

102. Erwin Steurer und Hans-Werner Mertens: Der Sauerstoffeinfluß beim Lichtabbau von Methylcellulose*).

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 31. März 1941.)

Nach einer vorangehenden Untersuchung¹⁾ erfolgt bei Methylcellulose in Dioxan im UV bei λ unterhalb 3300 Å ein Abbau, der sich ähnlich wie andere Abbauarten (Hydrolyse, Acetolyse, Mahlung, thermischer und oxydativer Abbau) durch Zähigkeitsmessungen verfolgen läßt und dabei auch ähnlich wie diese verläuft. Die Zähigkeit der bestrahlten Lösungen strebt nach einem zu Beginn der Reaktion sehr steilen Abfall einem scheinbaren Endwert von der Größenordnung der Zähigkeit der Grenzextrine zu.

Gegenüber den anderen Abbauarten bietet die Lichtreaktion zur näheren Untersuchung kinetischer Vorgänge an Cellulose besondere Vorteile, wenn sie, wie in der früheren Mitteilung angenommen worden ist, ausschließlich durch das eingestrahlte Licht erfolgt und nicht durch fremde Reaktionsteilnehmer, wie z. B. durch den Luftsauerstoff, beeinflußt wird. Diese Vorteile bestehen neben den früher angegebenen im besonderen auch darin, daß man die bestrahlten Lösungen ohne weiteres in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer sowohl viscosimetrisch als auch osmotisch ohne präparative Isolierung der Spaltstücke untersuchen kann.

Im Rahmen der früheren Untersuchung hat sich bereits ergeben, daß ein Einfluß des Sauerstoffs auf die Lichtreaktion bei geringen Sauerstoffkonzentrationen nicht wahrscheinlich ist. Da aber Dioxan nach K. Hess und H. Frahm²⁾ außerordentlich leicht mit Sauerstoff ein Peroxyd bildet, und aus dem Peroxydsauerstoff durch UV aktiver, atomarer Sauerstoff entstehen und den Celluloseabbau bedingen könnte, so war es doch denkbar, daß selbst sehr geringe Sauerstoffmengen, sei es als Peroxydsauerstoff, sei es aber auch als Luftsauerstoff, bei der in Frage stehenden Reaktion wirksam sein könnten. Die Bedeutung der Gegenwart von Luftsauerstoff bei dem Lichtabbau von Cellulose ist von vielen Autoren erörtert worden. So nehmen H. J. Henk³⁾, W. Scharwin und A. Pakschwer⁴⁾ u. a.⁵⁾ an, daß die Lichtwirkung auf Cellulose auf einer ausschließlichen oder mindestens teilweisen Photooxydation beruht, während es sich nach H. Kauffmann⁶⁾, H. Ditz⁷⁾ u. a. beim Lichtabbau der Cellulose um eine reine Photolyse handeln soll.

*) Als Diplom-Arbeit von H.-W. Mertens bei der Universität Berlin (1. 4. 1941) eingereicht.

¹⁾ E. Steurer, Ztschr. physik. Chem. (B) **47**, 127 [1940].

²⁾ B. **71**, 2627 [1938].

³⁾ Melliand Textilber. **18**, 521 [1937]; Kunstseide **22**, 335 [1940] (C. **1941** I, 719).

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1008 [1927], **41**, 1159 [1928].

⁵⁾ W. D. Bancroft u. J. W. Ramsay, Papierfabrikant **35**, 26 [1937]; S. Oguri u. T. Yamaguchi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **40**, 300, 356 [1937]; S. Oguri, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 201 [1934]; C. M. Whittaker, Journ. Soc. Dyers Colourists **51**, 117 [1935]; (C. **1935** II, 759); H. Staudinger u. J. Jurisch, Papierfabrikant **35**, 469 [1937]; H. Staudinger u. B. Ritzenhauer, B. **68**, 1225 [1935]; G. Barr u. J. H. Hadfields, Journ. Textile Inst. **18**, 490 [1927]; P. W. Cuncliffe u. F. D. Farrow, Journ. Textile Inst. **19**, 16 [1928].

⁶⁾ Melliand Textilber. **7**, 617 [1926].

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1476 [1927].

Um den Einfluß des Sauerstoffs bei dem in Frage stehenden Lichtabbau von Methylcellulose in Dioxan noch schärfer als bisher zu erfassen, wurde die Konzentration von Luftsauerstoff in Lösung und Gasraum noch weiter als bei der früheren Untersuchung heruntergesetzt, wobei die Empfindlichkeit des Sauerstoffnachweises durch genaue Bestimmung der Nachleuchtdauer von Trypaflavin-Silicagel erhöht wurde. Dabei stellte sich heraus, daß bei Abwesenheit von Luftsauerstoff in der in Frage stehenden Abbaureaktion tatsächlich eine reine Photolyse vorliegt. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff überlagert sich der Photolyse eine Photooxydation. Für die bei Abwesenheit von Luftsauerstoff durch Licht erfolgende Abbaureaktion kommen also die oben erwähnten Vorteile in Betracht, und wir haben sie daher zunächst für eine Prüfung des Einflusses der Polydispersität auf die Viscosität herangezogen.

1) Einfluß des Luftsauerstoffes.

Durchführung der Versuche: Um den Luftsauerstoff bei allen Operationen auszuschließen, wurde die Herstellung der Lösung und ihre Bestrahlung unter reinem Stickstoff in der in Abbild. 1 wiedergegebenen Vorrichtung durchgeführt. Als Stickstoff diente „Reinstickstoff“ der Osram G. m. b. H., der von den letzten Sauerstoffspuren nach F. R. Meyer und G. Ronde⁸⁾ durch einen Kupfer-Kieselgur-Kontakt bei 200° befreit wurde. Als Sauerstoff-Test wurde wiederum die Bestimmung der Nachleuchtdauer eines belichteten Trypaflavin-Silicagel-Körpers nach Kautsky⁹⁾ vorgenommen, durch den sich unter Berücksichtigung der Nachleuchtdauer (vergl. Tafel 1) ein Sauerstoffpartialdruck bis zu 3×10^{-5} mm noch nachweisen läßt.

Tafel 1.

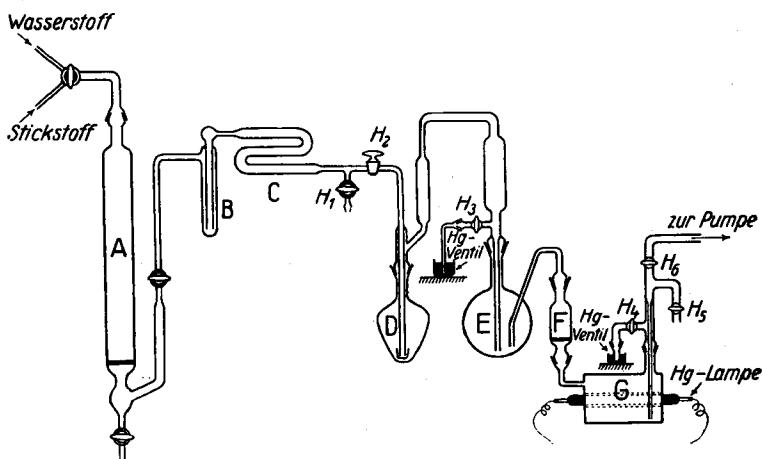
Empfindlichkeitsgrenze von Trypaflavin-Silicagel beim Nachweis von Sauerstoff in Stickstoff durch die Nachleuchtreaktion (Kautsky).

Nr.	P_{O_2} mm	Nachleuchtdauer in Sek.	Nachleuchtintensität
1	1×10^{-5}	8	sehr stark
2	1×10^{-5}	7	"
3	1×10^{-5}	7	"
4	1×10^{-5}	7	"
5	1.2×10^{-4}	4	schwach
6	4×10^{-5}	6	stark
7	2×10^{-5}	7	sehr stark
8	6×10^{-4}	$3\frac{1}{2}$	sehr schwach
9	4×10^{-5}	$5\frac{1}{2}$	mittelstark
10	2×10^{-5}	7	stark
11	2×10^{-5}	7	"
12	1×10^{-5}	7	sehr stark
13	7×10^{-5}	5	mittelstark
14	4×10^{-5}	$5\frac{1}{2}$	"
15	2×10^{-5}	7	sehr stark

⁸⁾ Angew. Chem. **52**, 637 [1939].

⁹⁾ H. Kautsky u. H. Hirsch, Ztschr. anorgan. allgen. Chem. **222**, 126 [1935].

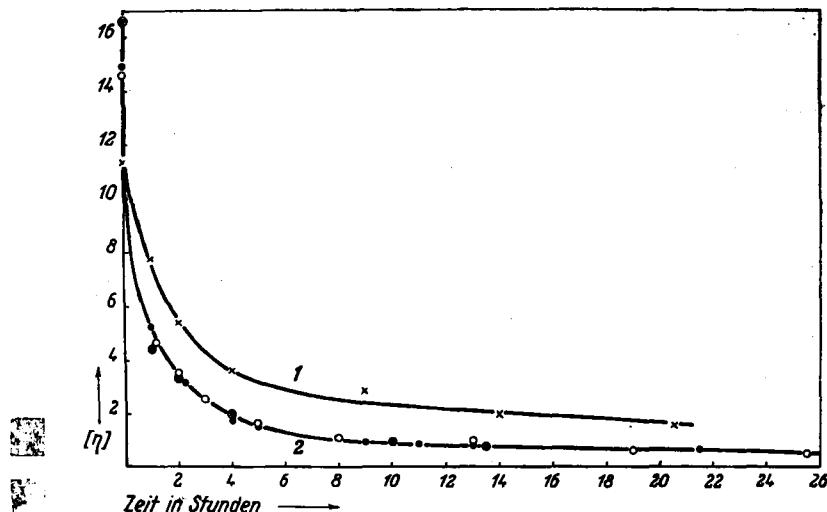
Gemäß Abbild. 1 wurde der Stickstoff nach Durchgang durch den Kontakt-ofen A durch Kühlung in B mit Kohlensäure-Aceton und in C durch Chlor-calcium getrocknet. Das als Lösungsmittel verwendete Dioxan wurde nach der Reinigung nochmals mit Quecksilber geschüttelt, um jede Spur Peroxyd sicher auszuschließen, und in das Vorratsgefäß D gebracht. Nach Einführung der pulverigen Methylcellulose in E wurde mit der Entlüftung begonnen. Bis zum Hahn H_1 und H_2 stand die Apparatur dauernd unter Stickstoff, dessen Gehalt an Sauerstoff an der Zapfstelle bei Hahn H_1 durch den Trypaflavin-Test (vergl. unten) fortlaufend kontrolliert wurde. Zur Entlüftung des übrigen Teiles der Apparatur und insbesondere der Methylcellulose in E wurde abwechselnd evakuierter (bis 4×10^{-3} mm) und mit Stickstoff gespült, bis das an



Abbild. 1. Versuchsanordnung für die Belichtung von Methylcellulose bei Luftausschluß.

der Zapfstelle H_4 entnommene Gas denselben Sauerstoffpartialdruck anzeigen wie bei H_1 . Vor dem Evakuieren wurde das Dioxan in D gefroren (-80°), nach jedesmaligem Evakuieren das Dioxan vorsichtig aufgetaut, wobei sich die konische Form des Gefäßes D besonders bewährt hat. Bei Verwendung eines Kugelgefäßes trat leicht Zertrümmerung infolge Ausdehnung des festen Dioxans bei der Erwärmung ein. Nach der Entlüftung wurde das Dioxan von D nach E im Stickstoffstrom (norm. Druck) destilliert und die nach dem Anquellen der Methylcellulose durch Erwärmen erhaltene Lösung über das Filter F in das Bestrahlungsgefäß G aus Quarz (Modell UVM 2 B der Quarzlampengesellschaft Hanau) gedrückt. Die Konzentration der Lösungen betrug etwa 0.1–0.16%. Höher konzentrierte Lösungen ließen sich bei dieser Arbeitsweise, bei der der Lösevorgang durch Umrühren nicht unterstützt werden konnte, infolge der langsamem Auflösegeschwindigkeit der Methylcellulose in Dioxan schlecht herstellen. Die Belichtung erfolgte durch eine Quecksilberlampe (Modell S 700 der Quarzlampengesellschaft Hanau). In Abhängigkeit von der Zeit wurden aus dem Bestrahlungsgefäß bei verschlossenen Hähnen H_4 und H_6 durch Überdrücken bzw. Absaugen durch H_5 Proben von 5–10 ccm entnommen, die sofort in einem Capillarviscosimeter gemessen wurden.

Bestimmung des Sauerstoffgehaltes: Zur Herstellung der Testsubstanz wurde Silicagel B der I. G. Farbenindustrie Werk Wolfen verwendet, auf das nach der Vorschrift von H. Kautsky Trypaflavin aufgezogen wurde. Es ist wichtig, daß bei der Trocknung im guten Vakuum möglichst kurzzeitig erhitzt wird, da nur in dieser Weise Präparate mit langer Nachleuchtdauer und hoher Sauerstoffempfindlichkeit erhalten werden. Da die Nachleuchtdauer des Trypaflavin-Silicagel-Körpers durch Gegenwart von Dämpfen organischer Flüssigkeiten stark beeinträchtigt wird, mußten aus dem Gas vor Durchführung des Testes die Dioxandämpfe möglichst vollständig entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde das aus dem Ansatzstück bei H_4 austretende Gas vor Eintreten in das Trypaflavin-Silicagel-Gefäß



Abbild. 2. Zeitliche Änderungen der Viscosität $[\eta]$ bei der Belichtung von Methylcellulose in Dioxan.

Kurve 1: Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff $\times \times \times$
Kurve 2: Bei Gegenwart von Luftsauerstoff (verschiedener Peroxydgehalt ○○○, ●●●, ■■■).

durch eine intensiv wirkende, mit flüssiger Luft gekühlte Doppelspirale geführt. Wie aus Tafel 1 hervorgeht, erwies sich die Empfindlichkeit des verwendeten Trypaflavin-Silicagel-Körpers für den Sauerstoffnachweis um eine Größenordnung empfindlicher, als von H. Kautsky angegeben worden ist. Die Versuche zur Bestimmung der Empfindlichkeit wurden dabei in der Weise durchgeführt, daß der in einer auf beiden Seiten durch Schiffsche Hähne verschließbaren Glasente befindliche Testkörper durch Evakuieren entlüftet und 2 Sek. mit einer 40 Watt-Lampe angestrahlt wurde. Versuche Nr. 1—4 sind eine 4-malige Wiederholung der Beleuchtung, ohne daß das Präparat zwischendurch belüftet worden ist. Bei den Versuchen Nr. 5, 8 und 13 ist jedesmal neu belüftet und evakuiert worden. Wie aus dem Vergleich der Versuche Nr. 7, 12 und 15 hervorgeht, ist die Dauer des Nachleuchtens gut reproduzierbar. Die Nachleuchtdauer wurde von mehreren Beobachtern unabhängig visuell bestimmt. Die untere Grenze der Beeinflußbarkeit des Nachleuchtens durch Gegenwart von Sauerstoff liegt bei etwa 3×10^{-5} mm O_2 .

Versuchsergebnisse: Unter den im vorangehenden beschriebenen Versuchsbedingungen wurde die Lichtreaktion zum Vergleich sowohl bei völligem Ausschluß von Luftsauerstoff in Gegenwart bekannter Mengen Peroxyd im Dioxan als auch in Gegenwart von bekannten Mengen Luftsauerstoff in der Gasphase bei Abwesenheit von Peroxyd in der Lösung durchgeführt. Kurve 1 der Abbild. 2 stellt den Viscositätsabfall bei Abwesenheit von Luftsauerstoff und Abwesenheit von Peroxyd im Dioxan dar, wobei gemäß der Empfindlichkeit des Trypaflavin-Testes der Luftsauerstoff mindestens bis zu einem Gehalt von 3×10^{-5} mm Sauerstoffpartialdruck und der Peroxydsauerstoff entsprechend der Empfindlichkeit des Quecksilber-Testes für das Peroxyd mindestens bis zu einem Gehalt von 0.5 mg O₂/l als ausgeschlossen gelten kann.

Steigerung des Peroxydgehaltes hat keinen Einfluß auf den Viscositätsabfall. Um hier einen möglichst sicheren Schluß ziehen zu können, wurde der Viscositätsabfall bei Gegenwart von 1 mg Peroxydsauerstoff/l im Dioxan bestimmt und die aus dem Viscositätsabfall sich ergebende Zahl der gespaltenen Bindungen mit der bei Abwesenheit von Peroxyd ermittelten verglichen. Aus Tafel 2 geht hervor, daß eine Erhöhung des Peroxydsauerstoffs über die

Tafel 2.

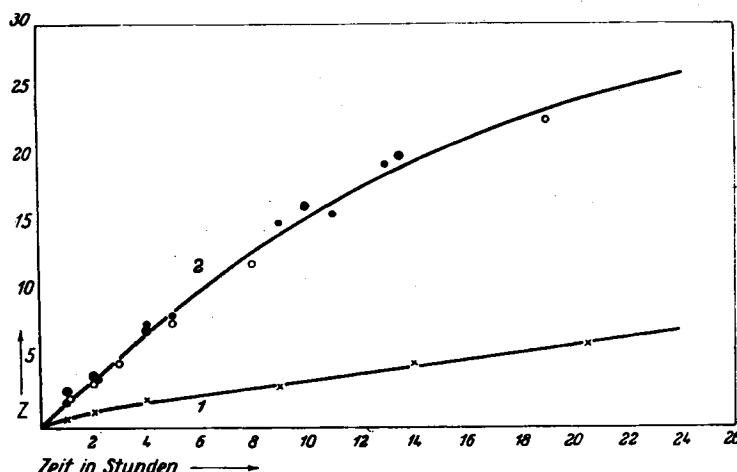
Vergleich der gespaltenen Bindungen in Ab- und Anwesenheit von Peroxyd in Dioxan bei Bestrahlung von Methylcellulose in Dioxan unter Luftausschluß.

Bestrahlungszeit in Stdn.	Zahl der gespaltenen Bindungen in der Ausgangscellulose	
	bei <0.5 mg Peroxyd/l Sauerstoff	bei 1 mg Peroxyd/l Sauerstoff
2	0.35	0.35
4	0.75	0.79
6	1.25	1.25
8	1.65	1.67
10	1.98	2.10

Empfindlichkeitsgrenze für den Peroxyd-Test hinaus keinen Einfluß auf die Lichtreaktion ausübt. Es kann daher gefolgert werden, daß der Viscositätsabfall auch bei nicht mehr nachweisbarem Peroxydgehalt ausschließlich auf den Lichteinfluß zurückzuführen ist.

In Kurve 2 der Abbild. 2 ist der Viscositätsabfall bei Belichtungsversuchen, die unter freiem Zutritt von Luftsauerstoff durchgeführt wurden, wiedergegeben. Aus Vergleich mit Kurve 1 geht hervor, daß im Gegensatz zum Peroxydsauerstoff die Gegenwart von Luftsauerstoff einen merklichen Einfluß auf den Viscositätsabfall im Sinne einer Begünstigung des Abbaues ausübt. Es wurde daher geprüft, ob ein Restsauerstoffgehalt in dem verwendeten Reinstickstoff, der unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Trypaflavin-Testes liegt, den Viscositätsabfall bei der Belichtung bedingen könnte. Die Rechnung ergibt, daß bei einem Viscositätsabfall von $[\eta] = 11.30$ auf $[\eta] = 1.30$, welcher 7.7 gesprengten Kettenbindungen entspricht, bei einem Verbrauch von einem Sauerstoffmolekül je Sauerstoffbrücke 3.3×10^{19} Mol. Sauerstoff zugegen sein müßten, während in dem Gasraum oberhalb der Lösung im Bestrahlungsgefäß bei Anwesenheit des verwendeten

Stickstoffs entsprechend dem Trypaflavin-Test höchstens 10^{14} Mol. Sauerstoff vorhanden sein können. Selbst wenn man annimmt, daß in der Dioxanlösung eine Sauerstoffmenge von gleicher Größenordnung gelöst ist, reichen die verfügbaren O_2 -Moleküle auch nicht annähernd aus, um auch nur eine Sauerstoffbindung der Kette der verwendeten Methylcellulose zu sprengen. Erst bei einem Partialdruck oberhalb 1 mm Sauerstoff (d. i. 4×10^{19} Mol.) ist eine merkliche Beeinflussung der Viscosität zu erwarten. Aus diesen Versuchen geht mit großer Sicherheit hervor, daß es sich bei dem Lichtabbau der Methylcellulose in Dioxan tatsächlich um eine Photolyse handelt, die allerdings durch Gegenwart von Luftsauerstoff stark beeinflußt wird (vergl. auch Abbild. 3).



Abbild. 3. Zahl der gespaltenen Bindungen Z bei der Belichtung von Methylcellulose in Abhängigkeit von der Zeit.

Kurve 1: Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff $\times \times \times$
 Kurve 2: Bei Gegenwart von Luftsauerstoff (verschiedener Peroxydgehalt $\circ \circ \circ$, $\bullet \bullet \bullet$).

Wir haben schließlich auch noch geprüft, in wieweit durch die Gegenwart von Peroxyd bei Gegenwart von Luftsauerstoff im Gasraum die Reaktion beeinflußt werden kann. Die in Tafel 3 zusammengestellten Versuchsergebnisse

Tafel 3.

Vergleich der gespaltenen Bindungen in Ab- und Anwesenheit von Peroxyd in Dioxan bei Bestrahlung von Methylcellulose in Dioxan bei Luftgegenwart.

Bestrahlungszeit in Std.	Zahl der gespaltenen Bindungen in der Ausgangscellulose	
	113 mg Peroxyd/l Sauerstoff	<0.5 mg Peroxyd/l Sauerstoff
2	3.2	3.5
4	6.8	7.3
6	9.8	10.2
8	12.2	13.0
10	15.0	16.0
14	20.0	19.4

nisse zeigen, daß auch bei Gegenwart von Luftsauerstoff ein Peroxydgehalt des Dioxans in größerem Konzentrationsbereich ohne praktischen Einfluß bleibt.

2) Einfluß der Polydispersität auf den Lichtabbau.

Bei der beschriebenen photolytischen Abbaureaktion ist der Reaktionsfortschritt durch die aus der Viscosität nach H. Staudinger berechnete Zahl der gespaltenen Bindungen ermittelt worden. Dabei gilt als Voraussetzung eine Homodispersität bzw. eine Konstanz der Polydispersität während des Abbauvorganges. Ändert sich der Polydispersitätsgrad im Laufe der Abbaureaktion, bleibt also das Verhältnis von kleineren zu größeren Molekülen nicht konstant, dann kommt den angegebenen Zahlen für die gespaltenen Bindungen keine absolute Bedeutung zu, denn der Anteil, den die längeren Moleküle der Präparate an der Viscosität nehmen, ist größer als der Anteil der kleineren Moleküle. In diesem Fall ist die Viscosität kein geeignetes Maß, um den Celluloseabbau kinetisch zu verfolgen. Hier sind ausschließlich nur die Verfahren anwendbar, die direkt auf die Zahl der Teilchen (osmotischer Druck) bzw. auf die entstandenen Spaltstellen (Endgruppen-Bestimmung) ansprechen. Im nachfolgenden wird zunächst über einen sehr einfachen experimentellen Nachweis des Polydispersitätseinflusses berichtet.

Es wurden isoviscose Lösungen verschiedenen Polydispersitätsgrades unter vergleichbaren Bedingungen bestrahlt. Die verschiedene Polydispersität wurde bei zwei Präparaten durch künstliche Mischung verschieden hoch viscoser Präparate gemäß Tafel 4 hergestellt. Ein drittes Präparat war eine Fraktion ähnlicher Viscosität ($[\eta] = 10.2$), die bei der Fraktionierung von Methylcellulose durch Umfällen aus Chloroform-Petroläther gewonnen war. Die in den Abbild. 4 und 5 wieder gegebenen Abbaukurven der drei verglichenen isoviscosen Präparate lassen einen deutlich verschiedenen Verlauf in dem Sinne erkennen, daß die anfäng-

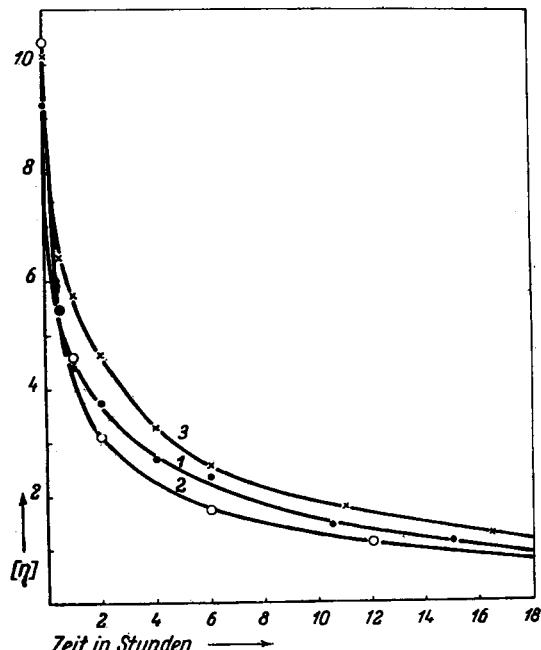


Abbildung 4. Zeitliche Änderung der Viscosität $[\eta]$ bei der Belichtung von Methylcellulose bei isoviscosen Präparaten mit verschiedener Polydispersität.
 Kurven 1 und 2: Künstliche Mischungen aus verschiedenen hochviscosen Präparaten (entspr. Nr. 1 und 2 Tafel 5).
 Kurve 3: Fraktionierte Methylcellulose (entspr. Nr. 3 Tafel 5).

Tafel 4.

Herstellung isoviscoser Präparate von Methylcellulose in Dioxan durch Mischung.

Nr.	$[\eta]_1$	g Substanz G ₁	$[\eta]_2$	g Substanz G ₂	Viscosität der Mischung	
					$[\eta]_3$	
1	15.5	0.17	2.6	0.12	ber. 10.2	gef. 9.3
2	15.5	0.19	0.47	0.10	10.3	10.4

$$\text{Mischungsregel } G_1[\eta]_1 + G_2[\eta]_2 = (G_1 + G_2)[\eta]_3.$$

Tafel 5.

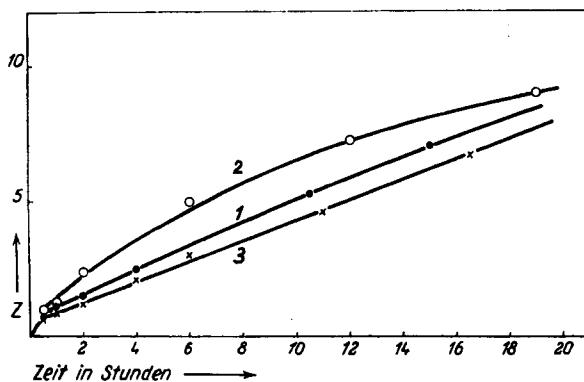
Viscosität isoviscoser Methylcellulose-Präparate in Dioxan in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.

Nr.	Präparat	Konzentration in Gew.-%	Gesamt- bestrahlungs- zeit in Stdn.	η_{ref}	$[\eta]$	Z*
1 (entspricht Nr. 1 Tafel 4)	Gemisch aus $[\eta] = 15.5$ und $[\eta] = 2.6$	0.1204	0	2.845	9.276	0
			$1\frac{1}{2}$	1.887	5.488	0.69
			1	1.672	4.405	1.11
			2	1.552	3.754	1.47
			4	1.375	2.698	2.44
			6	1.321	2.352	2.95
			$10\frac{1}{2}$	1.192	1.475	5.28
			15	1.148	1.156	7.03
2 (entspricht Nr 2. Tafel 4)	Gemisch aus $[\eta] = 15.5$ und $[\eta] = 0.47$	0.1175	0	3.125	10.42	0
			$1\frac{1}{2}$	1.859	5.488	0.90
			1	1.689	4.609	1.27
			2	1.427	3.091	2.38
			6	1.225	1.750	4.97
			12	1.141	1.130	8.24
			19	1.129	1.042	9.00
3	Methylcellulose, fraktioniert	0.1265	0	3.290	10.15	0
			$1\frac{1}{2}$	2.170	6.431	0.58
			1	2.005	5.742	0.77
			2	1.767	4.667	1.17
			4	1.499	3.282	2.09
			6	1.371	2.542	3.00
			11	1.253	1.809	4.62
			$16\frac{1}{2}$	1.178	1.309	6.76

$$*) Z = \frac{[\eta]_0}{[\eta]_t} - 1; [\eta]_0 \text{ Viscosität des Ausgangspräparates, } [\eta]_t \text{ Viscosität nach Zeit } t.$$

liche Abbaugeschwindigkeit (vergl. dazu auch die Angaben über die Zahl der gespaltenen Bindungen in Tafel 5) um so größer ist, je polydisperser das Präparat ist. Da sich der Unterschied in den Abbaugeschwindigkeiten im weiteren Verlauf ausgleicht, ist zu folgern, daß die ursprünglich verschiedenen Polydispersitätsgrade der Ausgangspräparate sich im Verlauf der Reaktion angleichen. Geht man von einem homodispersen Präparat aus, so ist bei

der Verteilung der Spaltstellen über das Kettenmolekül mit zunehmendem Abbau zunehmende Polydispersität zu erwarten, so daß der Einfluß der



Abbild. 5. Zahl der gespaltenen Bindungen Z bei der Belichtung isoviscoser Präparate mit verschiedener Polydispersität (Kurvenziffern vergl. Abbild. 4).

Polydispersität auf die durch die Viscosität bestimmte Reaktionskonstante durch ein Maximum gehen muß.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernde Diskussion.

103. Chang-Kong Chuang, Jen-Hung Chu und Yee-Sheng Kao: Synthetische Studien in der Sterin- und Sexual- hormon-Gruppe, IV. Mitteil.*): Eine Synthese von 3-[Naphthyl-(2)]- cyclopantanone-Derivaten.

[Aus d. Institut de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Schanghai, China.]
(Ringegangen am 13. März 1941.)

Die kürzlich von Bachmann, Cole und Wilds¹⁾ durchgeföhrte Total-synthese des Equilenins und die meisten anderen bisher zum gleichen Zweck ausgearbeiteten Verfahren²⁾, einschließlich des in den früheren Mitteilungen dieser Reihe^{*)} beschriebenen, erfordern als Ausgangsmaterial γ -[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-buttersäure oder dessen α -Methyl-Derivat, welche nur auf mühevollm Wege über mehrere Reaktionsstufen erhalten werden konnten. Da β -[6-Methoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (II, R=H) jetzt leicht zu-

*) I. Mitteil.: C.-K. Chuang, Y.-L. Tien u. Y.-T. Huang, B. **70**, 858 [1937]; II. Mitteil.: C.-K. Chuang, Y.-T. Huang u. C.-M. Ma, B. **72**, 713 [1939]; III. Mitteil.: C.-K. Chuang, C.-M. Ma, Y.-L. Tien u. Y.-T. Huang, B. **72**, 949 [1939].

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 824 [1940].

²⁾ Haberland, B. **72**, 1215 [1939]; Robinson u. Thompson, Journ. chem. Soc. London **1939**, 1739; Burnop, Elliott u. Linstead, ebenda **1940**, 727.