

## 250. H. Staudinger und E. Husemann: Über hochpolymere Verbindungen, 161. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Bestimmung des Molekulargewichts von Polysacchariden nach der Endgruppenmethode.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Zur Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Produkte.

Die eindrucksvollste Methode zur Konstitutionsaufklärung eines organischen Stoffes, nämlich die Synthese, versagt bei Hochmolekularen; es ist nach den heutigen Methoden nicht möglich, 2000 Glucoseresste derartig schrittweise aneinanderzufügen, daß schließlich ein Makromolekül der Cellulose entsteht<sup>2)</sup>. Darum muß anders vorgegangen werden, um den Aufbau eines hochmolekularen Stoffes zu ermitteln<sup>3)</sup>. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Herstellung von polymerhomologen Reihen und die Überführung ihrer einzelnen Vertreter in polymeranaloge Produkte<sup>4)</sup>. So wurde die Konstitution von Cellulose<sup>5)</sup>, Stärke<sup>6)</sup> und Glykogen<sup>7)</sup> ermittelt und der Nachweis geführt, daß die Makromoleküle dieser drei Polysaccharide mehr als 1000 durch Hauptvalenzen gebundene Glucoseresste enthalten; denn beim Überführen der verschiedenen polymerhomologen Polysaccharide in ihre Acetate ändert sich ihr Polymerisationsgrad nicht; ebenso werden beim Verseifen der Acetate die Ausgangsprodukte zurückerhalten, wie folgende Übersicht zeigt (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Überführung von Polysacchariden in polymeranaloge Produkte.

	Polymerisationsgrade der		
	Polysaccharide	Triacetate	Polysaccharide aus Triacetaten durch Verseifung
Cellulosen .....	500	505	490
	1000	970	955
	1600	1650	1630
Stärken .....	185	190	185
	560	540	570
	940	960	870
Glykogene .....	410	400	410
	1750	1700	1730
	5000	5300	5300

<sup>1)</sup> 160. Mitteil. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochem. **43** [1937] im Druck. Zugleich 23. Mitteil. über Cellulose; 22. Mitteil. H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937]; 21. Mitteil. H. Staudinger, Svensk kem. Tidskr. **49**, 2 [1937].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Angew. Chem. **49**, 801 [1936].

<sup>3)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert.

<sup>4)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 69 [1929].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 219 [1937].

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. H. Eilers, B. **69**, 819 [1936]; H. Staudinger u. E. Husemann, A. **527**, 195 [1937].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. E. Husemann, A. **530**, Heft 1 [1937].

Die Stabilität der Teilchen bei chemischen Umsetzungen beweist, daß sämtliche sie aufbauenden Glucosereste durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen gebunden sind. Deren Größe, also der Polymerisationsgrad der Polysaccharide, wurde dabei durch viscosimetrische und osmotische Messungen bestimmt. Es ist erstaunlich, daß man mit Makromolekülen dieser Größe gleichartige Umsetzungen unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts vornehmen kann wie bei niedermolekularen Stoffen, z. B. den Oligosacchariden<sup>8)</sup>.

#### Endgruppenmethode.

Eine weitere Methode zur Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Produkte besteht in der Bestimmung des Mengenanteils, den eine charakteristische Endgruppe am Gesamtmolekül hat. Diese Methode hat beim ersten Eindringen in das Gebiet der makromolekularen Chemie wesentliche Dienste geleistet, so bei der Konstitutionsaufklärung der Polyoxymethylene<sup>9)</sup> und Polyäthylenoxyde<sup>10)</sup>. Bei Hochmolekularen führt sie jedoch nur dann zu einer Bestimmung ihres Baues und ihres Molekulargewichtes, wenn bei verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe der Nachweis geführt wird, daß der Anteil der Endgruppe am Gesamtmolekül sich entsprechend dem nach einer physikalischen Methode bestimmten Teilchengewicht ändert, also wenn z. B. die kryoskopische Methode zu den gleichen Molekulargewichten dieser Stoffe führt, wie die Endgruppenmethode. Bei den Polyoxymethylenen ist die Endgruppenmethode noch besonders übersichtlich, weil hier die Hauptbestandteile des Moleküls auch leicht analytisch ermittelt werden können.

Tabelle 2.

Molekulargewichtsbestimmung der Polyoxymethylen-dimethyläther nach der kryoskopischen und Endgruppen-Methode\*).

Schmp. in °	CH <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		Durchschnitts- Molekulargewicht		Durchschnitts- Polymeri- sationsgrad
	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %	kryoskop.	nach Endgruppen- methode	
31—34	79.7	79.64	18.5	20.36	233	226	6
140—143	92.7	93.70	5.5	6.30	650	736	23
152—156	94.8	95.50	4.1	4.50	1010	1036	33
161—163	97.1	97.02	2.9	2.98	1610	1546	50
165—170	98.0	98.11	1.9	1.89	2490	2446	80
170—180	98.2	98.34	1.8	1.66	2830	2746	90
170—175	98.4	98.50	1.6	1.50	2950	3046	100.

\*) vergl. H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 232.

Eine solche Endgruppenmethode wurde weiter von Carothers<sup>11)</sup> zur Ermittlung des Molekulargewichtes von Polyestern benutzt. Es ist ferner der Ver-

<sup>8)</sup> Die Umsetzungen müssen natürlich, wenn ein Abbau vermieden werden soll, unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln (Ausschluß von Sauerstoff und Abwesenheit hydrolysierender Säuren) vorgenommen werden.

<sup>9)</sup> H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* 8, 41 [1924]; H. Staudinger u. W. Kern, Buch, S. 232.

<sup>10)</sup> H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch, S. 287.

<sup>11)</sup> *Journ. Amer. chem. Soc.* 55, 4714 [1933], u. a. Arbeiten.

such unternommen worden, diese bei relativ niedermolekularen hemikolloiden synthetischen Hochpolymeren brauchbare Methode auch zur Molekulargewichtsbestimmung sehr hochmolekularer eukolloider Naturprodukte zu verwenden. So hat z. B. R. Pummerer<sup>12)</sup> gehofft, durch Bestimmung einer charakteristischen Endgruppe das Molekulargewicht von Kautschuk ermitteln zu können. Es ist allerdings wenig wahrscheinlich, daß man bei hochmolekularen Produkten vom Polymerisationsgrad 2000 eine Endgruppe, hauptsächlich wenn sie nicht besonders charakteristisch ist, analytisch mit genügender Sicherheit bestimmen kann<sup>13)</sup>. Wollte man aus dem Gehalt des Kautschuks an einer bestimmten Fremdgruppe Schlüsse auf sein Molekulargewicht ziehen, so müßte nachgewiesen werden, daß diese Fremdgruppe auch tatsächlich eine charakteristische Endgruppe ist.

### Endgruppenmethode bei Polysacchariden.

Nachdem in den Jahren 1921—1927 auf Grund der Anregung von P. Karrer, M. Bergmann, R. O. Herzog u. a. neue Vorschläge über den Aufbau der Polysaccharide diskutiert wurden, kehrte man von 1927 ab vor allem auf Grund der Erfahrungen bei synthetischen Hochpolymeren wieder zur Kettenformel der Polysaccharide zurück<sup>14)</sup>, und heute gilt wohl die von Sponsler und Dore<sup>15)</sup> und Haworth<sup>16)</sup> vorgeschlagene Formel der Cellulose als bewiesen. Es wurde vielfach verallgemeinernd angenommen, daß sämtliche Polysaccharide aus solchen Kettenmolekülen aufgebaut seien<sup>17)</sup>. Auf Grund dieser Vorstellungen versuchten Haworth und Mitarbeiter das Molekulargewicht von Polysacchariden durch eine Endgruppenmethode zu ermitteln<sup>18)</sup>. Sie spalteten die methylierten Polysaccharide mit Salzsäure und bestimmten die Menge der Tetramethylglucose unter den Spaltstücken. Sie gingen dabei von der Annahme aus, daß beim Vorliegen von Kettenmolekülen, in denen die Glucosereste gleichartig aneinander gereiht sind, der Gehalt an Tetramethylglucose um so geringer sein muß, je länger die Ketten sind. Bei der Cellulose fanden Haworth und Machermer<sup>19)</sup> tatsächlich einen relativ geringen Gehalt an Tetramethyl-

<sup>12)</sup> R. Pummerer, G. Matthäus u. L. Socias-Viñals, B. **69**, 170 [1936].

<sup>13)</sup> Buch, S. 47.

<sup>14)</sup> K. Freudenberg hat, B. **54**, 767 [1921], auf die Kettenformel der Cellulose hingewiesen, ohne allerdings in seinen Arbeiten in den Jahren 1921—1926 zu den damals aktuellen Problemen der Cellulosechemie Stellung zu nehmen (vergl. II. Mitteil. über Cell. u. Lignin: H. Urban, Cellulosechem. **7**, 75 [1926]; vergl. dazu sein Buch: Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 105; ferner Chem.-Ztg. **60**, 853, 875 [1936]). In seiner historischen Zusammenstellung, B. **69**, 1627 [1936], übersieht er, daß 1926 eine Dissertation von K. Frey, Zürich, über die Konstitution der Polysaccharide erschienen ist, in der dieses Problem experimentell behandelt wurde. Vergl. H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, B. **63**, 2308 [1930].

<sup>15)</sup> Colloid Symposium Monogr. **1926**, 174.

<sup>16)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **1927**, 295.

<sup>17)</sup> vergl. K. Freudenberg, B. **63**, 1510 [1930]; ferner sein Buch Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933.

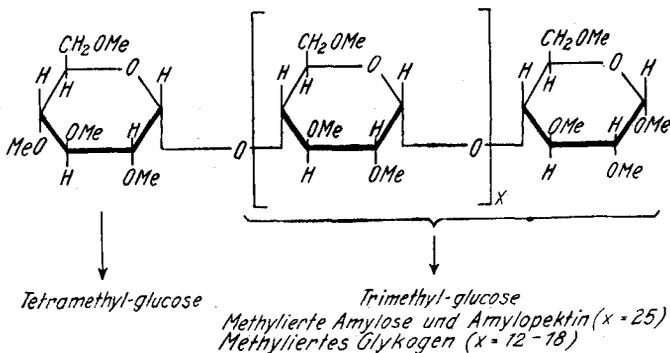
<sup>18)</sup> W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270, 2372; W. N. Haworth, Die Konstitution der Kohlehydrate, Steinkopff 1931, ferner B. **65**, (A) 43 [1932].

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270, 2372.

glucose, und zwar einen solchen von 0.5—1%, wenn von wenig abgebauter Trimethyl-cellulose ausgegangen wurde, während bei stark abgebauten Cellulose-Derivaten der Gehalt an Tetramethyl-glucose erheblich größer, nämlich 4—10% ist. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die vorliegende Trimethyl-cellulose einen Polymerisationsgrad von mindestens 150—200 besitzt, was mit den Molekulargewichtsbestimmungen der Acetyl-cellulose, dem Ausgangsprodukt für die Trimethyl-cellulose, in guter Übereinstimmung stand<sup>20</sup>). Allerdings wird dadurch nur eine Mindestgröße für das Molekulargewicht der Cellulose ermittelt, worauf die Autoren schon hinwiesen.

Bei der Stärke<sup>21</sup>) und beim Glykogen<sup>22</sup>) wurde von Haworth und Mitarbeitern auf Grund der gleichen Methode angenommen, daß deren Fadenmoleküle sehr viel kürzere Ketten enthielten; denn die Menge Tetramethyl-glucose, die durch Spaltung der Trimethyl-stärke erhalten wurde, beträgt etwa 5%, aus Glykogen-trimethyläther wurde sogar bis zu 9% Tetramethyl-glucose gewonnen. Dieses führte die Autoren zu folgender Annahme über die Kettenlänge dieser beiden Polysaccharide<sup>23</sup>).

Formel 1.



Allerdings wurde bei dieser Schlußfolgerung nicht beachtet, daß Stärken mit den verschiedensten Eigenschaften nach der Methylierung und Spaltung ungefähr die gleiche Menge Tetramethyl-glucose liefern; erst aus sehr stark abgebauten Stärkedextrinen werden größere Mengen von Tetramethyl-glucose erhalten.

Da die Gewichte der Kolloidteilchen in den Lösungen von Stärke und Glykogen und ihren Derivaten sehr erheblich sind, so nahm Haworth an, daß diese durch osmotische Methoden bestimmte Teilchengröße nicht die Größe der Makromoleküle, sondern die von Micellen wiedergebe. Er führte z. B. folgendes aus<sup>23</sup>):

“In my view, however, there can be no doubt that the chemical unit of starch is of limited size, having an average molecular weight of about 5000 and that these units undergo aggregation to physical units of much larger dimensions.”

<sup>20</sup>) H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. **63**, 2331 [1930]; A. **501**, 162 [1933].

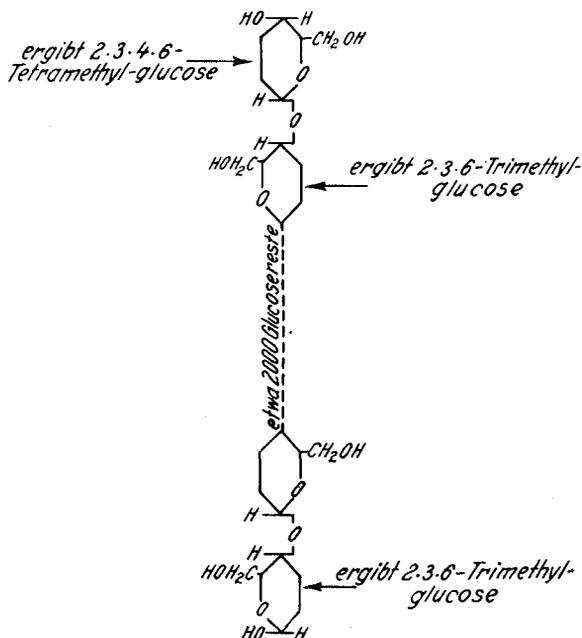
<sup>21</sup>) Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201, 1299.

<sup>22</sup>) Journ. chem. Soc. London **1932**, 2277; **1937**, 577.

<sup>23</sup>) W. N. Haworth, Chem. and Ind. **1935**, 865.

Durch die im ersten Abschnitt ausgeführten Untersuchungen ist bewiesen, daß die Kolloidteilchen in diesen Lösungen die Makromoleküle selbst sind. Die Haworth'schen Untersuchungen führen in Verbindung mit den viscosimetrischen und osmotischen Messungen zu folgenden Vorschlägen für die Formulierung der drei Polysaccharide.

Formel 2. Cellulose.



Danach haben nur die Makromoleküle der Cellulose einen fadenförmigen Bau, die der Stärke sind verzweigt, aber noch langgestreckt, und die des Glykogens sind infolge starker Verzweigung annähernd kugelförmig. Nur bei Fadenmolekülen kann die Endgruppenmethode zu einer Molekulargewichts-Bestimmung führen. Bei den stark verzweigten Molekülen der Stärke und des Glykogens führt sie zu unrichtigen Schlußfolgerungen.

Neuerdings hat K. Hess<sup>24)</sup> diese Haworth'sche Methode zur Molekulargewichts-Bestimmung der Cellulose aufgegriffen; F. Neumann und K. Hess<sup>25)</sup> haben die Abtrennung der Tetramethyl-glucose von den niedrigmethylierten Zuckern verbessert. Bei Anwendung dieser Endgruppenmethode auf die native Cellulose finden die Autoren bei einem Versuch nicht den erwarteten Gehalt an Tetramethyl-glucose<sup>26)</sup>. K. Hess zieht daraufhin die Schlußfolgerung, daß die bisherigen Angaben über Bau und Molekulargewicht der Cellulose, die sich vor allem auf osmotische Messungen in Verbindung

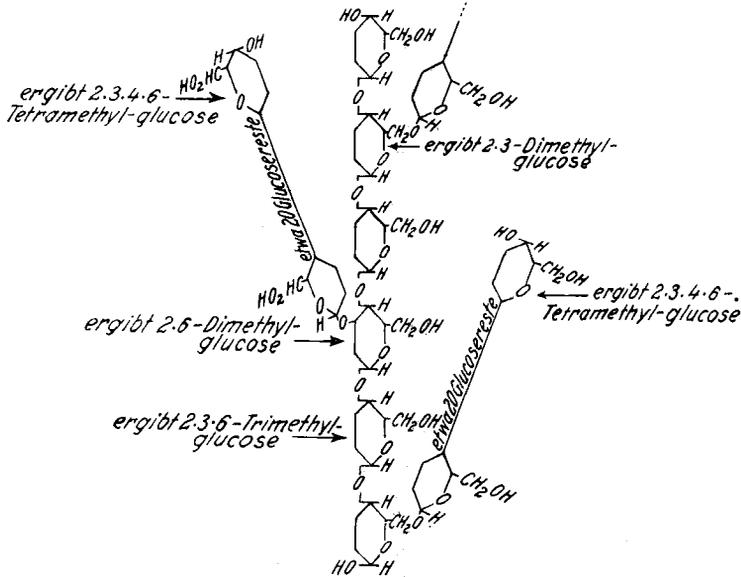
<sup>24)</sup> B. 70, 710 [1937].

<sup>25)</sup> B. 70, 721 [1937].

<sup>26)</sup> Dieser eine Versuch ist allerdings schon deshalb nicht beweisend, da die Konstitution des Destillationsproduktes, Spalte VIII, S. 732, nicht aufgeklärt ist.

mit Viscositätsmessungen stützen, unzutreffend sind<sup>27)</sup>. Auf seine weiteren theoretischen Erörterungen braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden; denn einmal berücksichtigt er die Untersuchungen des hiesigen Laboratoriums nicht, die den makromolekularen Bau der Cellulose durch Überführung in polymeranaloge Produkte auf Grund osmotischer und viscosimetrischer

Formel 3. Stärke.



Messungen beweisen; vor allem widersprechen seine heutigen Anschauungen über die Konstitution der Cellulose derartig seinen früheren<sup>28)</sup>, daß wohl erst eine Klärung seiner Ansichten auf diesem Gebiet abgewartet werden muß.

Über die Anwendung der Endgruppen-Methode auf diesem Gebiet sei nur folgendes gesagt. Es ist nicht möglich, aus einem negativen Ausfall der Endgruppenmethode bei der nativen Cellulose Schlüsse auf deren Molekulargewicht zu ziehen; denn es ist unbekannt, ob die Baumwoll-Cellulose oder die anderen nativen Cellulosen als Endgruppen Glucose-Reste entspr. Formel 2

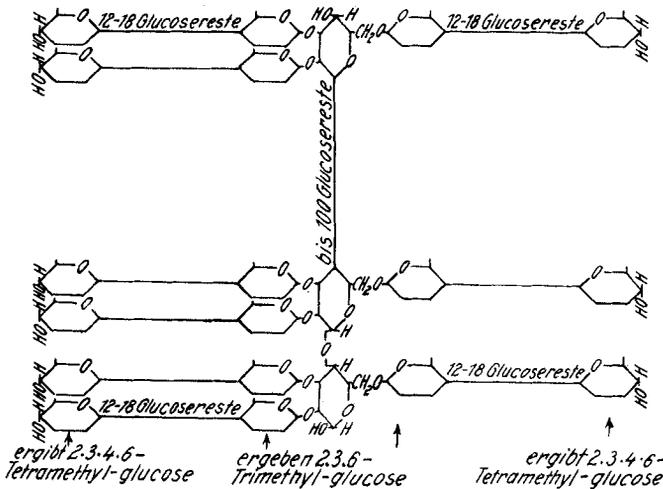
<sup>27)</sup> Die Viscositätseigenschaften der Lösungen hält K. Hess wegen eines unkontrollierbaren Gehaltes der Cellulosepräparate an Hydrolysen- und Oxydations-Produkten für unübersichtlich; vergl. B. **70**, 731 [1937]. Im gleichen Heft schlagen dagegen K. Hess und W. Philippoff, S. 639, eine neue charakteristische Viscositätskonstante  $[\eta]$  für Cellulose-Derivate vor, die mit den von uns eingeführten  $\lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right]$  Werten im wesentlichen identisch ist. Damit gibt K. Hess seinen früheren Standpunkt, B. **64**, 408 [1931], auf, daß die Viscosität der Cellulose-Lösungen durch Fremdhäute bedingt ist; er nähert sich damit weitgehend den von uns vertretenen Auffassungen.

<sup>28)</sup> Im Jahre 1921 stellte K. Hess, Ztschr. Elektrochem. **26**, 232 [1920], eine Kammformel der Cellulose auf, nach der die Cellulose eine den Gerbstoffen analoge Konstitution besitzen soll. In späteren Jahren vertrat er in zahlreichen Arbeiten die Auffassung, daß die Cellulose ein Glucose-anhydrid sei. Vergl. vor allem seine in den Annalen erschienenen Arbeiten von 1924—1928. In den letzten Jahren endlich faßte er die Cellulose als Biase-anhydrid auf.

besitzen. Es könnte auch irgendein anderer Zucker-Rest oder eine andere Gruppe, die sich bei der Größe des Makromoleküls nur außerordentlich schwer nachweisen läßt, als Endgruppe der nativen Cellulose vorhanden sein.

Dagegen sind die durch Säure-Abbau aus nativen Cellulosen gewonnenen Hydro-cellulosen nach Formel 2 konstituiert, unter der Voraussetzung, daß in der nativen Cellulose die Glucose-Reste gleichartig glucosidisch gebunden sind<sup>29)</sup>. Diese Annahme ist wahrscheinlich, weil meso- und eukolloide

Formel 4. Glykogen.



Cellulose-nitrate und Cellulose-acetate die gleiche Km-Konstante besitzen<sup>30)</sup>. Bei einer solchen polymerhomologen Reihe von mit Säuren abgebauten Hydro-cellulosen könnte durch Endgruppen-Bestimmung das Molekulargewicht ermittelt werden; dabei müßte vorerst an ganz niedermolekularen Oligosacchariden nachgewiesen werden, daß die Endgruppen-Methode zu brauchbaren Ergebnissen führt, daß diese also tatsächlich die erwartete Menge Tetramethyl-glucose bei der Spaltung ihrer Methyläther liefern. Erst nach einer solchen Vorarbeit kann die Ausdehnung dieser Methode auf höhermolekulare Cellulose-Derivate zu einwandfreien Ergebnissen führen.

<sup>29)</sup> Allerdings enthält die Cellulose nach den Versuchen von E. Schmidt, B. 69, 366 [1936], auf etwa 100 Glucosereste eine Carboxylgruppe. Danach wäre eine lange Kette doch nicht völlig gleichartig gebaut.

<sup>30)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, B. 68, 2320 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. 529, 219 [1937]. Vergl. die früheren Arbeiten von K. Freudenberg u. Mitarb., B. 63, 1510 [1930]; B. 65, 484 [1932]; A. 494, 41 [1932]; B. 66, 19 [1933], die durch Untersuchung des Abbaues bei niedermolekularen und hemikolloiden Produkten die gleichartige Aneinanderkettung von Glucoseresten beweisen, ferner die Untersuchungen von A. af Ekenstam, B. 69, 549 [1936], Dissertat. Lund 1936, der den gleichen Beweis für mesokolloide und eukolloide Cellulose-Derivate lieferte. Letzterer kommt zu der Annahme, daß die native Cellulose noch andere Bindungen außer den glucosidischen enthalten müßte, eine Vermutung, die früher auf Grund der Ergebnisse bei Nitrierungen geäußert wurde. Vergl. H. Staudinger, Cellulosechem. 15, 53 [1934].