

1958. — ³) RIED, W., H. J. SCHMIDT u. K. WESSELBORG: *Angew. Chem.* 70, 270 (1958). — ⁴) RIED, W., u. H. J. SCHMIDT: *Chem. Ber.* 90, 2553 (1957). — ⁵) TEUBER, H. J., u. G. STAIGER: *Chem. Ber.* 88, 802 (1955). — ⁶) WINKLER, W.: *Chem. Ber.* 81, 256 (1948). — ⁷) WEYGAND, F., H. WEBER u. G. EBERHARDT: *Angew. Chem.* 66, 680 (1954).

Isomerisierung und Chloraustausch des Hexachlorcyclohexans

³⁶Cl- und ¹⁴C-markiertes Hexachlorcyclohexan (HCH) wurden synthetisiert; die α - und γ -Isomeren wurden in reiner Form isoliert. Unter Verwendung dieser markierten Isomeren bzw. ³⁶Cl-markierter Salzsäure wurde die Austauschfähigkeit der Chloratome des HCH untersucht; dabei wurde folgendes beobachtet:

1. In einem homogenen Butanol-Wasser-Gemisch fand im p_{H} -Bereich 0 bis 10 und bei Temperaturen bis 90° C kein Austausch zwischen den Chloratomen des α - und γ -HCH und Chlorionen statt.

2. Bei Temperaturen bis 150° C (Bombenrohr) tauschte α -HCH im heterogenen System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser (p_{H} der wäßrigen Phase 0 bis 12) keine Chloratome gegen Chlorionen aus. Nach HORIUTI und TANABE¹) findet unter den gleichen Verhältnissen zwischen den Chloratomen des Tetrachlorkohlenstoffs und Chlorionen im p_{H} -Bereich 0 bis 14 und bei Temperaturen bis 98° C kein Austausch statt.

3. In Anwesenheit eines Überschusses von wasserfreiem Aluminiumchlorid (7 Mol/Mol HCH) fand in siedendem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 17 Std eine etwa 20%ige Isomerisierung des vorgegebenen γ -HCH zu δ -HCH statt; 0,116 ± 0,025% der aktiven Chloratome des γ -HCH befanden sich nach der Reaktion im AlCl₃ (Austauschgrad 0,039 ± 0,008%), 16,0 ± 2,1% im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff (Austauschgrad 0,023 ± 0,006%). Setzt man voraus, daß während des Vorganges der Isomerisierung ein Chloratom des γ -HCH aktiviert wird, so entfallen auf einen Isomerisierungsvorgang etwa fünf Austauschvorgänge, bei denen Chloratome zwischen HCH und CCl₄ bzw. AlCl₃ ausgetauscht werden. α -HCH zeigte unter den gleichen Bedingungen weder Isomerisierung noch Chloraustausch mit AlCl₃.

4. Die Wiederholung des Versuches mit γ -HCH und Aluminiumchlorid unter extrem wasserfreien Bedingungen (Hochvakuum) ergab, daß das unter 3. erhaltene Ergebnis unabhängig davon ist, ob AlCl₃ als Bodenkörper vorhanden ist oder nicht.

5. Bei Verwendung anderer Katalysatoren (FeCl₃, SbCl₃) wurde unter gleichen Versuchsbedingungen wie unter 3. bei α -HCH und γ -HCH keine Isomerisierung und kein Austausch beobachtet.

Die unter 1. und 2. beschriebenen Versuche lehren, daß ohne Katalysator weder eine Isomerisierung noch ein Austausch zwischen den Chloratomen des HCH und Chlorionen stattfindet; wahrscheinlich ist wegen der Ringstruktur oder aus sterischen Gründen eine S_N2-Reaktion nicht möglich.

Die unter 3. und 4. beschriebenen Versuche zeigen, daß in Anwesenheit von wasserfreiem AlCl₃ als Katalysator sowohl Isomerisierung als auch Austausch von Chloratomen zwischen HCH und CCl₄ bzw. AlCl₃ stattfinden. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

K. H. LIESER und H. ELIAS

Eingegangen am 23. Dezember 1958

¹) HORIUTI, J., u. K. TANABE: *Proc. Japan Acad.* 28, 127 (1952).

Das Molekulargewicht synthetisch gewonnenen Lignins

Von Herrn Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Heidelberg, wurden uns drei verschiedene Lignin-Präparate übergeben, deren Molekulargewicht bestimmt werden sollte. Das Präparat I ist ein biosynthetisches Produkt und heißt Zutropf-DHP. Zum Vergleich diente ein Ligninpräparat II, das durch kalte Extraktion des Fichtenholzes mit Aceton hergestellt wurde, und ein Fichten-Lignin III, das durch Feinmahlen des Holzes und anschließende Extraktion nach BJÖRKMAN gewonnen wird. Die Präparate sind in Dioxan-Wasser (9:1) löslich; beim Zutropf-DHP (I) wurde ein darin unlöslicher Anteil abgetrennt; vom Präparat III wurde aus der Lösung in Dioxan-Wasser (9:1) ein Teil durch Fällung mit Benzol in Gegenwart von Al₂O₃

entfernt, um gefärbte und polysaccharidhaltige Bestandteile zu beseitigen. Alle Präparate sind durch Behandlung mit kaltem Butanol von niedermolekularen Anteilen befreit worden.

Diese Substanzen wurden in einer Ultrazentrifuge der Phywe A. G., Göttingen, untersucht, wobei wegen der niedrigen Sedimentationsgeschwindigkeit eine Unterschichtungszelle¹) benutzt wurde. Gleichzeitige Diffusionsmessungen erlaubten die Berechnung der Molekulargewichte, da auch das partielle spezifische Volumen V_2 der Präparate in Heidelberg (Präparat II und III) und in Mainz (Präparat I) gemessen wurde. Die *partiellen spezifischen Volumina* waren:

Präparat	I	II	III
V_2 [cm ³ g ⁻¹]	0,69 ± 2%	0,69 ± 2%	0,70 ± 1%

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen ein Gemisch von Dioxan-Wasser mit 9:1 Volumenanteilen, das bei 20° C eine Dichte $\rho = 1,04$ g cm⁻³ aufweist. Mit der bereits früher beschriebenen Meßmethodik²) ergaben sich bei 20° C folgende Diffusions- und Sedimentationskonstanten (Konzentration in [g cm⁻³] · 10³):

Präparat	Diffusion	Sedimentation
I	$c = 5; D_A = 6,2 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,79 \cdot 10^{-13}$
	$c = 10; D_A = 6,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$
	$c = 10; D_A = 5,1 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,74 \cdot 10^{-13}$
II	$c = 10; D_A = 7,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,60 \cdot 10^{-13}$
	$c = 5; D_A = 7,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,40 \cdot 10^{-13}$
III	$c = 10; D_A = 9,0 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$
	$c = 5; D_A = 9,0 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$

Hiernach scheint nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Diffusions- und der Sedimentationskonstante von der Konzentration vorzuliegen. Nach der Formel

$$M = \frac{RT S_0}{D_0(1 - V_2 \rho)}$$

von SVEDBERG ergeben sich dann mit $(1 - V_2 \rho) = 0,28$ die Molekulargewichte:

Präparat	$S_0 \cdot 10^{12}$	$D_0 \cdot 10^7$	M
I	0,73	6,0	10600
II	0,60	7,8	6700
III	0,65	9,0	6300

Die Größenordnung der gefundenen Molekulargewichte ist dieselbe wie bei BJÖRKMAN und PERSON³), die für ein auf andere Weise aufgearbeitetes Fichten-Lignin aus feingemahlenem Holz in Methylcellosolve aus Sedimentation und Diffusion ein Molekulargewicht von rund 11000 fanden. Wegen weiterer Literatur über Molekulargewichtsbestimmungen von Ligninpräparaten verweisen wir auf diese Arbeit³).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte uns die apparative Ausrüstung dankenswerter Weise zur Verfügung.

Institut für physikalische Chemie der Universität, Mainz

G. MEYERHOFF

Eingegangen am 18. Dezember 1958

¹) MEYERHOFF, G.: *Makromol. Chem.* 15, 68 (1955). — ²) MEYERHOFF, G., u. G. V. SCHULZ: *Makromol. Chem.* 7, 294 (1951). — ³) BJÖRKMAN, A., u. B. PERSON: *Svensk Papperstidn.* 60, 158 (1957).

Die präparative Trennung von Huminsäuren im Schwerfeld der Ultrazentrifuge

Die Uneinheitlichkeit der Huminsäuren ist die Hauptschwierigkeit, die chemischen und physikalischen Untersuchungen zu ihrer Charakterisierung entgegensteht. So wurde schon früher von einigen Autoren¹⁻⁴) die Auftrennung der Huminsäuren nach verschiedenen Methoden, von denen hier nur die Papierelektrophorese, die Adsorptionschromatographie und die fraktionierende Fällung mit NaCl genannt seien, beschrieben. Es stellte sich aber heraus, daß die so gewonnenen Fraktionen nicht immer einen Anspruch auf Einheitlichkeit erheben können. Immerhin konnte das polydisperse System der Huminsäuren in mehrere paucidisperse Fraktionen zerlegt werden.