

**Tabelle 7.**  
p-Nitrophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	$P_K$	<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	$P_K$
0,7545	-1,04	7,68	0,8471	-0,54	9,77
0,7361	-0,72	7,68	0,8195	-0,09	9,75
0,7227	-0,51	7,66	0,8128	+0,04	9,76
0,7165	-0,39	7,68	0,8073	+0,14	9,77

**Tabelle 8.**  
o-Nitrophenol.

Messungen in I			Messungen in II		
<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	$P_K$	<i>E</i>	$\lg \frac{\text{Phenol}}{\text{Phenolat}}$	$P_K$
0,7545	-0,83	7,89	0,8471	-0,73	9,61
0,7361	-0,47	7,94	0,8195	-0,03	9,81
0,7227	-0,24	7,93	0,8128	+0,08	9,80
0,7165	-0,13	7,94	0,8073	+0,17	9,79

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**47. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III<sup>1)</sup>**  
von Fritz Müller.  
(13. II. 39.)

Im Anschluss an die beiden ersten Mitteilungen habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Existenz der Oxydationsprodukte mit Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose noch weiter zu belegen. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, dass, wenn es gelingen würde, die Carbonylgruppen mit den für sie spezifischen Reagenzien, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid und Cyanwasserstoff umzusetzen, die Arylhydrazonbildung zum mindesten stark gehemmt, wenn nicht ganz verunmöglicht würde. Diese Arbeitshypothese liess sich bestätigen. In keinem Falle konnte eine vollständige Unterdrückung der Arylhydrazonbildung erreicht werden; bei Viscosekunstseide liess sich dies fast völlig erreichen. Hingegen war bei der oxydierten Baumwollcellulose ein gleich starkes Durchreagieren nicht

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung Helv. **22**, 217 (1939).

zu beobachten; trotzdem war aber die Hemmung sehr ausgeprägt. Beide Reaktionen wurden absichtlich sehr schonend, bei tiefer Temperatur durchgeführt. Bei den basischen Reagenzien besteht nämlich bei höherer Temperatur stets die Gefahr, dass Abbauprodukte herausgelöst werden und so der Befund gefälscht wird. Lässt man andererseits die Hydrazine bei höherer, beispielsweise Kochtemperatur, auf vorbehandeltes Material einwirken, so könnten die primären Aldehyd-derivate wieder gespalten werden. (Dies trifft bei den Oxynitrilen zu.) Mit diesen Möglichkeiten ist ganz besonders bei den Abbauprodukten der regenerierten Cellulosen zu rechnen; bei den entsprechenden Veränderungen der Baumwollcellulose ist diese Gefahr sehr viel kleiner. In jedem Falle wurde darauf geachtet, dass die Einwirkung in schwach saurer Lösung vorsichtig. Semicarbazid und Hydroxylamin wurden als Hydrochloride, Hydrazin in schwach essigsaurem Medium, Cyanwasserstoff neben sehr wenig freier Salzsäure angewandt, und zwar in Mengen von 1—2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Die Gewebeproben wurden über Nacht bei Zimmertemperatur in die Reagenzlösungen eingelegt und hernach gewässert. Die 2-Hydrazino-6-naphtol-8-sulfosäure ( $\gamma$ ) gelangte während 1 Stunde bei 30—35<sup>0</sup> C zur Einwirkung, zusammen mit unbehandelten Kontrollproben. Bei der nachfolgenden Entwicklung mit „Echtblausalz B“ liess sich im Vergleich mit der Farbintensität der Kontrollproben der Grad der Umsetzung mit den Carbonylreagenzien sehr schön erkennen. Die in den Fasern enthaltenen Oxime, Hydrazone und Semicarbazone scheinen ziemlich wärmebeständig zu sein. Die Oxynitrile hingegen sind nur bei den angegebenen Temperaturen gut nachweisbar; in der Nähe der Siedetemperatur zerfallen sie recht rasch unter Rückbildung der Carbonyle. Die Oxynitrilbildung verhindert z. B. auch die Reaktion von *Caro* mit schwefligsaurem Fuchsin.

Anwendung der Arylhydrazon-Azofarbstoffmethode zum Nachweis einiger spezieller Oxycellulosebildungen.

a) Oxydation von Cellulose durch Belichtung von Kunstseidegeweben, die mit gelben und orangen Küpenfarbstoffen gefärbt wurden<sup>1)</sup>.

Viscosekunstseidengewebe, die mit einer Anzahl von gelben und orangen Küpenfarbstoffen gefärbt waren, wurden partiell belichtet (ca. 50 Sonnenstunden) und hernach mit 1-Hydrazino-8-naphtol-4-sulfosäure (S) bzw. Dichlor-phenylhydrazin-sulfosäure (2,5,4) behandelt und mit „Echtblausalz B“ bzw. „Echtschwarzsatz B“ entwickelt. Die belichteten Partien zeigten ausgeprägte Farbstoffbildung, herrührend von einem recht starken oxydativen Angriff. (Wenn es — wie bei Küpenfarbstoffen — nicht oder nur schwer

<sup>1)</sup> Landolt, Mellian's Textilber. 1930, 937.

gelingt, Färbungen abzuziehen, so verzichtet man darauf und wählt Kombinationen, die stark kontrastierende Nüancen ergeben.)

b) Einwirkung von Sauerstoff auf Cellulose unter Belichtung<sup>1)</sup>.

*Scharwin* und *Packschwer* haben Cellulose in Sauerstoffatmosphäre eingeschlossen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Sie konstatierten dabei eine erhöhte Kupferzahl, eine verminderte Reissfestigkeit der Proben sowie die Anwesenheit von Kohlendioxyd im Gasraum. Ich habe die Versuche mit Baumwolle und Viscosekunstseide wiederholt und mit der Azofarbstoffmethode einen deutlichen oxydativen Angriff festgestellt.

c) Untersuchung einer Cellulosenitratseide.

Das von dem Tubize-Fabelta-Concern stammende Material wurde neben Viscosekunstseide als Schuss in ein Satinband eingeschlagen und nach der Azofarbstoffmethode geprüft. Die Färbungen fielen sehr kräftig aus, was bei der hohen korr. Kupferzahl von 3,5 zu erwarten war.

d) Oxydation von Cellulose bei der Umsetzung von Schwermetallsalzen in ihre Hydroxyde.

Zeichnet man Viscosekunstseidegewebe mit 0,1-n. Eisen(II)-sulfat- und 0,1-n. Kupfer(II)-sulfatlösungen und zersetzt diese Salze durch kochende, verdünnte Natriumcarbonatlösungen, so werden die Fasern schwach oxydiert. Zum Nachweis dieses Angriffes entfernt man die Metallhydroxyde mit warmer Oxalsäurelösung und prüft mit 2-Hydrazino-6-naphtol-8-sulfosäure ( $\gamma$ ) unter Entwicklung mit „Echt-schwarzsatz B“. Unter gleichen Verhältnissen oxydiert die Zersetzung des Kupfer(II)-salzes sehr viel stärker als die des Eisen(II)-sulfates.

e) Verhalten der Kupferoxydammoniakkunstseide.

Die Reaktionen der auf „Kupferkunstseide“ erzeugten Oxy- und Hydrocellulose zeigen gegenüber den entsprechenden Abbauprodukten der Viscosekunstseide keine Abweichungen.

#### Verhalten verschiedener Arylhydrazine gegenüber Hydrocellulose.

Bereits in den ersten beiden Mitteilungen wurde gezeigt, dass oxydierte Cellulose mit sehr verschiedenartigen Arylhydrazinen in Reaktion tritt, im Gegensatz zur Hydrocellulose, die sich fast ausschliesslich nur mit Phenylhydrazinderivaten, und zwar nicht mit allen in gleicher Weise umsetzt.

<sup>1)</sup> *Scharwin* und *Packschwer*, Z. angew. Ch. **41**, 1159 (1928).

Bei der Prüfung der Oxycellulose wurde noch kein aromatisches Hydrazin gefunden, das versagt hätte; zur Untersuchung gelangten Phenyl-, Naphtyl-, Diphenylhydrazine, deren Sulfosäuren, eine ganze Anzahl von Hydrazino-naphtol-sulfosäuren, Hydrazin aus Dehydrothio-p-toluidin-sulfosäure, Phenylhydrazin-p-arsonsäure, halogensubstituierte Phenylhydrazine und deren Sulfosäuren, Nitroderivate, Homologe, Carbonsäuren usw., im ganzen rund 25 verschiedene Derivate.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Hydrocellulose. Als einziges Naphtalinderivat liess sich das salzsaure  $\beta$ -Naphtylhydrazinhydrochlorid<sup>1)</sup> mit Hydrocellulose gut umsetzen, das entsprechende  $\alpha$ -Derivat reagiert schlechter. Schon allein die Tatsache, dass sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylhydrazin deutlich verschieden verhalten, beweist, dass bei der Umsetzung der aromatischen Hydrazine mit Hydrocellulose ganz andere Verhältnisse obwalten als bei Oxycellulose, wo beide Derivate in nahezu gleicher Weise geeignet sind.

In der II. Mitteilung habe ich die Auffassung vertreten, dass es sich bei der Umsetzung der Hydrocellulose um eine der Osazonbildung parallele Reaktion, um eine Oxydation von Alkoholgruppen durch Hydrazine handeln müsse. Demgegenüber könnte man auch annehmen, dass die Hydrocellulose viel weniger reaktionsfähige Aldehydgruppen, als die Oxycellulose enthalte. Die durch Oxydation der primären Alkoholgruppe entstehende Aldehydgruppe ragt sozusagen aus der Cellulosekette heraus und ist daher für Umsetzungen sehr bereit, währenddem die durch Aufspaltung des pyranoiden Ringes entstehende weniger reaktionsfähig sein könnte.

Die einzige Reaktion, die eine gut ausgewaschene Hydrocellulose mit der oxydierten Cellulose gemeinsam hat, ist die Reduktion der *Fehling'schen* Lösung, die in der üblichen Ausführungsform für beide Abbauprodukte eine gegenüber Normalware erhöhte Kupfer(I)-oxydabscheidung ergibt (Kupferzahl). *Hess* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben bekanntlich gezeigt, dass die Kupferzahl der Hydrocellulose auf das für normale Cellulose gültige Mass herabsinkt, wenn man sie, wie das native Material, in heterogener Phase mit der *Fehling'schen* Lösung in Reaktion bringt, was durch die Bildung unlöslicher Kupferkomplexe erreicht wurde. Nach *Hess* besteht der einzige Unterschied zwischen Hydrocellulose und Normalware in der Alkalilöslichkeit der ersteren. Wie stellt sich nun diese Frage unter dem Gesichtspunkte der alten, sowie der neu beigebrachten Befunde? Behandelt man Viscosekunstseidengewebe, die neben Normalware die beiden Abbauprodukte enthalten, gleichzeitig mit Baumwollgeweben, die ebenfalls Oxy- und Hy-

<sup>1)</sup> Die Angabe in der II. Mitteilung, Helv. **22**, 220 (1939), Fussnote, beruht auf einem Schreibfehler.

<sup>2)</sup> *Hess*, Die Chemie der Zellulose, S. 448 (1928).

drocellulosepartien aufweisen, nach der beschriebenen Methode mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure, so reagiert in beiden Fällen bei Siedetemperatur die Oxycellulose in wenigen Sekunden, nicht aber die Hydrocellulose, die erst im Verlaufe von 10—30 Minuten in Reaktion tritt. Oxycellulose verhält sich also wie ein Aldehyd. Beobachtet man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Viscosekunstseide-hydrocellulose, Baumwoll-hydrocellulose, normaler regenerierter Cellulose und nativer Baumwoll-cellulose, so nimmt die Reaktionsfähigkeit in der angegebenen Reihenfolge ab, in dem Sinne wie die „Cuoxamviscosität“ und damit der Polymerisationsgrad steigt. Reaktionsfähigkeit und Polymerisationsgrad verhalten sich auch hier in umgekehrtem Sinne; der Unterschied wäre kein prinzipieller, sondern ein hochgradueller. Bei der Hydrocellulose würde es sich nach dieser Interpretation allein um eine Kettenaufspaltung unter Bildung der aldehydischen Endgruppen handeln, in Form der glucosidischen „potentiellen“ Aldehydgruppe im Sinne von *Haworth*. Die Oxycellulose enthält in allererster Linie echte Aldehydgruppen und Carboxyle neben wenig Hydrocellulose, was in einigen Fällen (jahrelang gelagertes Material mit partiell autoxydierten Aldehyden) mit Hilfe der *Fehling'schen* Reaktion nach Natriumhyposulfitvorbehandlung gezeigt werden konnte, indem gelbes, neben kupferrotem Kupfer(I)-oxyd sichtbar war. Bei frischer Oxycellulose werden die kupferroten, für Hydrocellulose typischen Partien durch das gelbe, für Oxycellulose charakteristische Kupfer(I)-oxyd überdeckt.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung bilden die Nüancen, die beim Hydrocellulosenachweis mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure und solchen Diazokomponenten entstehen, wie „Echtblausalz B“ und „Variaminblausalz FG“, die eine starke färberische Differenz bei Oxy- und Hydrocellulose erzeugen. In einem jüngst bearbeiteten Material erschien die Oxycellulose braun, Hydrocellulose tiefviolett und die Normalware hellviolett. Hydrocellulose und Normalware zeigten also die gleiche Färbung, nur hochgradig verschieden intensiv.

Wenn man sich überlegt, dass Glucose, ohne eine echte Aldehydgruppe zu besitzen, unter Ringaufspaltung mit Phenylhydrazin reagiert, so hat man hier die Parallele mit den Polymeren. Weiter gibt die Glucose keine Additionsverbindungen mit Natriumhyposulfit, noch zeigt sie Rotfärbung mit *Caro'schem* Reagenz (Fuchsin-schweflige Säure), gleich wie Hydrocellulose. Bei den energischer wirkenden Reaktionen, wie der Reduktion der *Fehling'schen* Lösung, reagieren beide Stoffe; ammoniakalische Silbernitratlösung wird indes nur von Glucose, nicht aber von Hydrocellulose reduziert. Diese Befunde lassen sich zwanglos so interpretieren, dass die Hydrocellulose keine echten, sondern „potentielle“ Aldehydgruppen des pyranoiden Ringes enthält, die unter genügend energischen Bedingungen unter Ringaufspaltung als Aldehydgruppen reagieren.

Unter diesen Gesichtspunkten ist die in der II. Mitteilung beschriebene Arylhydrazonbildung der Hydrocellulose als Parallele zu der bei der Glucose beschriebenen zu betrachten und die erste Interpretation der Befunde, dass es sich um eine Osazonbildung handelt, erscheint mir heute unwahrscheinlich.

Über die Beziehungen zwischen der Konstitution von Arylhydrazinen und ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Mono- und Polysacchariden, sowie eigentlichen Carbonylderivaten werde ich später berichten. Ich möchte mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit reservieren.

#### Über die Modifikation der Reaktion mit der *Fehling'schen* Lösung nach *J. Willimann*.

Die Abscheidung des Kupfer(I)-oxydes bei der Behandlung von Faserproben mit kochender *Fehling'scher* Lösung ist bei schwachem Angriff oft sehr schlecht zu beobachten. Mein Mitarbeiter Hr. *Josef Willimann* hat nun diese Reaktion in sehr schöner Weise verbessert. Die behandelte Faserprobe wird gründlich gewässert und hernach so lange in essigsäurehaltigem Wasser behandelt, bis die Blaufärbung völlig verschwunden ist und einem orangeroten Ton Platz gemacht hat. Die Probe wird wiederum gewässert und hernach in eine schwach essigsäure Silbernitrat- oder eine sehr verdünnte Gold(III)-chloridlösung eingelegt. An Stelle des orangen bis rötlichen Kupfer(I)-oxyds scheidet sich schwarzes Silberoxyd oder Goldpurpur ab. Die oxydativ oder hydrolytisch angegriffenen Stellen zeichnen sich nun grau bis schwarz auf weissem Grunde ab. Dadurch wird eine sehr grosse Empfindlichkeit erreicht; für diese Modifikation gilt in erhöhtem Masse die Bedingung, dass die damit erhobenen Befunde nur dann beweisend sind, wenn die Abwesenheit von reduzierenden Substanzen (z. B. Weichmachungsmittel, Öle usw.) nicht cellulosischer Natur absolut sichersteht. Die neue Reaktion ist deshalb mit Vorsicht zu gebrauchen. Sie kommt ganz besonders da in Frage, wo alkalisch vorbehandeltes Material geprüft werden soll.

Der Direktion der *Société de la Viscose Suisse S. A.*, besonders Herrn *A. Dewatre*, bin ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Emmenbrücke, Laboratorium *Société de la Viscose Suisse S. A.*

---