

**355. H. Staudinger, K. Frey<sup>1)</sup>, R. Signer, W. Starck  
und G. Widmer: Über hochpolymere Verbindungen,  
39. Mitteil. <sup>2)</sup>: Über Cellulose.**

[Aus d. Chem. Laboratorien d. E. T. Hochschule Zürich und d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 4. August 1930.)

In früherer Zeit wurde bekanntlich die Cellulose wie andere Polysaccharide für hochmolekular angesehen, und zwar nahm man an, daß zahlreiche Glucose-<sup>3)</sup> resp. Cellobiose-Moleküle<sup>4)</sup> glucosidartig zu Ketten aneinander gebunden seien. Unbekannt war die Größe des Polymerisationsgrades, also die Molekülgröße, und weiter die genaue Konstitution der Cellobiose — resp. des Cellobiose-anhydrids, welches das Grundmolekül der Kette bildet. Letzteres ist durch Haworths<sup>5)</sup> Arbeiten bekannt geworden. Dagegen fehlt auch heute die Bestimmung des Molekulargewichtes und die Kenntnis der Besetzung der Endvalenzen des Cellulose-Moleküls.

Die Bestimmung der Molekülgröße ist zur Kenntnis der Cellulose von entscheidender Bedeutung. Denn bei Hochpolymeren von bekannter Konstitution ergibt sich, daß wichtige Eigenschaften, wie die Festigkeit, die Löslichkeit, die Quellungs-fähigkeit und endlich auch die Beschaffenheit der Lösung ganz wesentlich von der Molekül-Länge, also vom Polymerisationsgrad abhängen. Das beste untersuchte Beispiel<sup>6)</sup> in dieser Hinsicht ist das Poly-styrol<sup>7)</sup>. Niedermolekulare Produkte vom Polymerisationsgrad 10—100 sind pulverig, leicht zerreibbar, lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln, ohne zu quellen, und geben niederviscose Lösungen. Diese Produkte verhalten sich wie niedermolekulare Stoffe und haben hemi-kolloiden Charakter<sup>8)</sup>. Dagegen sind hochmolekulare Poly-styrole vom Polymerisationsgrad ca. 1000 äußerst zähe, glasartige Massen, die in organischen Lösungsmitteln quellen und hochviscose Lösungen geben. Diese auffallenden kolloiden Eigenschaften der Poly-styrole<sup>9)</sup> wie auch des Kautschuks<sup>10)</sup> lassen sich in einfacher Weise damit in Zusammenhang bringen, daß in deren Lösungen Makro-moleküle vorhanden sind.

Solche Zusammenhänge zwischen der Molekülgröße und wichtigen physikalischen Eigenschaften ergeben sich auch bei Cellulose und Cellulose-Derivaten, wie in der nachfolgenden 41. Mitteilung behandelt wird.

Über die Kettenlänge des Cellulose-Moleküls wurden früher die verschiedensten Annahmen gemacht. Freudenberg<sup>11)</sup> nimmt an, daß das

<sup>1)</sup> vergl. Dissertation K. Frey, Zürich 1926.

<sup>2)</sup> 38. Mitt.: A. 480, 92 [1930].

<sup>3)</sup> vergl. R. Willstätter u. Zechmeister, B. 46, 2401 [1913]: Über die quantitative Überführung von Cellulose in Glucose; vergl. weiter die Bemerkungen von R. Willstätter und Zechmeister, B. 62, 723 [1929].

<sup>4)</sup> vergl. K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921], welcher nachwies, daß Cellulose zu mehr als 60% aus Cellobiose aufgebaut ist.

<sup>5)</sup> vergl. die zusammenfassende Arbeit von Haworth, Helv. chim. Acta 11, 534 [1928].

<sup>6)</sup> Ein weiteres Beispiel ist das Poly-vinylacetat.

<sup>7)</sup> vergl. H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, Poly-styrol, ein Modell des Kautschuks, B. 62, 241 [1929].

<sup>8)</sup> vergl. H. Staudinger, B. 59, 3019 [1926].

<sup>9)</sup> vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

<sup>10)</sup> vergl. H. Staudinger, B. 63, 921 [1930].

<sup>11)</sup> K. Freudenberg u. Braun, A. 460, 288 [1928]; vergl. weiter Freudenberg, Kuhn, Dürr, Bolz u. Steinbrunn, B. 63, 1527 [1930].

Cellulose-Molekül außerordentlich groß ist, daß es ev. Hunderte von Glucose-Resten enthält, ohne über die Molekülgröße etwas Genaueres sagen zu können.

E. Heuser<sup>12)</sup> bestimmt das Molekulargewicht von Methyl-cellulose in wäßriger Lösung aus dem Gedankengang heraus, daß dort durch das Fehlen der Hydroxylgruppen keine Assoziationen eintreten. Er findet Zusammenhänge zwischen dem Molekulargewicht, der Darstellungsart der verschiedenen polymer-homologen Methyl-cellulosen, ihrer Erweichungs-Temperatur und ihrer Hydratations-Temperatur. Er schließt daraus auf ein Molekulargewicht der Baumwoll-Cellulose von 6—8000, was einem Polymerisationsgrad von 40—50 entspricht. Aber dieser Wert ist, wie die nächsten Arbeiten zeigen, zu gering und bedarf einer Nachprüfung.

K. H. Meyer und H. Mark<sup>13)</sup> kommen auf Grund der Bestimmung der Krystallitgröße der Cellulose durch R. O. Herzog<sup>13)</sup> zur Ansicht, daß 30—50 Glucosen in einer Hauptvalenz-Kette gebunden seien. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die Hauptvalenz-Ketten die Krystallite durchziehen, so daß letztere Bündel von Ketten darstellen. Diese Arbeitshypothese wäre berechtigt, wenn an einem Beispiel, bei dem die Länge der Hauptvalenz-Ketten, d. h. der Moleküle einwandfrei bestimmt wäre, der Nachweis geführt werden könnte, daß die Krystallitgröße tatsächlich der Länge der Ketten entspricht<sup>14)</sup>. Dies ist aber bis jetzt nicht geschehen<sup>15)</sup>; deshalb ist die Mark-Meyersche Arbeitshypothese vor allem dadurch fundiert, daß bei synthetischen Polymeren, z. B. den Poly-oxymethylenen<sup>16)</sup>, Polyindenen<sup>17)</sup>, Poly-styrolen der sichere Nachweis für die Existenz langer Ketten geführt ist, in denen mindestens 100 Grundmoleküle durch Hauptvalenzen gebunden sind, ein Nachweis, der früher fehlte.

Heute ist es möglich, auf Grund der Erfahrungen an synthetischen Hochpolymeren etwas Genaueres über das Molekulargewicht von Cellulose resp. Cellulose-Derivaten zu sagen, wie nachfolgende Arbeiten zeigen. Allerdings ist noch nicht entschieden, ob die native Cellulose aus einheitlich langen Makromolekülen besteht, oder wie die synthetischen Hochpolymeren aus einem Gemisch verschieden langer Makromoleküle.

Was die Endgruppen betrifft, so können diese auch bei sehr langen Kettenmolekülen deren Reaktionen, z. B. den Abbau, wesentlich beeinflussen. So ist z. B. das  $\gamma$ -Poly-oxymethylen infolge des Vorhandenseins einer Methoxylgruppe am Ende der Kette durch Natronlauge nicht angreifbar, während das  $\alpha$ -Poly-oxymethylen, dessen Endvalenzen mit Hydroxylgruppen abge-

<sup>12)</sup> vergl. E. Heuser, Ztschr. Elektrochem. **31**, 498 [1925]; E. Heuser u. N. Hiemer, Cellulose-Chemie **6**, 101, 125, 153 [1925]. Ferner Ztschr. Elektrochem. **32**, 47 [1926].

<sup>13)</sup> B. **61**, 593 [1928]; H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **2**, 128 [1929], nehmen mindestens 60—100 Glucose-Reste in der Kette an auf Grund neuer Bestimmungen der Krystallitgröße.

<sup>13a)</sup> R. O. Herzog, Journ. physical Chem. **30**, 457 [1926].

<sup>14)</sup> vergl. H. Mark, Die physikalischen Grundlagen der Nägelischen Micellartheorie, Naturwiss. **1928**, 892.

<sup>15)</sup> Die Autoren könnten ihre Angaben über die Kettenlänge mit den oben geschilderten Resultaten von E. Heuser begründen und diese als Stütze dafür ansehen.

<sup>16)</sup> vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

<sup>17)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

sättigt sind, durch Natronlauge leicht abgebaut wird<sup>18)</sup>). Auch beim Molekül der Cellulose wie dem der Stärke<sup>19)</sup>) könnte die Besetzung der Endvalenzen für deren Beständigkeit von Bedeutung sein, z. B. bei einem oxydativen oder fermentativen Abbau; aber bei dem komplizierten Bau und der Größe der Poly-saccharid-Moleküle läßt sich heute nichts Näheres darüber sagen<sup>20)</sup>.

#### Neuere Auffassungen über die Konstitution der Cellulose.

Den früheren Anschauungen über die Konstitution der Cellulose und Stärke ist zuerst P. Karrer<sup>21)</sup>) in entschiedener Weise entgegengetreten, und zwar auf Grund der Beobachtung, daß Stärke sich durch Enzyme vollständig in Maltose überführen läßt und Cellulose zu 60% in Derivate der Cellobiose<sup>22)</sup>). So kam er zu der Auffassung, daß ein Biose-anhydrid<sup>23)</sup>) das Molekül dieser nach seiner Auffassung nur scheinbar hochpolymeren Substanzen sei.

Die Auffassungen von Bergmann<sup>24)</sup>) über diese Produkte, von denen er auf der Naturforscher-Versammlung in Düsseldorf berichtet hatte, und ebenso von Hess<sup>25)</sup>) sind ganz ähnliche, wenn auch Hess ein Glucoseanhydrid als „Molekül“ der Cellulose ansieht, und wenn andererseits Bergmann den Molekülbegriff bei diesen unlöslichen oder kolloid-löslichen organischen Verbindungen damals<sup>26)</sup>) nicht angewandt wissen wollte. In konsequenter Fortführung dieser Anschauungen kamen diese Autoren auch zu einer anderen Auffassung über den Bau der in der kolloiden Lösung dieser Stoffe befindlichen Teilchen. Sie nahmen an, daß hier Micellen<sup>27)</sup>) vorlägen, die durch Aggregation kleiner Grundmoleküle entstanden seien, also einen

<sup>18)</sup> vergl. A. 474, 145 [1923], ferner Dissertation O. Schweitzer, Freiburg 1930.

<sup>19)</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Phosphorsäure im Amylopektin chemisch, und zwar an den Endgruppen langer Ketten gebunden ist; vergl. die gleichen Annahmen von H. Schlubach u. H. Elsner beim Inulin, B. 62, 1494 [1929].

<sup>20)</sup> Bei der Cellulose sind, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, weit über 150, evtl. 500—1000 Grundmoleküle zu einer langen Kette vereinigt; bei dieser Länge sind Endgruppen des Moleküls kaum nachweisbar, wenn sie organischer Natur sind. Endlich können, wie bei den Poly-styrolen die Endgruppen zweier Ketten sich gegenseitig absättigen, so daß hochmolekulare Ringe vorliegen, deren beide Ringhälften parallel gelagert sind; vergl. den Bau der Poly-styrole und Poly-indene, Helv. chim. Acta 12, 934 [1929].

<sup>21)</sup> P. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925; vergl. ferner P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. Acta 4, 263 [1921].

<sup>22)</sup> Es ist merkwürdig, daß Stärke sich so glatt in Maltose spalten läßt; aber auch Hochpolymere von bekanntem Bau zeigen ähnlich merkwürdige Spaltungsreaktionen. So wird z. B. die Poly-oxymethylen-Kette beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Di-oxymethylen-Derivate gespalten, vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925]. Gerade so wie man hier keinen Schluß auf den Bau des Poly-oxymethylens ziehen darf, so ist es auch bei den Spaltungsreaktionen der Poly-saccharide der Fall; vergl. die Ausführungen von Kuhn über die Kinetik des Abbaues hochmolekularer Ketten, B. 63, 1503 [1930]; ferner Freudenberg, Kuhn, Dürr, Bolz u. Steinbrunn, B. 63, 1528 [1930]. <sup>23)</sup> vergl. K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921].

<sup>24)</sup> M. Bergmann, B. 59, 2973 [1926].

<sup>25)</sup> K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

<sup>26)</sup> vergl. dagegen M. Bergmann u. H. Machemer, B. 63, 316 [1930].

<sup>27)</sup> vergl. vor allem die Ausführungen Karrers in seinem Buch: „Die polymeren Kohlehydrate“, ferner die von Samec in seinem Buch „Kolloidchemie der Stärke“, in dem er für die Teilchengröße die Bezeichnung Molatgewicht = Molekülaggreatgewicht vorschlägt.

ähnlichen Bau hätten, wie die Micellen in einer Seifenlösung. Die Unterschiede der verschiedenen Cellulose-Derivate in bezug auf Quellungsvermögen und Viscosität der Lösung wurden auf Unterschiede im Aufbau der Micellen und nicht auf solche in der Molekülgröße zurückgeführt.

Eine Stütze erhielt die Karrer-Hess-Bergmannsche Anschauung durch die röntgenographischen Untersuchungen Scherrers<sup>28)</sup>, Herzogs und Janckes<sup>29)</sup>, welche zeigten, daß diese Stoffe krystallisiert seien. Denn die Meinung war damals vielfach verbreitet, daß hochmolekulare Stoffe nicht krystallisieren könnten<sup>30)</sup>. Zwar hatten Sponsler und Dore<sup>31)</sup> schon im Jahr 1926 auf Grund der Bragg'schen Atommodelle gezeigt, daß kettenförmige Cellulose-Moleküle sich gitterförmig anordnen können (vergl. Fig. 1) und daß sich viele Eigenschaften der Cellulose, z. B. ihre Festigkeit

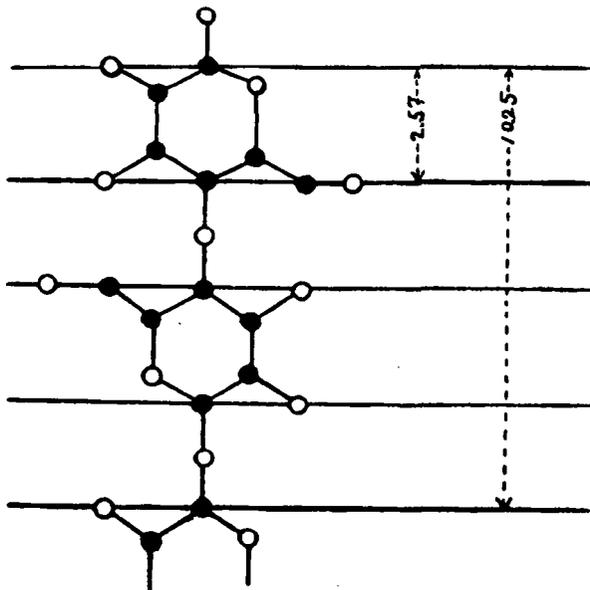


Fig. 1.

Ketten der Cellulose nach Sponsler und Dore 1926.

und ihre Quellung erklären lassen, wenn man sie aus langen Ketten aufgebaut denkt. Aber diese Anschauungen drangen wenig durch, da von den meisten Forschern damals die röntgenographischen Untersuchungen in anderer Richtung gedeutet wurden<sup>32)</sup>. Bei den Poly-oxymethylenen<sup>33)</sup>

<sup>28)</sup> Zsigmondy, Kolloidchemie III. Aufl., S. 408.

<sup>29)</sup> Herzog u. Jancke, B. 53, 2162 [1920]. Zur historischen Entwicklung vergl. O. Herzog u. W. Jancke, Ztschr. physikal. Chem. 139, 235 [1928].

<sup>30)</sup> vergl. die Bemerkung E. Fischers, B. 46, 1119 [1913]: „Dieses (ein Osazon) ist zwar, wie alle hochmolekularen Stoffe, amorph.“

<sup>31)</sup> Sponsler u. Dore, Colloid Sympos. Monograph. 1926, S. 174.

<sup>32)</sup> vergl. z. B. H. Mark, B. 59, 2982 [1926].

<sup>33)</sup> H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 425 [1927].

konnte dann zum erstenmal<sup>34)</sup> der definitive Nachweis geliefert werden, daß große Moleküle sich gittermäßig anordnen, daß also hochmolekularer Aufbau und Krystallisationsvermögen vereinbar sind<sup>35)</sup>. Mark und Meyer<sup>36)</sup> entwarfen dann, gestützt auf die Sponslerschen Arbeiten, ein genaueres Bild der krystallisierten Cellulose, die den neueren chemischen Erfahrungen besser als die Sponslersche Formel Rechnung trug (vergl. Fig. 2).

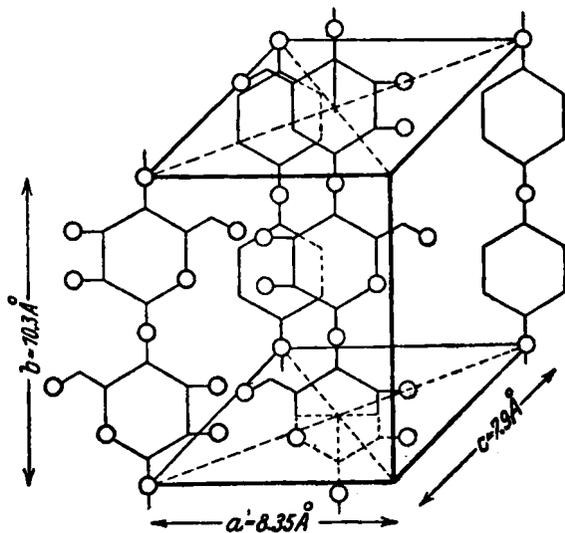


Fig. 2.

Ketten der Cellulose nach K. H. Meyer und H. Mark 1928.

K. H. Meyer und H. Mark nahmen weiter an, daß die Hauptvalenzketten, in denen 60–100 Glucose-Einheiten gebunden sein sollten, zu Micellen zusammengelagert seien, und daß diese Micellen auch unverändert in Lösung gehen. Sie sprechen von Micellgewichten und nicht von Molekulargewichten. K. H. Meyer<sup>37)</sup> suchte also durch seine Micellartheorie die damals übliche Auffassung über den micellaren Aufbau der polymeren Kohlehydrate mit der mittlerweile an synthetischem Material<sup>38)</sup> bewiesenen Tatsache der Existenz langer Ketten zu vereinigen. Auf diese neue Micell-Auffassung wird in der nächsten Arbeit noch eingegangen.

<sup>34)</sup> H. Staudinger, B. **61**, 2427 [1928].

<sup>35)</sup> H. Staudinger u. R. Signer, Über den Krystallbau hochmolekularer Verbindungen, Ztschr. Krystallogr. **70**, 193 [1929].

<sup>36)</sup> H. Mark u. K. H. Meyer, B. **61**, 593 [1928]; Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **2**, 115 [1929], **4**, 431 [1929]; vergl. weiter W. Bragg, Nature **125**, 315–322 [1930].

<sup>37)</sup> K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928]; ferner Naturwiss. **1928**, Heft 42; vergl. dazu H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 37 [1929]; ferner Schlußbemerkungen K. H. Meyers, Naturwiss. **1929**, 255.

<sup>38)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926].

Die Anschauungen von K. Hess<sup>39)</sup>.

Nach K. Hess<sup>40)</sup> lösen sich Cellulose-acetate in Eisessig in großer Verdünnung monomer auf, und dieser Befund schien seine Ansichten über den Aufbau der Cellulose zu bestätigen. Es existieren bekanntlich Cellulose-triacetate mit ganz verschiedenen Eigenschaften, die starke Unterschiede in der Löslichkeit und in der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen zeigen. So haben abgebaute Cellulose-triacetate in 0.1-molarer Lösung (2.0-proz.) die relative Viscosität 1.1–2; wenig abgebaute Triacetate haben eine solche von 10–30. Hess führt diese Unterschiede auf Verschiedenheiten der Micellgröße zurück. Nach unserer Auffassung beruhen sie auf Unterschieden in der Molekülgröße; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Einzelmoleküle in den Ketten außerordentlich locker gebunden sind<sup>41)</sup>, so daß in gewissen Lösungsmitteln eine Spaltung der Kette des polymeren Moleküls bis zum monomeren erfolgen kann<sup>42)</sup>. Sind die Molekulargewichts-Bestimmungen Hess' zutreffend, so müßten beim Lösen von verschiedenen Cellulose-acetaten in Eisessig diese monomolekular gelöst werden. Fällt man diese Cellulose-acetate aus der Eisessig-Lösung wieder aus, so müßten dann gleiche Produkte resultieren, da sie sich aus dem Monomeren unter gleichen Bedingungen gebildet haben. Es müßten z. B. die starken Unterschiede in der Viscosität der Lösungen nach dem Lösen in Eisessig nicht mehr bestehen, sondern die Produkte gleiche Viscosität aufweisen.

Wir bestimmten deshalb die Viscosität von mehr oder weniger abgebauten Cellulose-triacetaten in Chloroform, lösten sie in Eisessig und dampften das Lösungsmittel im Vakuum größtenteils ab, aus der konzentrierten Lösung wurde dann das Cellulose-triacetat mit Wasser ausgefällt und die Viscosität der so zurückgewonnenen Produkte wiederum in Chloroform-Lösung bestimmt. Die Präparate zeigten danach die gleiche Viscosität wie vor dem Lösen in Eisessig; die verschiedenen Cellulose-triacetate sind also unverändert in Eisessig in Lösung gegangen. Diese Eisessig-Lösungen zeigen weiter gleichartige Unterschiede wie die Chloroform-Lösungen derselben Produkte<sup>43)</sup>. Danach handelt es sich bei den Cellulose-triacetaten um verschiedene Stoffe, und die Unterschiede beruhen nicht auf einem verschiedenen Aggregationszustand ein und desselben Moleküls.

Daß die Hessschen Molekulargewichts-Bestimmungen für seine Auffassung nicht beweisend sind, zeigen auch die mittlerweile erschienenen Untersuchungen von K. Freudenberg, E. Bruch und H. Rau<sup>44)</sup>.

---

<sup>39)</sup> Die Versuche zu diesem Kapitel sind von W. Starck im Winter-Semester 1928/29 ausgeführt.

<sup>40)</sup> K. Hess, W. Weltzien, E. Messmer, A. 435, 1 [1924]; K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 99 [1926], 455, 81 [1927].

<sup>41)</sup> vergl. dazu H. Staudinger, B. 59, 3029 [1926].

<sup>42)</sup> Auch das dimolekulare Nitroso-benzol wird beim Lösen gespalten. Über die Beständigkeit des festen monomeren Nitroso-benzols bei tiefer Temperatur und über seine Polymerisation beim Erwärmen auf Zimmer-Temperatur vergl. H. Staudinger u. W. Kreis, Helv. chim. Acta 8, 71 [1925].

<sup>43)</sup> Das Versuchsmaterial wird an anderer Stelle veröffentlicht.

<sup>44)</sup> B. 62, 3078 [1929]; vergl. dazu K. Hess, B. 63, 518 [1930]; ferner K. Freudenberg u. E. Bruch, B. 63, 535 [1930].

### Versuche zur Herstellung von polymer-homologen Reihen von Cellulose-Derivaten<sup>45)</sup>.

Bei den Poly-oxymethylenen konnte auf das unbekannte Molekulargewicht der höchstpolymeren Produkte dadurch geschlossen werden, daß polymer-homologe Reihen hergestellt wurden und bei den niederen Gliedern die Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und physikalischen Eigenschaften erforscht wurden<sup>46)</sup>. Wir hofften deshalb, durch Herstellung von polymer-homologen Reihen von Cellulose-Abbauprodukten ebenfalls Einblick in die Molekülgröße der Cellulose zu erhalten<sup>47)</sup>. Bei dem Poly-oxymethylen hatte sich die Spaltung der Kette mit Essigsäure-anhydrid als vorteilhaft erwiesen. Deshalb studierten wir zuerst den acetolytischen Abbau. Aber hier gelang es zum Unterschied von den Poly-oxymethylenen nicht, eine größere Reihe polymer-homologer einheitlicher Produkte herzustellen. Das Gemisch der niederen Abbauprodukte ist hier viel schwerer zu trennen als in der Poly-oxymethylen-Reihe. Bei den Poly-oxymethylen-diacetaten, die als Gemisch vorliegen<sup>48)</sup>, konnte weiter durch Bestimmung des Acetyl-Gehaltes die durchschnittliche Kettenlänge festgestellt werden. Bei den niederen Cellulose-triacetaten vom Polymerisationsgrad 10 und höher ist der Unterschied im Acetyl-Gehalt zwischen dem Cellulose-triacetat und z. B. einem Deka-triacetyl-celloglucan-diacetat<sup>49)</sup> so gering, daß man auf diese Weise keine genauen Molekulargewichte ermitteln kann<sup>50)</sup>. Wir untersuchten weiter die Spaltungen von Triacetyl-cellulose mit Chlorwasserstoffsäure<sup>51)</sup>, um auf diese Weise charakteristische Endgruppen zu erhalten und durch Bestimmung des Chlor-Gehalts das Molekulargewicht zu ermitteln. Auch diese Arbeiten hatten nicht den erwünschten Erfolg<sup>52)</sup>. Es gelang zwar die Herstellung von niedermolekularen Abbauprodukten von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht und verschiedenem Chlor-Gehalt, und es konnte weiter der Nachweis geführt werden, daß Lösungen niedermolekularer Produkte weniger viscos sind als gleichkonzentrierte Lösungen höhermolekularer Produkte. Es besteht also auch hier ein Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht wie in anderen polymer-homologen Reihen<sup>53)</sup>.

<sup>45)</sup> Fikentscher u. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929], sprechen ebenfalls von polymer-homologen Reihen, verlassen damit den früher von Meyer u. Mark vertretenen Standpunkt, B. **61**, 607 [1928], und schließen sich den von dem einen von uns, Ztschr. angew. Chem. **42**, 69 [1929], dargelegten Anschauungen an.

<sup>46)</sup> vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

<sup>47)</sup> R. Willstätter u. Zechmeister, B. **62**, 722 [1929], erhielten beim Abbau der Cellulose neben Glucose und Biose eine Triose und Tetraose. Sie weisen darauf hin, daß dadurch die alten Anschauungen über den Bau der Cellulose eine Bestätigung erfahren.

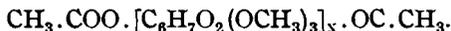
<sup>48)</sup> H. Staudinger u. M. Lüthy, l. c.; H. Staudinger u. R. Signer, A. **474**, 198 [1929]. <sup>49)</sup> Nomenklatur vergl. im Anhang.

<sup>50)</sup> vergl. K. Freudenberg, B. **62**, 383 [1929]; ferner K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. **62**, 3078 [1929].

<sup>51)</sup> B. Helfferich u. St. Böttcher, A. **476**, 150 [1929], haben durch Behandeln der Cellulose mit wasser-freier Flußsäure diese zu relativ niedermolekularen, hemikolloiden Produkten aufgespalten. Dabei könnte evtl. Fluor an das Ende der langen Ketten treten und sich so die Möglichkeit einer Molekulargewichts-Bestimmung auf chemischem Wege ergeben.

<sup>52)</sup> Über diese Arbeiten, von Th. Fleitmann ausgeführt, wird an anderer Stelle berichtet. <sup>53)</sup> vergl. B. **59**, 3019 [1926]; ferner Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

Viel größeren Erfolg versprachen Spaltungsversuche an Cellulose-trialkyläther. Durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid sollte man daraus ein Gemisch von Poly-trialkyl-celloglucan-diacetaten<sup>54)</sup> erhalten, und hier hätte die Bestimmung des Acetyl-Gehaltes Aufschluß über die Molekular-Länge der Spaltstücke geben müssen.



Trimethyl-cellulosen<sup>55)</sup> sind bekanntlich im Gegensatz zu den nicht völlig methylierten Cellulosen nur schwer herstellbar, und es ist auch nie die Gewähr geboten, ob wirklich auch die letzten Hydroxylgruppen alkyliert sind. Darum wurde der acetolytische Abbau der Methyläther bisher nicht verfolgt.

Eine polymer-homologe Reihe von Cellulose-trimethyläthern, die allerdings nicht völlig methyliert waren, ist von E. Heuser und N. Hiemer<sup>56)</sup> untersucht worden. Die Autoren vergleichen diese Reihe mit der polymer-homologen Reihe der Poly-oxymethylene. Es handelt sich hier um stark abgebaute Produkte mit relativ niedrigerem Durchschnitts-Molekulargewicht.

Wir versuchten die Herstellung einer Triallyl-cellulose in der Hoffnung, daß diese leichter zu erhalten ist. Die Allylierung von Poly-sacchariden erfolgt in der Tat auch leichter als deren Methylierung, sie führt aber nicht zu völlig alkylierten Produkten. Die von uns hergestellten Allyl-cellulosen und Allyl-stärken sind mittlerweile von anderer Seite<sup>57)</sup> beschrieben worden, so daß auf diese Arbeiten nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

Durch Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak<sup>58)</sup> auf trockene Cellulose und Stärke hofften wir endlich Trinatriumsalze unter Ausschluß von Wasser herzustellen<sup>59)</sup>. Diese sollten nachher alkyliert werden, und so dachten wir die vollständig alkylierten Äther der Cellulose und Stärke zu erhalten. Die Umsetzungen erfolgen aber nur sehr unvollkommen<sup>60)</sup>. Bei Cellulose ist dies verständlich, da sie sich nicht löst. Aber auch Stärke, die sich unter Quellung teilweise löst<sup>61)</sup>, reagiert nicht vollständig.

<sup>54)</sup> Über die Nomenklatur vergl. Anhang.

<sup>55)</sup> vergl. Deham, Journ. chem. Soc. London **119**, 81 [1921]; J. C. Irvine, Journ. chem. Soc. London **123**, 529 [1923]; P. Karrer u. K. Nishida, Helv. chim. Acta **7**, 363 [1924]; K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928].

<sup>56)</sup> Cellulose-Chemie **6**, 101, 125, 153 [1925]; C. **1926**, I 1394; Ztschr. Elektrochem. **31**, 498 [1925], **32**, 47 [1926]. <sup>57)</sup> Ichiro Sakurada, C. **1928**, II 1551.

<sup>58)</sup> vergl. die Herstellung von methylenkohlen-säuren Salzen in flüssigem Ammoniak mittels Natriumamids, H. Staudinger u. P. Meyer, Helv. chim. Acta **5**, 656 [1922].

<sup>59)</sup> Diese trocknen Trinatriumsalze hätten Interesse besessen, da ja die bisher bekannten Salze der Cellulose nicht wasser-frei zu erhalten sind.

<sup>60)</sup> Sehr auffallend ist, daß sich Kalium in flüssigem Ammoniak mit 1-, 2-, 3-wertigen Alkoholen momentan umsetzt, dagegen auf Mannit, Glucose und Poly-saccharide nicht einwirkt. Den gleichen merkwürdigen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen beobachtet man auch gegen Oxalylchlorid. Die 1-, 2-, 3-wertigen Alkohole reagieren stürmisch unter Esterbildung, vergl. M. Schöller, Dissertation, Karlsruhe 1913, während die Zucker und polymeren Kohlehydrate sich nicht umsetzen. Dieser eigentümliche Unterschied der Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe wird noch weiter untersucht.

<sup>61)</sup> So ist Formamid ein gutes Lösungsmittel für Stärke und Lichenin, ebenso auch geschmolzenes Acetamid und Harnstoff. Cellulose konnte dagegen auch in geschmolzenem Harnstoff nicht zur Lösung gebracht werden; vergl. Dissertat. K. Frey, Zürich 1926.

Durch Alkylierung mit Methyljodid der nach dem Abdampfen des Ammoniaks erhaltenen Salze<sup>62)</sup> bekommt man nur unvollständig alkylierte Produkte. Über derartige Versuche ist mittlerweile auch von L. Schmid und P. Becker berichtet worden<sup>63)</sup>. Diese früheren Arbeiten brachten also nicht den gewünschten Erfolg.

Das strittige Molekulargewicht der Cellulose konnte endlich, wie die nachfolgenden Arbeiten zeigen, auf ganz anderem Wege geklärt werden, nachdem sich bei synthetischen Produkten Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht ergeben haben.

#### Anhang: Zur Nomenklatur.

Bei Abbau von Cellulose, Stärke, Lichenin usw. und deren Derivaten erhält man Reihen von polymer-homologen Produkten, die folgendermaßen benannt werden können:

Diese Produkte werden als Derivate von polymeren Glucanen<sup>64)</sup>, Mannanen, Lävanen<sup>65)</sup> aufgefaßt. Die Enden der Ketten können durch Hydroxylgruppen, Methoxygruppen, Acetylgruppen, Chloratome ersetzt sein, ähnlich wie es bei den Poly-oxymethylen-<sup>66)</sup> und Poly-äthylenoxyd-Ketten<sup>67)</sup> der Fall ist.

Es gibt also polymer-homologe Reihen von Poly-glucan-dihydraten, Poly-glucan-diacetaten usw.

$\text{HO} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_x \cdot \text{H}$	Poly-glucan-dihydrat
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_x \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Poly-glucan-diacetat
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_x \cdot \text{CH}_3$	Poly-glucan-dimethyläther
$\text{HO} \cdot [\text{CH}_2\text{O}]_x \cdot \text{H}$	Poly-oxymethylen-dihydrat
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2\text{O}]_x \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Poly-oxymethylen-diacetat
$\text{CH}_3\text{O} \cdot [\text{CH}_2\text{O}]_x \cdot \text{CH}_3$	Poly-oxymethylen-dimethyläther

Die Stellung der freien Hydroxylgruppen kann man mit Ziffern bezeichnen. So sind z. B. abgebaute Hydrat-cellulosen Poly-[2.3.6-glucan]-dihydrate. Dabei werden die Abbauprodukte der Cellulose als Poly-celloglucan-Derivate bezeichnet, die der Stärke als Poly-amyloglucan-Derivate, die des Lichenins als Poly-lichenoglucan-Derivate usw. Die in der nachfolgenden Arbeit beschriebenen abgebauten Cellulose-acetate sind also nach dieser Nomenklatur Poly-triacetyl-celloglucan-diacetate. Wenn man also ein bestimmtes Produkt charakterisieren will, so hat man nur den Durchschnitts-Polymerisationsgrad<sup>68)</sup> anzugeben, und man wird die abgebauten Hydrocellulosen resp. Cellulose-dextrine z. B. als 10- oder 50- oder 100-Celloglucan-dihydrate charakterisieren.

<sup>62)</sup> Diese trocknen Natriumsalze der Stärke wie der Glucose verpuffen häufig unter starker Kohle-Abscheidung, und auch diese Reaktion ist noch weiter zu studieren.

<sup>63)</sup> vergl. L. Schmid u. P. Becker, B. 58, 1966 [1925]. Die oben skizzierten Versuche wurden von G. Widmer im Jahre 1923/24 ausgeführt.

<sup>64)</sup> vergl. P. Karrer, Die polymeren Kohlehydrate, S. 263.

<sup>65)</sup> vergl. H. Schlubach u. H. Elsner, B. 62, 1495 [1929].

<sup>66)</sup> vergl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 8, 68 [1925].

<sup>67)</sup> vergl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 62, 2395 [1929].

<sup>68)</sup> Beim Abbau der Cellulose erhält man Gemische von hochpolymeren Spaltprodukten.