracht gezogen worden waren ($R = OCH_3$):

⁴⁾ A. 464, 43 [1928], 470, 104 [1929], 483, 132 [1930], 495, 235 [1932], 511, 121, 128 [1934], 522, 49, 56 [1936], 528, 276 [1937], 582, 89 [1937], 588, 99, 110 [1939].

⁵⁾ Th. Lieser u. R. Ebert, A. 532, 103 [1937].

⁶⁾ Th. Lieser u. R. Ebert, A. 532, 92 [1937].

⁷⁾ H. Staudinger u. F. Zapf, Journ. prakt. Chem. [2] 156, 261 [1940].



wobei im 1. Fall sämtliche Glucoseanhydridketten alternierend methyliert wären, im 2. Fall etwa die Hälften der Ketten, nämlich die im Micellinnern gelegenen und daher der Reaktion nicht zugänglichen, nicht methyliert, und die andere Hälfte, an der Micelloberfläche gelegen, pro Glucoserest einfach methyliert wäre, nehmen Staudinger und Zapf zur Erklärung der Bildung von Cellobiose an, daß die Methoxylgruppen, vorher also die Xanthogenatgruppen, nicht ganz gleichmäßig in der Cellulosekette verteilt seien, daß sogar ein Glucoserest mehrere Xanthogenatgruppen trage und dafür andere Glucosereste unxanthogeniert bleiben (vergl. nebenstehende Formel).

Tatsächlich könnte durch eine solche unregelmäßige Anordnung der Methoxyle (bzw. der Xanthogenatgruppen) in den Makromolekülen das Auftreten von Cellobiose bei der acetolytischen Spaltung erklärt werden.

Gegen die Staudinger-Zapfsche Überlegung ist aber einzuwenden, daß es durchaus nicht einleuchtend erscheint, daß die Verteilung der Xanthogenatgruppen über das Makromolekül der Cellulose in der veranschaulichten ungleichmäßigen Weise stattfindet. Aus Wahrscheinlichkeitsgründen sollte man annehmen, daß die Xanthogenierung im wesentlichen gleichmäßig erfolgt, jedenfalls aber nicht derart, daß einzelne Glucosegruppen 2-fach und dafür z. B. drei nebeneinanderliegende Glucosegruppen überhaupt nicht xanthogeniert werden.

Wenn also nach wie vor die Deutung der Xanthogenatreaktion der Cellulose als einer micellaren Reaktion am einleuchtendsten erscheint, so müssen die folgenden, in der neuesten Zeit angestellten Versuche als beweiskräftige Stützen dafür angesehen werden, daß die Cellulose auch in Lösung micellare Oberflächenreaktionen einzugehen vermag.

Bereits W. Traube und A. Funk⁸⁾ stellten aus der in Schweizers Reagens gelösten Cellulose durch Fällen mit Thallonitrat bzw. Bariumchlorid eine Thallo- bzw. Barium-cupri-cellulose her, die annähernd entsprechend dem Verhältnis $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{Cu} : \text{Tl}$ bzw. $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{Cu} : \text{Ba}$ zusammengesetzt waren. Aus diesen Verbindungen erhielten Traube, Piwonka und Funk⁹⁾ durch Alkylierung eine „Hemimethyl-cellulose“ der

⁸⁾ B. 69, 1476 [1936].

⁹⁾ B. 69, 1483 [1936].

annähernden Zusammensetzung $2C_6H_{10}O_5 \cdot OCH_3$. Zur Konstitution dieser Hemimethyl-cellulose teilen die Autoren nur mit, daß sie nicht, wie wohl am ehesten anzunehmen sei, aus Ketten monomethylierter Cellobiosen bestehe, sondern daß sie noch zahlreiche Cellobiosereste enthalte, die frei von Methoxyl seien. Die in Aussicht gestellten, von H. J. Schenck auszuführenden Versuche zu dieser Mitteilung sind unseres Wissens jedoch nicht veröffentlicht worden. Aus diesem Grunde und bei der offenbar vorliegenden Analogie der Traubeschen Hemimethyl-cellulose aus Cellulose in Schweizers Reagens mit unserem Halbmethylat aus Cellulose-xanthogenat stellen wir uns die Hemimethyl-cellulose her und unterwarfen sie dem acetolytischen Abbau¹⁰⁾. Es wurden keinerlei methylierte Zuckeracetate, wohl aber beträchtliche Mengen Cellobiose-oktaacetat erhalten, was entsprechend den oben angestellten Überlegungen auf micellare Reaktionsweise der Cellulose in Kupfer-Ammoniak schließen läßt.

Dieser Schluß ist insofern noch weittragender, als es sich bei der Bildung des Cellulose-xanthogenates im Grunde um eine Reaktion der Cellulose in festem Zustand handelt und hierfür eine micellare Reaktion noch leichter verständlich wäre. Dem Halbmethylat nach Traube aber liegt eine mikroskopisch vollständig homogene Lösung der Cellulose zugrunde.

Hinsichtlich der Deutung des Auftretens von Cellobiose bei der Acetolyse des „Halbmethylates“ ist nun noch eine Tatsache von Wichtigkeit. Die Verkupferung der Cellulose in Schweizers Reagens verläuft bekanntlich nicht so, daß genau die Hälfte aller Hydroxyle in Reaktion tritt, sondern es reagieren über 10% mehr als die Hälfte. Bei der Methylierung erhält man dementsprechend ein „Halbmethylat“, das reicher an Methoxyl ist als dieser Bezeichnung entspricht. Je nach den Methylierungsbedingungen wurden sogar Celluloseäther erhalten, die bis zu 12.7% OCH_3 enthielten, während sich für ein Halbmethylat nur 9.18% OCH_3 errechnen. Bemerkenswerterweise ließ sich nun bei der Acetolyse eines derartigen Celluloseäthers mit 12.7% OCH_3 ebenfalls etwa die Hälfte der Ausbeute an Cellobiose erhalten, die bei der Modellacetolyse von Cellulose gefunden wird.

Dieser Befund kann offenbar mit der Staudinger-Zapfschen Annahme einer ungleichmäßigen Verteilung der Methoxyle über die Makromoleküle noch weit schwerer erklärt werden als die Befunde bei einem annähernden Halbmethylat, denn es ist klar, daß je mehr Methoxylgruppen über das Halbmethylat hinaus vorhanden sind, desto mehr Glucosereste mehrfach methyliert sein müssen, damit genügend benachbarte Glucosereste unmethyliert bleiben und die praktisch ermittelte Ausbeute an Cellobiose liefern können. Eine noch weiter gehende Ungleichmäßigkeit in der Substitution von Glucoseketten, als schon in dem Staudinger-Zapfschen Schema vorgesehen, erscheint, zumal in Anbetracht der vorherigen homogenen Dispergierung der Cellulose, schlechterdings undenkbar.

In neuester Zeit hat H. L. Bredée¹¹⁾ in einer interessanten Arbeit gezeigt, daß bei Überschuß von Schwefelkohlenstoff faserförmige Cellulose-xanthogenate entstehen, die einen Xanthogenierungsgrad bis zu 100 γ besitzen. Der Nachweis für diesen hohen bisher nicht beobachteten Sulfidierungsgrad des festen faserförmigen Cellulose-xanthogenates wurde durch das Ver-

¹⁰⁾ Th. Lieser u. R. Jaks, A. demnächst.

¹¹⁾ Kolloid-Ztschr. **94**, Heft 1 [1941].

fahren der Auswaschung des rohen Faser-Xanthogenates mit gekühlter gesättigter Chlorammonium-Lösung erbracht. Hiernach ist das Cellulose-xanthogenat gegen kaltgesättigtes Ammonchlorid weit beständiger als gegen kaltes Methanol, und den neuen Auswaschverfahren muß der Vorzug vor den Methanolverfahren gegeben werden. Im Gegensatz zu Bredée ist der Verfasser jedoch der Meinung, daß es sich auch bei diesem scheinbaren Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : CS_2$ um ein pseudostöchiometrisches handelt, dergestalt, daß die an der Micelloberfläche gelegenen Hauptvalenzketten durchschnittlich pro Glucoserest eine Sulfothiocarbonatgruppe tragen und die im Micellinnern gelegenen überhaupt nicht xanthogeniert sind. Unsere Bemühungen, die Xanthogenatgruppen quantitativ durch die beständigen Methoxylgruppen zu ersetzen, um dann die Acetolyse des „Monomethylates“ anzuschließen, waren nicht von Erfolg.

Hingegen konnte ein anderer Versuch ausgeführt werden, dessen Ergebnisse einen sicheren Rückschluß auch auf die Natur des hochsulfidierten faserförmigen Cellulosexanthogenates gestattet¹⁰⁾. Es wurde die normale Alkalicellulose, wie sie durch Einwirkung 18-proz. Natronlauge auf Cellulose und Abpressen der überschüssigen Lauge erhalten wird, in Benzol-Aufschwemmung mit Dimethylsulfat behandelt. Es wurden Fasermethylate erhalten, die bis zu 21.7% OCH_3 enthielten. Für das Monomethylat $C_6H_9O_4 \cdot OCH_3$ errechnen sich 17.6% OCH_3 , für ein Produkt, das auf zwei Glucosereste drei Methoxyle enthält, 25.6% OCH_3 . Die acetolytische Spaltung des vorgenannten Celluloseäthers mit 21.7% OCH_3 lieferte z. B. 13.8% Cellobiose, bezogen auf das Ausgangsmaterial. Entsprechend diesem Ergebnis und in Anbetracht des hohen Methoxylgehaltes ist es ganz undenkbar, daß eine ungleichmäßige Verteilung der Methoxyle über alle Hauptvalenzketten hinweg vorgelegen haben könnte. Es muß gefolgert werden, daß viele Fadenmoleküle kein Methoxyl getragen haben, und das können nur die im Micellinnern gelegenen sein, d. h., die Mercerisierung, wie schon früher gefordert¹²⁾, ist eine micellare Oberflächenreaktion. Dann muß auch die Xanthogenatreaktion der Cellulose, die auf jener beruht, eine micellaroberflächliche Reaktion sein.

Die Schlußfolgerungen aus den Befunden bei der Acetolyse der verschiedenen Celluloseäther beruhen auf der Voraussetzung, daß während der Acetolyse keine Entmethylierung eintritt¹³⁾. Diese an sich geringe Möglichkeit wird ausgeschlossen durch die Ergebnisse bei der Acetolyse technischer Tylose, d. i. einer Methylcellulose mit etwa 26% OCH_3 . Erwartungsgemäß wurde hierbei kaum noch Cellobioseoktaacetat gefunden, offenbar, weil bei diesen durch sehr intensive Methylierung hergestellten Produkten die Alkylierung nach Erfassung der an der Micelloberfläche gelegenen Makromoleküle auch ins Micellinnere vorgedrungen ist. Wenn während des acetolytischen Abbaus Entmethylierung stattfände, hätte in jedem Fall Cellobiose-oktaacetat gefunden werden müssen.

Die Befunde bei der Mercerisierungsreaktion der Cellulose finden eine weitere Ergänzung durch die früher mitgeteilte Beobachtung¹²⁾, daß die Alkalien entsprechend ihrem Molekulargewicht (Mol.-Volumen) mit Cellulose reagieren, in dem Sinne, daß die Alkalien mit kleinerem Mol.-Volumen sich in höherem Verhältnis umsetzen, weil sie besser zwischen den Lücken der an

¹²⁾ Th. Lieser, L. Henrich u. F. Fichtner, A. 538, 99 [1939].

¹³⁾ Vergl. auch Staudinger u. Zapf, I. c., S. 263.

der äußersten Micelloberfläche angeordneten Makromoleküle hindurchdringen und zu den etwas tiefer gelegenen vordringen können als die Alkalien mit größerem Mol.-Volumen.

Auch andere Cellulosereaktionen, z. B. mit Salpetersäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure, fügen sich dem hier entworfenen Bilde¹⁴⁾. Der Verfasser steht nicht an, auch die Unisetzungen der Cellulose mit diesen Säuren als micellare Reaktionen anzusehen.

Schließlich bedeuten neueste Versuche der Cellulosechemie einen weiteren Hinweis auf die vielfach nur micellare Reaktionsweise der Cellulose. Die normalerweise in Wasser unlösliche Cellulose läßt sich auf einem besonderen Wege in eine in reinem Wasser gelöste Form überführen¹⁰⁾¹⁵⁾. Diese Bestrebungen nahmen ihren Ausgang von der Überlegung, daß die Hydroxyle der Cellulose an sich zu deren leichten Wasserlöslichkeit Veranlassung geben sollten, daß sie aber durch gegenseitige Inanspruchnahme an der Solvatierung durch die Wassermoleküle verhindert sind. Bei hinreichender Entfernung der Hauptvalenzketten voneinander sollten die Molkohäsionskräfte so gering werden, daß die Solvatationskräfte des reinen Wassers imstande sind, die isolierten Cellulosemakromoleküle zu dispergieren. In Verfolg dieser und ähnlicher Überlegungen wurden die Cellulosehydroxyle fast völlig durch besonders großvolumige Substituenten besetzt, wodurch eine starke Micellaufweitung, eine Auseinanderdrängung der Hauptvalenzketten stattfand. Als praktischer Weg wurde die Perxanthogenierung der Cellulose mit Hilfe der großmolekularen quartären organischen Basen, z. B. Tetraäthylammoniumhydroxyd, gewählt. Die folgende Abspaltung und völlige Entfernung aller Sulfothio- und Tetraalkylammonium-Reste durch fortgesetzte Dialyse gegen Wasser führte zu einer klaren Lösung von Cellulose in reinem Wasser. Diese in Wasser dispergierte Cellulose stellt entsprechend ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften permutoid gelöste Cellulose dar, d. h. isolierte Glucoseanhidridketten großer Kettenlänge. Diese lassen sich mittels Kupferhydroxyds und Ammoniaks vollständig verkupfern, d. h. jedes der drei Hydroxyle der Cellulose nimmt ein halbes Mol. Cu(OH)₂ auf. Aus dieser Tatsache folgt dreierlei. Erstens, da die gewöhnliche Cellulose, z. B. native oder aus Lösungen regenerierte Cellulose, sich nicht vollständig mit Cu(OH)₂ und Ammoniak verkupfern läßt, muß sie sich von der in Wasser gelösten Cellulose, die völlig verkupferbar ist, durch einen besonderen Umstand unterscheiden. Zweitens, da die in Wasser gelöste Cellulose hochpolymer ist und gleichwohl völlig verkupferbar, so kann der Grund für die unvollständige Verkupferbarkeit der Oligosaccharide nicht in dem über das der Monosaccharide hinausgehenden Molekulargewicht zu suchen sein. Und drittens folgt aus der Tatsache, daß die Verkupferung der in Wasser gelösten Cellulose permutoid erfolgt, gekennzeichnet durch das Verfahren der Methanolfällung, daß dieses Verfahren zu zuverlässigen Werten führt, mithin auch die Methanolfällung der gewöhnlichen Cellulose zu reellen Werten führt und nicht etwa zu Gleichgewichten in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen.

Die Tatsache, daß die in Wasser gelöste Cellulose vollständig und bemerkenswerterweise schon mit Ammoniak geringerer Konzentration ver-

¹⁴⁾ Th. Lieser, Cellulosechem. 18, 122 [1940]; Th. Lieser u. Fr. Fichtner, A. demnächst.

¹⁵⁾ Th. Lieser, Cellulosechem. 18, 124 [1940].

kupferbar ist, läßt u. E. nur einen Grund als Deutung zu, nämlich den, daß die Cellulose molekulardispers in Wasser gelöst ist, und daß daher ihre isolierten Makromoleküle der Verkupferung vollkommen zugänglich sind. Die unvollständige Verkupferbarkeit der nicht in Wasser gelösten Cellulose kann ihren Grund nur in ihrer micellar-dispersen Natur haben.

Die Häufung der beschriebenen Versuchsbefunde bei der Reaktionsweise der Cellulose scheint dem Verfasser nach wie vor keine andere Möglichkeit offen zu lassen als die Anschauung, daß viele Cellulosereaktionen micellare Umsetzungen sind, und daß die Lösungen der Cellulose in Schweizers Reagens wie als Viscose nicht die isolierten Makromoleküle, sondern die ursprünglichen Krystallite, die Micelle, enthalten.

Über die Natur und den Bau der Cellulosekrystallite kann vom Standpunkt der von uns angestellten Versuche wenig ausgesagt werden. Wenn man die neuere Vorstellung der „Fransenmicelle“ an Stelle der bisher diskutierten Individualmicelle zugrunde legt, so würde die „micellaroberflächliche“ Reaktion sich wesentlich oder doch zum großen Teil in dem amorphen Fransenanteil abspielen, und der geordnete Teil des Micells würde sich an der Umsetzung ganz oder partiell nicht beteiligen. Die Annahme von Fransenmicellen würde mit unseren Versuchen und mit unserer Anschauung vom micellaren Bau der untersuchten Cellulose-Lösungen ohne Schwierigkeit vereinbar sein.

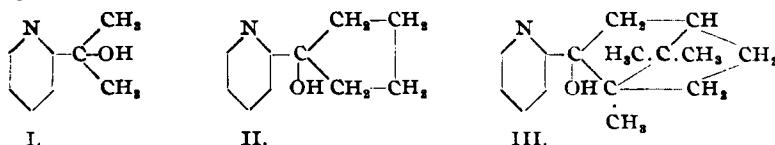
Erstmalig in seiner 225. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁶⁾ stellt Staudinger ernsthafte Erwägungen über die Bedeutung der Frage „micellarer oder molekularer Bau der Cellulose-Lösungen“ an, und hier wird erstmalig anscheinend die Möglichkeit micellarer Reaktionsweise zugelassen. Diese Einstellung ist die Voraussetzung dafür, daß die einander scheinbar widersprechenden Befunde auf physikalisch-chemischem und organisch-chemischem Gebiet eine einheitliche Deutung erfahren.

Das Problem der Reaktionsweise der Cellulose geht der Lösung entgegen. Bei seiner Klärung wird sich erweisen, daß die übermolekulare, jedoch submikroskopische Struktur der Cellulose für ihr Wesen von nicht minderer Bedeutung ist als die seither fast ausschließlich betrachtete molekulare Struktur.

94. Bruno Emmert und Ernst Pirot: Eine Synthese von α -Pyridyl- und α -Chinolyl-dialkyl-carbinolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 4. März 1941.)

In einer früheren Abhandlung konnten Emmert und Asendorff¹⁾ zeigen daß beim Behandeln eines Gemisches von Pyridin und einem Keton mit Magnesium unter Zusatz von Sublimat tertiäre α -Pyridyl-carbinole von der Formel I entstehen, das Keton also, reduziert zum Alkohol-Rest, in α -Stellung des Pyridin-Kerns tritt. Während sich aber die frühere Arbeit nur mit ali-



¹⁶⁾ Staudinger u. Zapf, 1. c., S. 264.

¹⁾ B. 72, 1188 [1939]; vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. 693415 (C. 1940 II, 2342).