

## 10) Äthyl-cyclohexenyl-cyan-essigester.

Dieser Ester kondensierte sich in Methanol nach 20 Stdn. mit Guanidin quantitativ unter Bildung von Äthyl-cyclohexenyl-cyan-acetylguanidin. Schmp. 256—258° (unt. Zers.).

0.0708 g Sbst.: 0.0512 g H<sub>2</sub>O, 0.1593 g CO<sub>2</sub>. — 3.920 mg Sbst.: 1.335 ccm n<sub>D</sub><sup>20</sup>-HCl.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 61.5, H 7.76, N 23.9.

Gef. „ 61.4, „ 8.08, „ 23.8.

Mit Magnesiummethylat als Kondensationsmittel entstand das isomere Barbitursäure-diimid.

Aarhus, 1. Juni 1936.

## 296. Karl Freudenberg: Die Cellulose im Rahmen der hochpolymeren Stoffe.

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

(Eingegangen am 4. Juni 1936.)

Die soeben abgeschlossene Auseinandersetzung der Hrn. K. H. Meyer und H. Staudinger gewinnt ein allgemeineres Interesse wegen der Gedankengänge, die zur Aufstellung der Cellulose-Formel geführt haben. Gewisse Einzelfragen sind durch jene Erörterung in den Vordergrund gestellt worden<sup>1)</sup>, und der Fernerstehende könnte den Eindruck gewinnen, als handle es sich hierbei um das Cellulose-Problem in seiner Gesamtheit. Daher möchte ich bezüglich der Cellulose einige Ergänzungen machen<sup>2)</sup>.

Die Frage nach der molekularen Struktur der Cellulose zerfällt in 2 Teile: 1) Ist die Cellulose hochmolekular, d. h. sind die Glucose-Einheiten durch Hauptvalenz-Bindungen zu großen Molekülen verknüpft? 2) Wie sind sie verknüpft?

Durch die Bejahung der ersten Frage wird die Cellulose in die Reihe der hochpolymeren Stoffe eingereiht; die Cellulose-Chemie nimmt daher an Fragen des gesamten Gebietes der Hochpolymeren teil, z. B. an der Frage nach der Gültigkeit der von H. Staudinger entwickelten Vorstellungen über die Viscosität. Die zweite, weitergehende Frage schließt die erste in sich ein. Mit einer Untersuchung der zweiten Frage ergibt sich daher von selbst die Antwort auf die erste.

Zu 1) Zunächst sei auf eine Verschiebung des Begriffs der Polymerisation hingewiesen, die sich in den letzten 10 Jahren dadurch vollzogen hat, daß zwei zunächst unterschiedene Vorstellungsgebiete zu einem vereinigt worden sind. Unter Polymerisation und Depolymerisation hat man ursprünglich den wechselseitigen Übergang z. B. von Formaldehyd in Polyoxymethylen oder von Isopren in Kautschuk verstanden. Hierbei sollte keine andere Molekülart beteiligt sein. Über diese Vorgänge (im folgenden 1. Gruppe genannt) hat man bis zu H. Staudingers Eingreifen gar keine oder sehr unklare Vorstellungen gehabt.

<sup>1)</sup> z. B. die Frage, ob die Ketten-Moleküle, über die sich beide Seiten einig sind, in Lösung assoziiert sind oder nicht.

<sup>2)</sup> Für die Zitate verweise ich auf meine Darstellung in „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933, sowie Chem.-Ztg. 50 506 [1935] und B. 68, 2070 [1935].

Die jetzt mit Recht zu den Hochpolymeren gerechneten Naturstoffe, z. B. Eiweiß und Cellulose, hat man ursprünglich nicht zu den Polymeren der ersten Gruppe gerechnet. Über diese 2. Gruppe hat insbesondere E. Fischer schon vor 1900 sehr genaue Vorstellungen entwickelt, die auf der Hydrolyse und Wasserentziehung beruhen. Man denke nur an sein Okta-deka-peptid. Nachdem die Glucoside als Acetale erkannt waren, wurden auch die Bindungen in Di-, Tri-, Tetra-sacchariden (z. B. Stachyose) als Glucosid-Bindungen angesprochen, die durch Austritt von Wasser aus Zuckern entstehen und durch Eintritt von Wasser zerlegt werden. Daß die Polysaccharide glucosidisch aufgebaut sind durch Vereinigung vieler Monosen, ergab sich aus ihrer Beziehung zu den zugehörigen Disacchariden, den dextrinartigen Zwischenstufen und der Parallele mit den Eiweißstoffen.

Die Hauptvalenz-Bindung wurde mit Recht Jahrzehnte hindurch als die Grundlage der Eiweiß- und Polysaccharid-Chemie angesehen. Man sprach von Ketten und Kettengliedern. Ebenso ist es niemals jemand in den Sinn gekommen, die Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen zu Bakelit anders als nach den Vorstellungen über die echte Hauptvalenz-Bindung anzusehen.

Eine wenn auch unklare Verknüpfung des Polymerisationsbegriffes der 1. Gruppe mit den auf Wasser-Verlust und -Eintritt beruhenden klaren Vorstellungen der 2. Gruppe bildete sich nach 1912 heraus, als Schardingers Dextrine für niedrigere Polymerisationsstufen der Stärke gehalten wurden, und als durch trockne Destillation von Stärke und Cellulose Lävoglucosan ( $C_6H_{10}O_5$ ) gewonnen werden konnte. Die Unklarheit, die damals noch über der ersten Gruppe ruhte, wurde jetzt unnötigerweise von Einzelnen in die gut begründete ältere Vorstellungswelt der zweiten Gruppe hineingetragen. Kleine Moleküle sollten zu großen Aggregaten assoziiert sein. Wie diese Unklarheit Nahrung fand in der Verquickung der Lehre von den Komplexverbindungen mit dem werdenden Begriff der Gitterkräfte oder in einer Überschätzung und falschen Auslegung der Röntgenanalyse, wie die Sucht nach Neuem und die Verwirrung der Nachkriegszeit beigetragen haben mögen, sei hier nur angedeutet. Daß sich der Hypothese von der Assoziation kleiner Einheiten auch namhafte Experimentatoren anschlossen, konnte ihre Richtigkeit nicht beweisen. Der Versuch, die alten Vorstellungen auf dem Eiweißgebiet zu erschüttern (Troensegaard), ist schon im Keime erstickt. Es darf mit aller Deutlichkeit ausgesprochen werden, daß auch auf dem Gebiete der Polysaccharid-Chemie keineswegs alle die alte gerade Linie verließen. E. Berl, W. N. Haworth, E. Heuser, R. Kuhn, K. H. Meyer, O. L. Sponsler, H. Staudinger, R. Willstätter und mein Arbeitskreis haben sich nicht beeinflussen lassen und ich gebe nicht nur meiner Auffassung aus den Jahren nach 1920 Ausdruck, wenn ich erkläre, daß mir die Behauptung, Cellulose sei niedrigmolekular, überhaupt nicht der Erörterung wert erschienen ist<sup>3)</sup>. Auch die Prioritätsstreitigkeiten um die Verneinung dieser Frage sind von jeher belanglos gewesen. Die Unzulänglichkeit der Kryoskopie, der stärksten Stütze für die kleinen Moleküle, ergab sich schon daraus, daß

<sup>3)</sup> Damit soll nicht gesagt sein, daß demjenigen, der zwischen 1920 und 1927 auf diesem Gebiete experimentierte, die Einhaltung dieser Richtung leicht gemacht wurde.

teils Glucosan, teils Biosan als letzte Einheit errechnet wurde<sup>4)</sup>. Auch die Röntgen-Analyse gab zum Verlassen der alten Linie keinen Anlaß im Gegensatz zu manchen unrichtigen Darstellungen des Schrifttums. Denn in der kurzen, grundlegenden Notiz von Polanyi (1921)<sup>5)</sup> wird mit aller Deutlichkeit ausgesprochen, daß die 4 Glucose-Einheiten des Elementarkörpers der kristallisierten Cellulose entweder in einzelnen Molekülen (z. B.  $2 \times$  Bioseanhydrid, oder  $1 \times$  Tetraose-anhydrid) untergebracht sein können oder als Ausschnitte aus durchlaufenden Ketten angesehen werden dürfen. Die Beachtung dieser zweiten Möglichkeit, die hier in der heutigen Ausdrucksweise angeführt ist, hätte viel Verwirrung erspart. Am Diamant und Graphit waren solche Vorstellungen auch damals schon geläufig. Auch hier hat der kristallographische Elementarkörper keine Beziehung zum Molekulargewicht.

Zu 2) Nach dem Gesagten ist es klar, daß eine das Problem fördernde Frage nach der molekularen Struktur der Cellulose überhaupt nicht lautete, ob viele Glucose-Einheiten miteinander verbunden sind, sondern wie sie, und zwar hauptvalenz-chemisch, aneinander hängen. Über die Cellobiose als nächst höheren Baustein war man jedoch zu Lebzeiten E. Fischers nicht hinausgekommen.

Die Aufgabe bestand darin festzustellen, ob in den Cello-dextrinen (von denen seither R. Willstätter und L. Zechmeister die Triose, Tetraose und Penta- oder Hexaose kristallin erhalten haben) und in der Cellulose ausschließlich dieselbe Bindung vorliegt wie in der Cellobiose, oder ob andere Bindungen alternieren oder sonst in nennenswerter Menge vorkommen. Die erste auf das Experiment gestützte Aussage konnte gleichzeitig mit Polanyis Notiz 1921 gemacht werden auf Grund reaktionskinetischer, die Ausbeute an Biose betreffender Messungen. Sie lautete zugunsten gleichmäßiger Bindungen nach Cellobiose-Art durch die ganze Kette hindurch<sup>6)</sup>. Diese Aussage konnte gemacht werden, noch ehe W. N. Haworth die Struktur der Cellobiose aufgeklärt hatte. Um weiterzukommen, mußte jahrelange Vorarbeit geleistet werden durch Messung von Hydrolysegeschwindigkeiten und Klärung der Begriffe über die optische Superposition. Mit diesen neuen methodischen Hilfsmitteln sowie denen der Synthese (Trimethyl-glucose-anhydrid, Cellobiose, methylierte Cellobiose und -triose) konnte in den letzten Jahren die abschließende Antwort gegeben werden im Sinne der ersten die Aufgabe behandelnden Experimentalarbeit von 1921. Eine Zusammenstellung der methodischen Hilfsmittel zur Feststellung des molekularen Aufbaus der Cellulose ist unlängst mitgeteilt worden<sup>7)</sup>. Cellulose ist die Extrapolation ihrer Oligosaccharide und ist wie diese  $\beta$ -glucosidisch.

---

4) Im übrigen wird häufig übersehen, daß das Siedeverfahren im allgemeinen normale Werte liefert und daß gerade die wichtigsten Substanzen, die kristallisierte methylierte Cellotriose und Cellotetraose, auch nach dem Gefrierverfahren in Benzol und Campher keine Abweichungen zeigen.

5) Naturwiss. 9, 288 [1921].

6) B. 54, 767 [1921]; der damaligen Betrachtung lagen Ketten von 100 Glucose-Einheiten zugrunde; vergl. „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1932, S. 94, Anm. 3.

7) B. 68, 2082 [1935].

Die Röntgen-Analyse kann zu der Frage nach der molekularen Struktur der Cellulose viel weniger beitragen, als man lange geglaubt hat. Das geht bereits aus Polanyis erwähnter Äußerung hervor. Der wichtigste röntgen-optische Befund der Folgezeit stammt von O. L. Sponsler und W. H. Dore, die 1926 erkannt haben, daß die Periode von 10.2 Å in der Faserachse gedeutet werden kann mit der Länge von 2 pyranoiden Glucose-Einheiten, die Glieder einer (im Krystalliten!) gestreckten Kette sind. Sie haben damit das Röntgen-Bild mit der alten, inzwischen (1921) spezialisierten Ketten-Vorstellung in Einklang gebracht. Die Zweizahl suchten sie strukturchemisch zu erklären (alternierende 1—1 und 4—4 Bindungen) und stießen damit auf die Kritik W. N. Haworths, der 1927 auf O. L. Sponslers Arbeit aufmerksam machte<sup>9)</sup>. Inzwischen (1928) war die Auffassung von den einheitlichen Cellobiose-Bindungen auf strukturchemischem Wege erneut befestigt worden<sup>9)</sup>, und es gelang K. H. Meyer und W. Mark 1928, das Röntgen-Bild auch mit dieser Auffassung in Einklang zu bringen, indem sie nachwiesen, daß sich die Zweizahl durch digonale Schraubung, also kristallographisch, deuten läßt. Die Röntgen-Analyse ist beschreibender Art und hat sich von jeher der Strukturchemie anpassen müssen, nicht umgekehrt. In einem Punkte kann die Röntgen-Optik allerdings vielleicht einen Beitrag zur Strukturchemie liefern, in der Frage nach der Kettenlänge. Darüber wird weiter unten berichtet.

Jetzt, 1929, betrat H. Staudinger mit Experimentalarbeiten das Gebiet der Cellulose. Die Erforschung der Polymerisationsvorgänge erster Art war durch seine systematischen Arbeiten um 1926 soweit vorgeschritten, daß er ihnen ganz allgemein eine valenz-chemische Deutung geben und in wichtigen Fällen, wie dem Polyoxymethylen, Kettenform nachweisen konnte. Damit wuchs die erste Gruppe der Hochpolymeren von selbst mit der schon gefestigten älteren zweiten zusammen. Die Cellulose wird zum erstenmal 1925 in diesem Zusammenhang erwähnt. Später, nach Entdeckung krystallisierter Polyoxymethylene, wurde diese Beziehung befestigt. Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen fiel schließlich gänzlich fort, und seither spricht man allgemein auch von Cellulose und Eiweiß als hochpolymeren Stoffen. Für die Cellulose ergab sich daraus die Bestätigung ihres bereits gesicherten valenzchemisch-hochmolekularen Aufbaues, und zwar in Kettenform, die gleichfalls schon gut begründet war. Zu der Frage jedoch, wie die Bindungen sind, und ob sie einheitlich sind oder nicht, konnte kein Beitrag gegeben werden. Man kann eher sagen, daß durch die Cellulose und die Eiweißkörper die Lehre von den übrigen Polymeren gestützt wurde, als umgekehrt. Begriffe wie polymerhomologe Reihen waren an der Cellulose und ihren Abbauprodukten, den Dextrinen und der Cellobiose bereits geläufig.

Aus der einheitlichen, durch die Polysaccharide erweiterten Kenntnis von den hochpolymeren Stoffen erwuchs H. Staudingers Lehre von der Viscosität. Ihr sind an der Cellulose 2 Aufgaben zugefallen. Die eine ist kolloidchemischer Art; sie überschreitet die Grenze des Moleküls und behandelt z. B. die Frage, ob die gebündelten Ketten-Moleküle der gewachsenen Cellulose-Krystalle in Lösung teilweise assoziiert bleiben oder bis zu einzelnen Fäden auseinanderfallen. Diese nicht strukturchemische, hauptsächlich von K. H. Meyer, H. Mark und H. Staudinger erörterte Frage soll hier nicht berührt werden, ebensowenig wie die nach der Form in Lösung (H. Staudinger: gestreckt, W. Kuhn: ellipsoid)<sup>10)</sup>. Die andere Frage betrifft die Kettenlänge. Sie ist die einzige

<sup>9)</sup> vergl. Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 291, Anm. [1931].

<sup>9)</sup> mit E. Braun, A. **460**, 288, **461**, 130 [1928]; über vorangehende mündl. Mitteilung dieser Ergebnisse (München, April 1927; Ludwigshafen, Nov. 1927) vergl. A. **460**, 291, Anm. u. „Tannin, Cellulose, Lignin“, S. 98, Anm. 5 [1933].

<sup>10)</sup> Literatur: Naturwiss. **14**, 346 [1936].

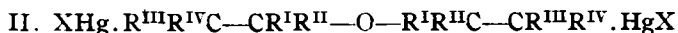
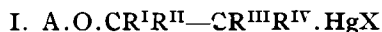
strukturchemische Frage, die von der Viscositätslehre an der Cellulose behandelt werden kann<sup>1)</sup>. Für die Kettenlänge liegen 3 Angaben vor. Die erste ist die Endgruppen-Bestimmung<sup>2)</sup>, die nach W. N. Haworth (1932) eine untere Grenze von 200 Glucose-Einheiten für die mittlere Kettenlänge ergeben hat. Die zweite Angabe stammt aus der Röntgen-Analyse; die von ihr angegebene Länge des geordneten Teils (Krystallits) der Bündel von Ketten-Molekülen ist auch als untere Grenze für die durchschnittliche Länge der Moleküle selbst zu bewerten. Gefunden wurden gegen 100 Einheiten. Wenn, wie wahrscheinlich, die geordneten Bündel an den Enden aufgezaust sind (overlapping, G. Ritter), ist die wahre durchschnittliche Kettenlänge größer. H. Staudinger gibt auf Grund viscosimetrischer Messungen die Größenordnung 1000 für den Polymerisationsgrad der Cellulose an. Die Aussagen bewegen sich also zwischen einigen 100 Einheiten und 1000 Einheiten. Vom strukturchemischen Standpunkte ist dieser Unterschied nicht allzu groß, denn ein Kettenmolekül von 200 Gliedern und 199 Bindungen braucht sich nur einmal mit sich selbst zu verbinden, um den Polymerisationsgrad 400 zu erreichen; eine weitere Bindung (400 + 400) führt bereits an die Größenordnung 1000 hin.

Die Redaktion schließt damit die theoretische und polemische Behandlung dieser Frage.

**297. A. N. Nesmejanow und R. Ch. Freidlina: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, XIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Darstellung eines neuen Typus von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen als Strukturbeweis von Alkanol- und  $\beta$ -Alkoxy-alkyl-mercurisalzen.**

[Aus d. Laborat. für Organometallverbindungen d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R., Organ.-chem. Institut, Zelinsky-Abteilung.]  
(Eingegangen am 9. Mai 1936.)

Die von K. A. Hofmann und Sand entdeckten und in einer Reihe klassischer Untersuchungen studierten Verbindungen von Olefinen bzw. ihren Derivaten mit Mercurisalzen<sup>2)</sup> zeigen bekanntlich eine doppelsinnige Reaktionsfähigkeit. Ein größerer Teil der Reaktionen bestätigt die Hofmannsche Struktur für 2 bekannte Reihen dieser Substanzen:



(A = H oder Alkyl<sup>3)</sup>, X = Anion, R = beliebiges Radikal oder H).

<sup>1)</sup> Die Aussage stützt sich auf die Beziehung zwischen Viscosität und anderweitig ermittelter Molekülgröße der Cellulose und ihrer Abbauprodukte und schließt auf Grund von Extrapolationen die Forderung nach ungestörter eindimensionaler Ausbildung des gesamten Ketten-Moleküls in sich ein.

<sup>2)</sup> „Unter 30 Glucose-Resten noch nicht einer, wahrscheinlich überhaupt keiner endständig“ und „Wir können uns z. B. vorstellen, daß zunächst viele hundert Glucose-Reste — valenzchemisch miteinander verbunden sind“; mit E. Braun, A. 460, 289, 297 [1928].

<sup>3)</sup> IX. Mitteil.: B. 67, 971 [1934]; X.: Wissenschaftl. Ber. d. Moskauer Staats-Univ. 8, 291 [1934]; XI.: B. 68, 565 [1935]; XII.: Journ. allgem. Chem. 5, 1268 [1935] (russ.).

<sup>2)</sup> Hofmann u. Sand, B. 33, 1340, 1353, 2692 [1900]; Sand, B. 34, 1385, 2906 [1901]; 35, 3170 [1902]; 36, 3704 [1903].

<sup>3)</sup> Schrauth, Schoeller u. Struensee, B. 43, 695 [1910]; 44, 1048 [1911]; Schoeller u. Schrauth, B. 46, 2864 [1913].