

### 134. Kurt Hess und Fritz Neumann: Endgruppen-Frage und Konstitution der Cellulose\*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 4. März 1937.)

Die im vorangehenden beschriebene Methode zur quantitativen Endgruppen-Bestimmung bei Polysacchariden wurde zunächst auf Cellulose angewendet. Nachdem erwiesen war, daß hierfür nur natürliche Fasern in Frage kommen<sup>1)</sup>, mußte zunächst festgestellt werden, ob und welche Faktoren bei der Vorbehandlung (Abtrennung aus dem Verband der natürlichen Gewebe und Reinigung) und der Methylierung der Fasern auf das Ergebnis von Einfluß sind.

Zur Untersuchung kamen eine handelsübliche technisch gebleichte Ramie (Marke C II, Erste Deutsche Ramie-Gesellschaft, Emmendingen in Baden), handelsübliches Baumwoll-Kardenband (Vogtländische Baumwollspinnerei, Hof i. Vogtland) sowie eine von der Hersteller-Firma (Massasoit MFG. Co., Fall River, Mass., U. S. A.) nur physikalisch zur Gewinnung von Standard-Cellulose (Amerikanische Chemische Gesellschaft) gereinigte Baumwolle.

In Tab. 1 unter Nr. 1 bis 4 sind die Ergebnisse für diese Faser-Präparate zusammengestellt, wobei Methylierung, Spaltung und Aufarbeitung wie in den vorangehenden Mitteilungen<sup>2)</sup> durchgeführt wurden, indes ohne Vorkehrungen zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes während der Reinigung und Methylierung. Nach diesen Versuchen wird tatsächlich eine wesentliche Menge Pentamethyl-glucose gefunden, so daß, da hydrolytische Einflüsse mindestens bei den Versuchen 2, 3 und 4 ausgeschlossen erscheinen, gefolgert werden sollte, daß diese Präparate die in der letzten Spalte der Tab. 1 angegebene mittlere Kettenlänge besitzen.

Bei Ramie C II konnte man annehmen, daß die verhältnismäßig kurze Kettenlänge auf die technische Vorbehandlung (Bleiche) zurückzuführen ist. Da sich jedoch bei Baumwollpräparat Nr. 4, das bis zum Ende der Methylierung nur mit alkalischen Mitteln in Berührung gekommen war, so daß ein hydrolytischer Abbau durch die Vorbehandlung nicht in Frage kam, auch eine auffallend niedrige Kettenlänge ergab, entstand der Verdacht, daß bei der Methylierung noch ein bis dahin unbekannter Einfluß im Spiele war. Die Annahme lag nahe, daß dieser in einer Nebenwirkung des Dimethylsulfates besteht. Bei dem heterogenen Charakter der Reaktion war denkbar, daß infolge gestörter Diffusionsverhältnisse stellenweise am Reaktionsort eine vorübergehende Säuerung auftritt, die zur Hydrolyse führt.

Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurde unter Verwendung gleichen Ausgangsmaterials vergleichsweise mit 200 (Vers.-Nr. 2 in Tab. 1) und mit 400 (Vers.-Nr. 3) ccm Dimethylsulfat für je 20 g Fasern methyliert. Das Ergebnis war überraschend, indem bei der größeren Menge Dimethylsulfat eine wesentlich kleinere Menge Pentamethyl-glucose entstanden war. Eine

\*) I.V. Mitteil. über Cellulose (LIV. Mitteil. vergl. K. Hess u. K. Dziengel, B. **68**, 1594 [1935]). Über die Ergebnisse dieser Untersuchung ist erstmalig von K. Hess gelegentlich des Chemikertreffens in München am 10. Juli 1936 berichtet worden (vergl. K. Hess, Angew. Chem. **47**, 841 [1936]; Chem.-Ztg. **60**, 611 [1936]).

<sup>1)</sup> K. Hess u. F. Neumann, B. **70**, 710 [1937].

<sup>2)</sup> I. c.

schädliche Nebenwirkung des Dimethylsulfates war darum ausgeschlossen<sup>3)</sup>. Der große Unterschied im Gehalt an endständigen Gruppen schien vielmehr jetzt darauf hinzudeuten, daß diese aus Faseranteilen hervorgehen, die während der Methylierung von der Lauge aufgenommen werden. (Bei 400 ccm Dimethylsulfat verweilten die Fasern in der 45-proz. Lauge doppelt so lange bei 60° als bei Verwendung von 200 ccm).

Um uns auch über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, haben wir bei der Vorbehandlung der Cellulose nach der Einwirkung von 5 und von 2-proz. Natronlauge noch eine mehrmalige Nachbehandlung mit 9-proz. Natronlauge (98°) angeschlossen (Vers.-Nr. 4 in Tab. 1), von der Überlegung ausgehend, daß bei dieser Konzentration stärkere Quellung aufzutreten beginnt<sup>4)</sup> und dementsprechend bessere Gelegenheit zur Entfernung alkalilöslicher Bestandteile, die nach unserer Annahme die Hauptmenge an Pentamethyl-glucose geliefert haben könnten, gegeben ist. Aber auch dieser Versuch führte zu einem unerwarteten Ergebnis.

Trotzdem der Verlust bei der „Reinigung“ fast 30% betrug, alle Nicht-Cellulose-Bestandteile („Hemicellulosen“) also sicher abgeführt waren, war der Endgruppen-Gehalt gegenüber Vers. Nr. 3 auf das Zehnfache gestiegen.

Nach allen diesen Erfahrungen konnte der in Frage stehende Faktor für die unübersichtlichen Verhältnisse bei der Endgruppen-Bestimmung nur der Luftsauerstoff sein. Infolgedessen wurde sowohl die Vorbehandlung als auch die Methylierung der Baumwolle unter vollständigem Ausschluß von Luft wiederholt, wobei auch die zur Freilegung des Lumens in 2 bis 3 mm lange Stapel geschnittenen Fasern vor dem Einbringen in das Methylierungsgefäß erschöpfend mit sauerstofffreiem Stickstoff entlüftet waren<sup>5)</sup>. Der Versuch zeigte, daß derartig behandelte Fasern bei der Endgruppen-Bestimmung Pentamethyl-glucose auch nicht spurenweise erkennen lassen. Da bei der Genauigkeit der Methode selbst wenige Milligramm sicher nachweisbar sind, muß aus diesem eindeutig negativen Ergebnis gefolgert werden, daß in der natürlichen Cellulose eine derartige Gruppe überhaupt nicht vorhanden ist.

Der für die Beispiele Nr. 1 bis 4 der Tab. 1 nachgewiesene Gehalt an Endgruppen ist also ähnlich wie bei den Präparaten der Cellulose-acetate künstlich entstanden, und zwar in diesen Fällen im Verlaufe der Vorbehandlung und der Methylierung durch eine bei Endgruppen-Bestimmung an

---

<sup>3)</sup> Bei der großen Bedeutung, die die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali für die Konstitutionsforschung bei den Oligo- und Polysacchariden hat, verdient dieser Befund besonders hervorgehoben zu werden.

<sup>4)</sup> Außerdem beobachtet man bei dieser Konzentration nach K. Hess u. C. Trogus (Ztschr. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 696 [1936]) im Röntgen-Diagramm die ersten Andeutungen für das Auftreten von Natroncellulose I, so daß angenommen werden kann, daß bei dieser Konzentration die Lauge bereits in das Micell-Innere eindringt und alle im intermicellaren Raum vorhandenen Nicht-Cellulose-Bestandteile erfaßt hat.

<sup>5)</sup> Die unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgte Reinigung der Fasern mit verdünntem Alkali gemäß Angabe in Tab. 1 ist von Hrn. Dr. E. Leckzyck mit Hilfe einer von ihm entwickelten Anordnung, über die später berichtet wird, durchgeführt worden.



K. H. Meyer und H. Mark<sup>10)</sup> mit Kettenlängen von etwa 600 A<sup>0</sup> entsprechend etwa 120 C<sub>6</sub> nicht in Frage kommen, da nach diesem Modell Pentamethyl-glucose in Ausbeute von etwa 0.8% (vergl. dazu vorletzte Spalte in Tabelle 1) zu erwarten gewesen wäre, die unter allen Umständen hätte gefunden werden müssen.

Es besteht jetzt die Alternative, daß die Molekülkette der Cellulose so lang ist, daß selbst bei der verfeinerten Methode der Endgruppen-Bestimmung ein etwaiger Endgruppen-Gehalt der Erfassung entgeht, d. h. daß das Molekül aus mindestens mehreren zehntausend C<sub>6</sub>-Gruppen besteht oder daß, wie W. N. Haworth<sup>11)</sup> bei seiner Entscheidung berücksichtigt hat, das Cellulosemolekül überhaupt keine Kette, sondern ein ringförmiges Gebilde darstellt, wobei — was wir allerdings besonders betonen möchten — die Zahl der Ringglieder (C<sub>6</sub>) noch völlig unbekannt bleibt. Da für die Annahme eines Riesen-Moleküls des angegebenen Umfanges mit offener Kette zurzeit keine zwingenden Gründe vorliegen, diese Möglichkeit gegenüber den experimentellen Befunden der vorliegenden Untersuchung jedenfalls recht gekünstelt erscheint, so kommt nur ein Ring-Molekül in Frage.

Es bedarf keiner weiteren Ausführungen, daß sich unter diesen Umständen manches in den bisherigen Vorstellungen über den Bau der Cellulose und ihrer Abbau-Produkte ändert. In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß es jetzt auch keinen Sinn mehr hat, bei den Präparaten Nr. 1 bis 4 der Tab. 1 sowie bei jedem anderen „Endgruppen“ liefernden Cellulosepräparat (z. B. den Cellit-Präparaten von Haworth) den Endgruppengehalt als Maß für eine mittlere Kettenlänge anzusehen. Entsprechend dem heterogenen Charakter der Endgruppen erzeugenden Reaktion ist nicht zu erwarten, daß der Abbau sich gleichmäßig an allen Molekülen vollzieht, sondern daß nach Beendigung der Vorbehandlung sicher noch sehr viele unveränderte Moleküle vorhanden sind, die — weil sie selbst keine Kette darstellen, bzw. an der Bildung von Pentamethyl-glucose nicht beteiligt sind — bei der Ermittlung der mittleren Kettenlänge ausgeschlossen werden müßten.

Auch der viel erörterte Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekülgröße wird hierdurch berührt. Infolge des unkontrollierbaren Gehaltes der Cellulosepräparate an Hydrolysen- und Oxydations-Produkten wird der Zusammenhang zwischen der durch Endgruppen-Bestimmung gefundenen „mittleren“ Kettenlänge und den Viscositätseigenschaften der Lösungen sehr

<sup>10)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 593 [1928]; K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe 1930, S. 111 u. S. 118—122; K. H. Meyer u. W. Lotmar, Helv. chim. Acta **19**, 77 [1936]. K. H. Meyer ändert dieses auf Grund von Intensitätsbetrachtungen aufgestellte Modell neuerdings (B. **70**, 270 [1937]) dahingehend ab, daß er den Hauptvalenz-Ketten einen verschiedenen Richtungssinn gibt, so daß hierdurch nummehr die Möglichkeit zu Ringschlüssen zwischen je zwei Ketten gegeben wäre. Diese Abänderung zeigt, wie verschiedenartig das Röntgen-Diagramm der Cellulose doch letzten Endes gedeutet werden kann. Nach unseren eingehenden Erfahrungen an den Cellulose-Derivaten (Faserperiodenregel: gerade und ungerade Vielfache von C<sub>6</sub> [K. Hess u. C. Trogus, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, Bd. IV, S. 56—64 [1934]]; keine zweizählige Schraubenachse [zuletzt z. B. J. Gundermann in Ztschr. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 706—707 [1936]]) sind wir überzeugt, daß auch dieses Modell noch nicht das letzte sein kann.

<sup>11)</sup> B. **65** (A) 60 [1932].

Tabelle 1. Scheinbare Kettenlänge der Cellulose in Abhängigkeit von Ausgangsmaterial und Methylierungsbedingungen.

Nr.	Präparat	Vorbehandlung	Methylomse- bedingungen		Bemerkung	Methyl-cellulose			Pentamethyl-glucose in mg	Scheinbare Kettenlänge in C <sub>4</sub> )
			ccm. Dimethylsulfoxid je 20 g Faser	200		Ausbeute % d. Th.	% OCH <sub>3</sub>	Zur Spaltung verwendet in g		
1	Ramie (C II)	technisch gebleicht	200	200	wie üblich ohne Luft-ausschluß	90	40.1	132	370	0.28 254.9)
2	Baumwolle (techn. Kardend- band)	Alkohol-Benzol, 3-mal 5-proz. NaOH (20%), 5-mal 2-proz. NaOH (95%)	200	200	wie üblich ohne Luft-ausschluß	93.5	41.6	156.4	104.7	0.087 1075)
3	Baumwolle für Standard-Cellulose	Alkohol-Benzol, 3-mal 5-proz. NaOH (20%), 8-mal 2-proz. NaOH (98%), 5-mal 9-proz. NaOH (98%)	400	200	Luft-ausschluß	95.5	41.0	91.1	23.3	0.056 2810 285)
4	wie 2	wie 2	400	200	Luft-ausschluß	96	41.9	156.1	393.8	0.25 285)
5	wie 4	Alkohol-Benzol, 7-mal 2-proz. NaOH (98%), unter völligem Luftausschluß	200	200	Vollständiger Luft-ausschluß	97.5	42.2	115.2	0	0 ∞)

<sup>1)</sup> Berechnet unter Berücksichtigung des Methoxygehaltes der Methyl-cellulose, verp. vorangehente Mitteilung S. 725.  
<sup>2)</sup> In Tabelle 1, Angew. Chem. 49, 841 [1938], ist die Kettenlänge (390 C<sub>4</sub>) auf die Gesamtmenge verwendeter Methyl-cellulose, also ohne Berücksichtigung des Methoxygehaltes, berechnet worden.

Table 2.

Nr.	II		III	IV	V	VI	VII	VIII			IX		
	Methyl-cellulose		Spaltzucker in g nach Hydrolyse von II (42-proz. HCl)	Methyl-glucoside von III	Methyl-glucoside IV nach Abdest. von mindermeth. Anteilen	Zucker aus V	Methyl-glucoside aus VI (nach Auskryst. von 2,3,6-Trimethyl-glucose) zur Phosphorylierung	Pentamethyl-glucosehaltige Destillate in mg nach Abschleudung der OH-haltigen Glucoside aus Ba-Phosphate	Destillation über Natrium:			Endgruppen mg	% OCH <sub>3</sub> (ber. 62.0)
1	40.1	132.0	123.1	127.2	100.8	94.8	2.83	370	1. 104.7	2. —	3. —	370	60.4 <sup>1)</sup>
2	41.6	156.4	164.2	166.1	124.3	114.5	6.0	135.6	104.7	24.6	23.3	104.7	60.3 <sup>2)</sup>
3	41.0	91.1	98.6	96.8	82.6	77.2	2.9	37.4	24.6	41.1	393.8	23.3	60.6 <sup>1)</sup>
4	41.9	156.1	153.0	162.0	124.8	114.2	12.9	551.2	41.1	4.2 <sup>1)</sup>	—	393.8	57.7 <sup>3)</sup>
5	42.2	115.2	123.6	125.2	106.0	57.3	10.3	9.3	—	—	—	0	—

<sup>1)</sup> Noch nicht nach der in der folgenden Mitteilung beschriebenen Arbeitsweise bestimmt.  
 Bestimmung angewendet wurde, die bei reiner Pentamethyl-glucose richtige Methoxywerte ergibt, nicht der Wert dieses Präparates noch um fast 2% hinter dem berechneten zurück. Um die offenbar noch vorhandene Verunreinigung zu entfernen, wurde das Präparat in üblicher Weise versetzt und das Hydrolyseprodukt in dem in der vorangehenden Mitteilung Abb. 1 wiedergegebenen Desulfatierungsapparat vollständig gesammelt. Die Kristalle zeigten einen Methoxygehalt von 52.6% (ber. 52.5% für Tetramethyl-glucose).  
<sup>2)</sup> Um möglichst große Mengen von 2,3,6-Trimethyl-glucose abzuscheiden zu können, wurde in diesem Falle zwecks weitgehender Entfernung der Kristallisationsstemen mindermethylierten Anteile zweimal destilliert.  
<sup>3)</sup> Methoxygehalt nur 14.2%. Die Substanz ist auch im Gegensatz zu Pentamethyl-glucose in Wasser unlöslich.  
<sup>4)</sup> Präparat enthält auch merkbare Mengen des Oxydationsproduktes.

unübersichtlich, wenn, wie man glaubt, für die mechanischen Eigenschaften der Lösungen nicht die Micelle, sondern die Moleküle verantwortlich sind<sup>12)</sup>. Die Viscosität der für Vers. Nr. 5 verwendeten Methyl-cellulose war für eine 0.2-proz. Lösung in Chloroform  $\eta_{rel} = \sim 13$ , woraus sich ein  $[\eta]$  von  $\sim 15$  ergibt<sup>13)</sup>. Unter der Annahme einer  $K_m$ -Konstante von  $6 \times 10^{-4}$ , die wir aus der Viscosität der Präparate Nr. 2 und 4 (Tab. 1) ermittelt haben, ergibt sich eine Kettenlänge von  $\sim 2000 C_6$ , wonach für die zur Spaltung verwendete Methyl-cellulose-Menge ein Gehalt an Pentamethyl-glucose von etwa 50 mg zu erwarten war, ein Betrag, der uns bei der Zuverlässigkeit des Verfahrens unter keinen Umständen hätte entgehen können.

Ebenso wie eine Riesenkette von z. B. 20 bis 30000  $C_6$ , die wir indes aus dem angegebenen Grunde ablehnen, mit den bekannten Schätzungen der Größe des Cellulosemoleküls nach dem Grundsatz der polymerhomologen Reihe in Widerspruch steht, führt auch die Annahme eines Ringes mit sehr großer Gliederzahl bei Heranziehung der verschiedenen Präparate zur Beurteilung der Molekülgröße aus den mechanischen Eigenschaften ihrer Lösungen zu recht unwahrscheinlichen Folgerungen, worauf indes hier noch nicht näher eingegangen werden soll.

Die systematische Anwendung der Endgruppen-Methode auf Cellulose-Präparate verschiedener Herkunft, Reinigung und Nachbehandlung läßt eine weitere Einschränkung in der Frage nach dem Bau des Cellulosemoleküls erwarten.

#### Versuchsbelege.

Aus Gründen der Raumersparnis sind die Einzelheiten der Versuchsergebnisse tabellarisch wiedergegeben (vergl. Tab. 2); die Nummerierung der Präparate in Tab. 2 entspricht der in Tab. 1.

#### Bemerkungen zu Versuch Nr. 5 (Tab. 2).

Beim Einengen des Filtrates von den Bariumsalzen erfolgte kurz vor der Verflüchtigung der letzten Lösungsmittelreste plötzlich eine teilweise Verharzung des Rückstandes. Durch den peinlichen Ausschluß des Luftsauerstoffs sind offenbar bis hierher temperaturempfindliche Stoffe aus der Faser mit durchgeschleppt worden, die beim Arbeiten ohne Rücksicht auf den Luftsauerstoff schon bei der Vorbehandlung entfernt werden. Es sei bemerkt, daß die für diesen Versuch verwendete Rohbaumwolle zwecks möglicher Schonung des Materials nicht erschöpfend gereinigt worden war. Die Fasern waren nach der Extraktion mit 2-proz. Natronlauge auch noch etwas verfährt.

Im Gegensatz zu diesen empfindlichen Stoffen ist die Pentamethyl-glucose auch gegen höhere Temperaturen sehr beständig und hätte, falls im Rückstand anwesend, wenigstens in den schließlich verbleibenden 4.2 mg gefunden werden müssen. Statt dessen bestehen diese aus einem methoxylarmen, wasserunlöslichen Körper von aromatischem, etwas stechendem Geruch.

<sup>12)</sup> vergl. demgegenüber aber K. Hess, Chemie der Cellulose, S. 269.

<sup>13)</sup> K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 639 [1937].