

247. Die Herstellung höchstxanthogenierter Cellulosexanthogenate.

II. Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Zellulosexanthogenate
von Ernst Geiger und B. J. Weiss.

(12. X. 53)

Die Herstellung höchstxanthogenierter Cellulosexanthogenate beschäftigt die Cellulosechemiker seit langer Zeit, es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, mittels der in der Technik angewandten Xanthogenierungsmethoden eine mit Schwefelkohlenstoff vollständig veresterte Cellulose herzustellen. Vor beinahe 25 Jahren hat *Faust*²⁾ durch Einwirkung eines Überschusses an Schwefelkohlenstoff 1,8 Xanthogenatgruppen in die Cellulosemolekel eingeführt. Dem einen von uns³⁾ ist es gelungen, 1,66 Xanthogenatgruppen einzuführen. *Fink, Stahn & Matthes*⁴⁾, die den Begriff der γ -Zahl geprägt haben (Anzahl Mol Schwefelkohlenstoff, die von 100 $C_6H_{10}O_5$ -Einheiten als Dithiocarbonat gebunden werden), konnten die beiden erwähnten Befunde bestätigen und erhielten Viscosene vom γ -Wert 171. Vor einigen Jahren hat dann *Reichardt*⁵⁾ die Perxanthogenierung erneut eingehend untersucht und γ -Werte bis 210 erreicht.

*Lieser & Leckzyck*⁶⁾ schlugen einen grundsätzlich anderen Weg ein. Sie benutzten die Löslichkeit der Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd, um die gänzlich gelöste Cellulose einer Xanthogenierung zu unterwerfen, und erhielten fast vollständig mit Schwefelkohlenstoff veresterte Cellulose vom γ -Wert 280–290.

Über den höchstmöglichen Xanthogenierungsgrad, der im Faserverband erreicht werden kann, wurden verschiedene Ansichten geäussert. *Schramek & Zehmisch*⁷⁾ haben Alkalicellulose mit steigenden Mengen Schwefelkohlenstoff, bis 200 % auf Cellulose berechnet, sulfidiert, wobei das eine Mal nach der Sulfidierung im Faserverband der überschüssige Schwefelkohlenstoff vor dem Lösen abgesaugt und das andere Mal die Auflösung der xanthogenierten Alkalicellulose ohne Absaugen durchgeführt wurde. Im letzteren Fall wurde also der überschüssige Schwefelkohlenstoff mitgelöst. Mit Absaugen wurde ein maximaler Xanthogenierungsgrad von etwa 100, ohne Absaugen ein

¹⁾ I. Mitt., *Helv.* **13**, 281 (1930).

²⁾ *O. Faust*, *B.* **62**, 2567 (1929).

³⁾ *E. Geiger*, *Helv.* **13**, 284, 292 (1930).

⁴⁾ *H. Fink, R. Stahn & A. Matthes*, *Angew. Ch.* **47**, 603 (1934).

⁵⁾ *H. Reichardt*, *Diss. T. H.*, Hannover 1947.

⁶⁾ *Th. Lieser & E. Leckzyck*, *A.* **552**, 56 (1936).

⁷⁾ *W. Schramek & E. Zehmisch*, *Koll. Beih.* **48**, 93 (1938).

solcher von etwa 130 erhalten. *Bredée*¹⁾ findet ebenfalls bei der heterogenen Xanthogenierung γ -Zahlen bis 100, zweifelt aber an der Existenz der höheren Xanthogenierungsstufen, da er dahingehende Versuche nicht reproduzieren konnte. *Jung*²⁾ stellte fest, dass der höchst-erreichbare Xanthogenierungsgrad im Faserverband 130 betrage. *Reichardt* (l. c.) löste die mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff xanthogenierte Alkalicellulose, ohne Absaugen des Schwefelkohlenstoffes in Natronlauge auf und erhielt ein Xanthogenat von der γ -Zahl 140. *Lauer & Pauer*³⁾ glauben jedoch, dass die Xanthogenierung in heterogener Phase höchstens bis zu einer γ -Zahl von 75–80 fortschreitet, und dass nur die Gegenwart «überschüssiger flüssiger Phase» höhere Xanthogenierungsgrade erhalten lässt. *Hess, Kiessig & Koblitz*⁴⁾ haben neuerdings eine Untersuchung über die heterogene Xanthogenierung angestellt und erreichen einen Xanthogenierungsgrad von 94 γ .

Wie *Göttig*⁵⁾ und *Grün* und Mitarbeiter⁶⁾ gezeigt haben, besitzen mehrwertige Alkohole die Fähigkeit, sich mit Metallhydroxyden zu Komplexverbindungen zu verbinden; sie bilden keine Alkoholate, sondern Additionsverbindungen. Anderseits hatten *Berl & Bitter*⁷⁾ und *Lieser & Nagel*⁸⁾ Schwierigkeiten bei der Herstellung der Xanthogenate mehrwertiger Alkohole. Bei manchen gelang die Xanthogenierung überhaupt nicht, bei anderen nur in einem geringen Ausmass. Infolgedessen muss bei der Alkalicellulose, die sich rasch – und wie diese Arbeit zeigt – quantitativ xanthogenieren lässt, ein richtiges Alkoholat und keine Additionsverbindungen vorliegen.

Nach den Untersuchungen von *Neale*⁹⁾ und von *Hess, Trogus & Schwarzkopf*¹⁰⁾ liegen in den technischen Alkalicellulosen Verbindungen vor, die pro $C_6H_{10}O_5$ 1 NaOH gebunden enthalten. Je nach dem Cellulose- und Alkaligehalt enthalten die Alkalicellulosen ausser dem gebundenen Wasser noch variable Mengen an freiem Wasser. *Jung* xanthogenierte eine Alkalicellulose mit 20% Cellulose und 18% Natronlauge. Diese Substanz enthielt mehr freies Wasser als die Alkalicellulose normaler Zusammensetzung (30% Cellulose; 15% Natronlauge). *Jung* erhielt Faserxanthogenate bis 130 γ ; wir müssen deshalb annehmen, dass dieses nicht gebundene Wasser beim Xanthogenieren die Bildung neuer Alkoholatgruppen ermöglichte.

¹⁾ *H. L. Bredée*, Koll. Z. **94**, 81 (1941).

²⁾ *K. Ph. Jung*, Koll. Z. **108**, 120 (1944).

³⁾ *K. Lauer & O. Pauer*, Koll. Z. **119**, 151 (1950).

⁴⁾ *K. Hess, H. Kiessig & W. Koblitz*, Z. El. Ch. **55**, 697 (1951).

⁵⁾ *Chr. Göttig*, B. **20**, 1907 (1887).

⁶⁾ *A. Grün & F. Bockisch*, B. **41**, 3465 (1908); *A. Grün & J. Husmann*, B. **43**, 1291 (1910); *A. Grün*, M. **37**, 205 (1916).

⁷⁾ *E. Berl & J. Bitter*, Cellulosechemie **7**, 137 (1926).

⁸⁾ *Th. Lieser & W. Nagel*, A. **495**, 235 (1932).

⁹⁾ *S. M. Neale*, J. Text. Inst. **20**, T 373 (1929); **21**, 225 (1930).

¹⁰⁾ *K. Hess, C. Trogus & O. Schwarzkopf*, Z. Physik. Ch. **A 162**, 187 (1932).

Mit Alkalicellulosen der Zusammensetzung 30% Cellulose, 15% Natronlauge erhielten wir, nach Xanthogenieren im Faserverband und Absaugen und Auswaschen des nicht umgesetzten Schwefelkohlenstoffes, γ -Werte von rund 100. Diese decken sich somit mit den Werten, die die erwähnten Autoren erhalten haben.

Diejenigen Forscher (*Schramek & Zehmisch, Reichardt*, l. c.), welche Xanthogenierungsgrade bis 140 γ erhielten, haben bei der Auflösung des Xanthogenates den überschüssigen Schwefelkohlenstoff im Sinne der Gleichungen (1) und (2) umgesetzt. Unsere entsprechenden Versuche sind in der Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1.

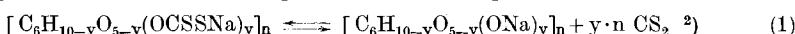
Nachxanthogenieren beim Auflösen des Faserxanthogenats mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff.

Xanthogenieren von Alkalicellulose (30% Cellulose, 15% Natronlauge) während 3 Std. in Glasbaratte bei 23—26° mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, anschliessend Lösen in Natronlauge.

Angew. Überschuss an CS_2 in Proz.	Zusammensetzung der Viscose		Xanthogenierungsgrad	
	Proz. Cellulose	Proz. Natronlauge	sofort nach dem Lösen	nach 12 Std.
200	5	5	—	ca. 120
200	5	10	105	ca. 170
200	5	20	105	ca. 160
200	5	25	—	ca. 145

Das Maximum des Xanthogenierungsgrades wird bei Stehenlassen der Viscose bei 0° nach etwa 12 Std. erreicht.

Vor nahezu 25 Jahren erwähnte der eine von uns¹⁾, dass bei der Bildung von Cellulosexanthogenat ein Gleichgewicht herrscht.



Der sich bildende freie Schwefelkohlenstoff tritt einerseits mit der vorhandenen Natronlauge in Reaktion unter Bildung von Natriumtrithiocarbonat



und anderseits mit dem Cellulosexanthogenat unter ständiger Rückbildung von Xanthogenatgruppen. Da immer ein Teil des Schwefelkohlenstoffes über die Reaktion (2) aus dem Gleichgewicht (1) ausscheidet, findet ein langsamer Abbau von Xanthogenatgruppen statt. Ausserdem tritt bei zunehmender Alkalikonzentration, wie *Klauditz*³⁾ zeigen konnte, ein Abbau von Xanthogenatgruppen durch

¹⁾ I. Mitt., *Helv.* **13**, 281 (1930).

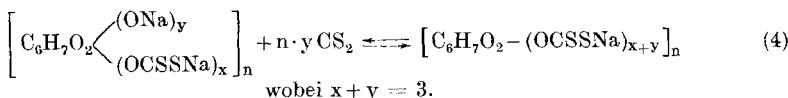
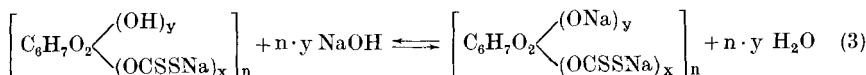
²⁾ n = Polymerisationsgrad der Cellulose; y = Anzahl der pro Glucoserest eingebrachten Xanthogenat- oder Alkoholatgruppen.

³⁾ *W. Klauditz*, Papierfabrikant **37**, 251 (1939).

Verseifen ein. Setzt man nun dem Xanthogenat in Lösung zusätzlichen Schwefelkohlenstoff zu, so reagiert dieser gleich wie jener bei der Zersetzung entstehende, freie Schwefelkohlenstoff.

Bei der Xanthogenierung im Faserverband kommt der Umsatz mit Schwefelkohlenstoff zum Stillstand, sobald alle Alkoholatgruppen der Alkalicellulose umgesetzt sind. Von einem bestimmten stöchiometrischen Gesetz bei der Xanthogenierung in Lösung kann man ebensowenig sprechen, wie von einer stöchiometrischen Reaktionsweise bei der Xanthogenierung im Faserverband (*Hess, Kiessig & Koblitz, 1. c.*).

Zu höher- und höchstxanthogenierten Xanthogenaten kann man nur durch eine zusätzliche Xanthogenierung in Lösung gelangen. Voraussetzung für die Weiterxanthogenierung ist die Bildung neuer Alkoholatgruppen. Im Gegensatz zum Verhalten im Faserverband hat sich gezeigt, dass in Lösung alle OH-Gruppen der Cellulose der Alkoholatbildung zugänglich sind.



Wird die Natronlaugekonzentration in der Lösung stark erhöht, so verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (3) nach rechts, die Alkoholatbildung nimmt zu, es wird bei gleicher Schwefelkohlenstoffkonzentration ein höherer Xanthogenierungsgrad erreicht.

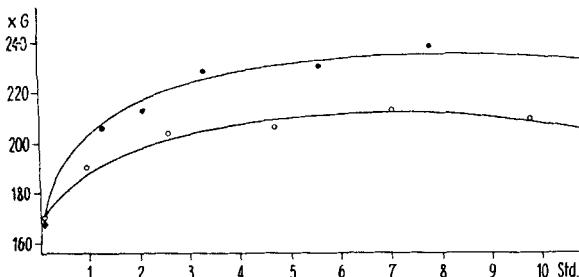


Fig. 1.
Nachxanthogenierung in Lösung
 ● 200/200% CS_2 ¹⁾ 2,9% Cell.-23,6% NaOH
 ○ 200/200% CS_2 3,0% Cell.-11,0% NaOH

Damit das Gleichgewicht in der Reaktion (4) nach rechts, zu höheren und höchsten Xanthogenierungsgraden verschoben wird, muss

¹⁾ 200/200% bedeutet 200% CS_2 Überschuss bei der heterogenen Xanthogenierung und 200% CS_2 Überschuss bei der Xanthogenierung in Lösung.

die Schwefelkohlenstoffkonzentration in der Lösung stark erhöht werden. Versuche haben gezeigt, dass die von Reichardt (l. c.) angewandten Mengen Schwefelkohlenstoff (200 % Schwefelkohlenstoff auf Cellulose berechnet) nicht genügen, um zu Trixanthogenaten zu gelangen¹⁾ (vgl. Fig. 2).

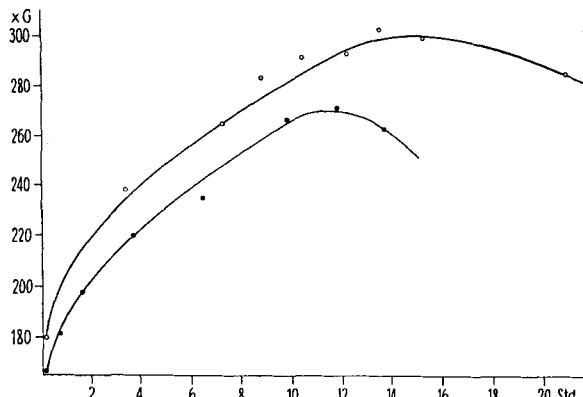


Fig. 2.

Nachxanthogenierung in Lösung

- 500/500% CS₂ 2,3% Cell.-21,0% NaOH
- 500/200% CS₂ 2,6% Cell.-22,6% NaOH

Tabelle 2.

Verlauf der Xanthogenierung bei einer Viscose (Fig. 3).

Ausgangsviscose: 4,3% Cellulose, 10% Natronlauge, XG = 174.

Viscose der Hochxanthogenierung: 2,3% Cellulose, 20,8% Natronlauge.

Zeit in Min.	Jodtitration cm ³ 0,1-n. Jod	Einwaage g Viscose	XG oder γ -Zahl
	A B		
195'	5,51 8,41	8,5693	238
420'	8,54 11,67	8,1806	270
500'	10,63 14,18	8,7986	284
610'	12,08 15,64	8,6257	291
720'	14,47 18,34	9,2918	293
800'	11,43 14,39	6,8720	303
900'	13,15 —	3,0942	300
1240'	15,64 18,82	7,8315	286
1340'	16,22 19,40	8,0771	277
1420'	15,94 18,96	7,9118	269

¹⁾ Reichardt (l. c.) hat die Viscose mit Schwefelkohlenstoff stehen gelassen. Für die rasche Einstellung des Gleichgewichtes Schwefelkohlenstoff flüssig zu Schwefelkohlenstoff gelöst ist starkes Rühren erforderlich.

Die Xanthogenatbildung wie die Trithiocarbonatbildung nehmen mit steigender Temperatur zu. Mit zunehmender Temperatur wird der in Trithiocarbonat umgesetzte prozentuale Anteil Schwefelkohlenstoff grösser. Bei 0° kann derselbe Xanthogenierungsgrad erreicht werden, wenn man die Reaktionsdauer entsprechend erhöht.

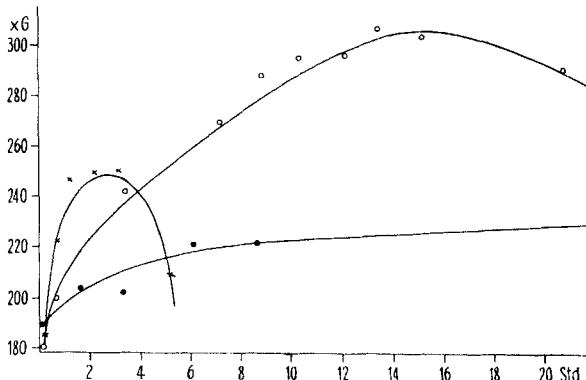


Fig. 3.

Nachxanthogenierung in Lösung

● 0° C ○ 20° C × 40° C
 $500/500\% \text{CS}_2$ 2,3% Cell.-21,0% NaOH

Durch die Bildung von Natriumtrithiocarbonat und von Natriumcarbonat nach Gleichung (2) und durch die Verseifung der Xanthogenatgruppen nach *Klauditz* (l. c.) wird Natronlauge verbraucht. Die Natriumhydroxyd-Konzentration in der Viscose geht deshalb zurück. Da diese für die Höhe des erreichbaren Xanthogenierungsgrades massgebend ist, geht die γ -Zahl mit sinkendem Natronlaugegehalt zurück. Wird nun der Natronlaugegehalt durch Zusatz von aussen erhöht, so wird wieder der maximale Xanthogenierungsgrad erhalten (Fig. 4).

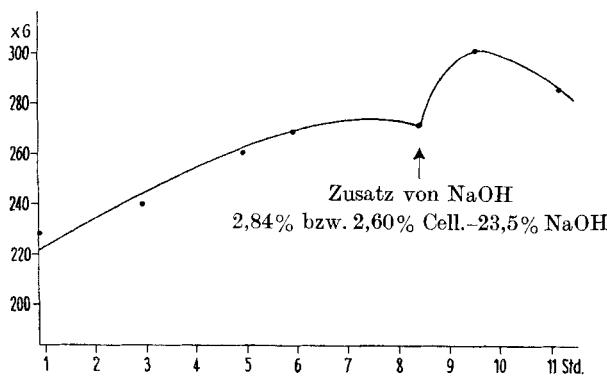


Fig. 4.

Nachxanthogenierung in Lösung

Experimenteller Teil.

Herstellung der Ausgangsviscosen für die Xanthogenierung. 100 g ge reife Alkalicellulose wurden in einer braunen Pulverflasche mit Thermometer und Einlaufrohr auf 14 mm Hg evakuiert und mit einer bestimmten Menge Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Xanthogenierungsdauer betrug 160 Min., die Temperatur 23–26°. Die Flasche wurde auf einer Rotiermaschine umgewälzt. Das Xanthogenat und der überschüssige Schwefelkohlenstoff wurden darauf in bestimmter Menge Natronlauge bestimmter Konzentration bei 18° aufgelöst, damit die gewünschten Cellulose- und Alkalikonzentrationen eingehalten wurden. Die Lösezeit des Xanthogenates betrug 30 Min. Die entstandene Viscose wurde unter Eiskühlung über Nacht stehengelassen und am nächsten Morgen weiter in Lösung xanthogeniert. Es wurden folgende Analysen ausgeführt: Cellulosebestimmung, Gesamtalkalibestimmung, Bestimmung des Xanthogenierungsgrades (γ -Zahl) durch Jodtitration oder mittels der Ionen austauschermethode.

Xanthogenierung in Lösung. 200 g Viscose wurden in einem mit Thermometer und Einlaufrohr sowie Quecksilberverschluss versehenen Dreihalskolben mit der berechneten Menge Natronlauge und einem bestimmten Überschuss Schwefelkohlenstoff versetzt und mittels eines wirksamen Rührers (450 T/Min.) zur Reaktion gebracht. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten bzw. mit Eis-Kochsalzmischung eingehalten.

Analysenmethoden. In Übereinstimmung mit *Jung* (l. c.) und *Samuelson & Gärtner*¹⁾ stellten wir fest, dass die Bestimmung der γ -Zahl nach *Fink, Stahn & Matthes* zu niedrige Werte, insbesondere bei hohen Xanthogenierungsgraden, liefert. Wir verwendeten deshalb die Jodtitration nach *Geiger*²⁾. Wir fanden, dass die gegenüber dieser Methode erhobenen Einwände nicht stichhaltig sind³⁾. Übrigens haben *Klauditz* (l. c.) und *Jung* (l. c.) die Jodtitration mit gutem Erfolg verwendet. Zur Kontrolle der Jodtitration wurde der erreichte Xanthogenierungsgrad durch die Ionen austauschermethode geprüft. Wir haben die von *Samuelson & Gärtner* vorgeschlagene Methode abgeändert und vereinfacht.

1. Bestimmung des Xanthogenierungsgrades mittels Jodtitration. Ca. 10 g Viscose werden genau eingewogen und mit destilliertem eisgekühltem Wasser (1–2°) auf 250 cm³ aufgefüllt. 25 cm³ dieser verdünnten Lösung werden in einem 250-cm³-Messkolben (A) mit 50 cm³ Eiswasser verdünnt und mit 50 cm³ 1-n. Salzsäure mit einer Pipette versetzt, wobei die Pipette in die Lösung eintaucht. Der Kolben wird darauf sofort verschlossen und 5 Min. stehengelassen.

In einem anderen 250-cm³-Messkolben (B), der bereits 100 cm³ 0,5-n. Essigsäure und eine bestimmte Menge 0,1-n. Jodlösung enthält, werden sofort darauf 25 cm³ verdünnte Viscoselösung eingetragen (die Pipette taucht in die Lösung ein), der Kolben wird dann sofort verschlossen und der Inhalt genau 2 Min. gut durchgeschüttelt. Das überschüssige Jod wird sogleich mit 0,1-n. Thiosulfatlösung und Stärke zurücktitriert. Diese Titration soll mit dem Schütteln nicht mehr als 5 Min. dauern. Verbrauch: B cm³ 0,1-n. Jodlösung.

Darauf wird der Messkolben (A) vorsichtig geöffnet und rasch mit überschüssiger 0,1-n. Jodlösung versetzt, wobei der Hals des Kolbens von der Lösung berieselt werden muss. Der Kolben wird sofort verschlossen und der Inhalt ebenfalls während genau 2 Min. gut durchgeschüttelt. Das überschüssige Jod wird sogleich mit 0,1-n. Thiosulfatlösung und Stärke zurücktitriert. Verbrauch: A cm³ 0,1-n. Jodlösung. — Dauer der Bestimmung: 18 Min.

$$\text{Berechnung: } XG = \frac{(B - A) \cdot 162}{\text{eingewogene Cellulose in g}}$$

¹⁾ *O. Samuelson & F. Gärtner*, Acta Chim. Scand. **5**, 596 (1951).

²⁾ *E. Geiger*, Helv. **13**, 299 (1930).

³⁾ *Z. B. Fink, Stahn & Matthes*, l. c.; *J. d'Ans & A. Jäger*, Cellulosechemie **16**, 22 (1935).

2. Bestimmung des Xanthogenierungsgrades nach der Ionenaustauscher-Methode.

a) Vorbereiten des Ionenaustauschers. In einem ca. 50 cm langen Glasrohr (10 mm lichte Weite) wird eine 20 cm hohe Säule von vorher in Wasser gequollenem Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 eingefüllt. Der Austauscher wird zunächst in die Hydroxylform übergeführt, indem man 1 l 1,5-n. Natronlauge hindurchfliessen lässt und nachher mit Wasser wäscht, bis der Ablauf Phenolphthalein nicht mehr rötet. Darauf werden ca. 3 g Viscose mit Wasser verdünnt (1:50) und durch die Kolonne fliessen gelassen. Der Ionenaustauscher wird aus der Säule herausgenommen und in einem Becherglas mit 4-n. Salzsäure behandelt, mit Wasser in der Säule gewaschen und mit Natronlauge wieder in die Hydroxylform übergeführt und neutral gewaschen. Vor der Verwendung muss der Ionenaustauscher nochmals neutral gewaschen werden.

b) Bestimmung des Xanthogenierungsgrades. 1–2 g Viscose werden 1:100 mit eiskühltem Wasser verdünnt und mit 15 cm³/Min. Durchlaufgeschwindigkeit durch die Anionenaustauschersäule fliessen gelassen. Darauf wird der Austauscher bei gleicher Durchlaufgeschwindigkeit mit 70 cm³ Eiswasser gewaschen. Die Lösung, die während des Durchlaufes mit Eis gekühlt wurde, wird in einen Erlenmeyer verbracht, welcher 100 cm³ kalte 0,5-n. Essigsäure und 0,1-n. Jodlösung im Überschuss enthält, und genau 3 Min. stehengelassen. Sofort darauf wird der Jodüberschuss mit 0,1-n. Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$$\text{Berechnung: } XG = \frac{\text{Verbrauch cm}^3 0,1\text{-n. Jod} \cdot 162}{\text{eingewogene Cellulose in g}}$$

3. Bestimmung des Xanthogenierungsgrades in festen Xanthogenaten. Die festen Xanthogenate werden zerkleinert und mit 0° kalter Methanol-Äther-Lösung (1:1) sorgfältig ausgewaschen und durchgeknetet, bis der Ablauf farblos ist. Das Xanthogenat wird mit 25-proz. Schwefelsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff durch Kochen ausgetrieben und in einer Absorptionsröhre in 10-Vol-proz. alkoholischer KOH aufgefangen. Die Lösung wird mit 1-n. Essigsäure auf Phenolphthalein neutralisiert und in eine Lösung, die 20 cm³ 1-n. Essigsäure und einen Überschuss an 0,1-n. Jodlösung enthält, gegossen. Das überschüssige Jod wird mit 0,1-n. Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$$\text{Berechnung: } XG = \frac{\text{Verbrauch cm}^3 0,1\text{-n. Jodlösung} \cdot 162}{\text{eingewogene Cellulose in g}}$$

4. Cellulosebestimmung. 2–3 g Viscose werden eingewogen, mit 20 cm³ Wasser verdünnt und mit 5-n. Schwefelsäure angesäuert. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefelwasserstoff werden durch Kochen der Lösung während 10 Min. vertrieben. Man kühlt ab, gibt 20 cm³ 1-n. Kaliumdichromat aus einer Bürette zu, versetzt dann mit 50 cm³ konz. Schwefelsäure und kocht genau 10 Min. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Dichromat mit 1-n. Eisensulfat und Ferroin als Indikator zurücktitriert. Verbrauch: C cm³ 1-n. Eisensulfatlösung.

$$\text{Berechnung: } \% \alpha\text{-Cellulose} = \frac{(20 - C) \cdot 675}{\text{eingewogene Viscose in g}}$$

5. Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes. 3–4 g Viscose werden eingewogen und in ca. 100 cm³ Wasser aufgelöst. Hierauf gibt man 25 cm³ 1-n. Schwefelsäure dazu (eventuell mehr; Lösung muss deutlich sauer auf Methylorange reagieren), kocht 10 Min. bis zur vollständigen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, kühlt ab und titriert die überschüssige Säure mit 1-n. Natronlauge auf Methylorange. Verbrauch: D cm³ 1-n. Schwefelsäure; E cm³ 1-n. Natronlauge.

$$\text{Berechnung: } \text{Gesamtalkali als NaOH in Proz.} = \frac{(D - E) \cdot 4}{\text{eingewogene Viscose in g}}$$

Wir danken Herrn H. Nobs für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung des Cellulosetrixanthogenates beschrieben.

Es wird gezeigt, dass die Xanthogenierung in Lösung auf zwei Gleichgewichtsreaktionen beruht, der Bildung von Alkoholatgruppen einerseits und dem Umsatz dieser mit Schwefelkohlenstoff anderseits. Werden die Natronlauge- und Schwefelkohlenstoffkonzentrationen gesteigert, so können – entsprechend dem Massenwirkungsgesetz – Trixanthogenate erhalten werden.

Es werden zwei Analysenmethoden zur Bestimmung der γ -Zahl bei hohen Xanthogenierungsgraden beschrieben.

Steckborn Kunstseide A.-G., Steckborn.

248. Vincamin, ein Alkaloid aus *Vinca minor L.* (Apocynaceae)

von E. Schlittler und A. Furlenmeier.

(8. VII. 53.)

Über Alkaloide der verschiedenen Vinca-Spezies ist verhältnismässig wenig bekannt. *Greshoff*¹⁾ zeigte, dass die javanische *Vinca rosea* alkaloidhaltig ist, und *Cowley & Bennet*²⁾ stellten fest, dass die getrockneten Blätter dieser Pflanze 0,53–0,85% Gesamtalkaloide enthalten, die mit Salpetersäure eine rote Farbreaktion ergeben. *Vinca herbacea* wurde von *Vintilesco & Ioanid*³⁾ untersucht; dabei wurde die Anwesenheit eines chemisch strychninähnlichen (?) Alkaloids festgestellt. Eine ausführliche Arbeit über *Vinca pubescens* stammt von *Orechoff, Gurewitch & Norkina*⁴⁾, die die Alkaloide Vinin ($C_{19}H_{26}O_4N_2$) und Pubescin ($C_{20}H_{26}O_4N_2$) neben einem dritten, weniger gut definierten Alkaloid isolierten.

Vinca minor L., das Immergrün, ist eine bei uns häufig kultivierte Schattenpflanze, die recht oft auch wild wächst. Immergrün wurde früher gelegentlich in der Volksmedizin verwendet. So berichtet z. B. *Duchesne*⁵⁾, dass Extrakte dieser Pflanze schwach purgativ und diaphoretisch wirken. *Perrot*⁶⁾ erwähnt, dass Extrakte früher gelegentlich als Antilactagogum verwendet wurden, auch weist *Perrot* darauf hin, dass 1930 in seinem Laboratorium in Immergrünextrakten Spuren eines Alkaloids nachgewiesen werden konnten⁷⁾. Da die Bear-

¹⁾ *M. Greshoff*, B. **23**, 3544 (1890).

²⁾ *R. C. Cowley & F. C. Bennett*, Chem. Abstr. **23**, 4531 (1929).

³⁾ *J. Vintilesco & N. I. Ioanid*, Chem. Abstr. **27**, 1029 (1933).

⁴⁾ *A. Orechoff, H. Gurewitch & S. Norkina*, Arch. Pharm. **272**, 70 (1934).

⁵⁾ *E. A. Duchesne*, Répertoire des Plantes Utiles, Paris 1836, p. 113.

⁶⁾ *E. Perrot*, Matières Premières du Régne Végétal, Paris 1943/44, p. 1783.

⁷⁾ Vgl. *Fr. Rutishauser*, C. r. **195**, 75 (1932).