

- [5] P. F. HOLT & B. I. BULLOCK, *J. chem. Soc.* 1950, 2310.
[6] J. S. LITTLER, *Trans. Farad. Soc.* 59, 2296 (1963); C. WITTMER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 37, 1954 (1954).
[7] E. BAMBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 446 (1896); 53, 2314 (1920).
[8] T. KAUFFMANN, H. O. FRIESTAD & H. HENKLER, *Liebigs Ann. Chem.* 634, 64 (1960).
[9] C. RÜCHARDT & B. FREUDENBERG, *Tetrahedron Letters* 1964, 3623.
[10] P. H. GORE & G. K. HUGHES, *Austral. J. sci. Research A4*, 185 (1951); s. auch: E. BAMBERGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3192 (1900).
[11] G. M. BADGER & R. G. BUTTERY, *J. chem. Soc.* 1954, 2243.
[12] L. M. STOCK & H. C. BROWN, *Adv. physical org. Chemistry* 1, 64 (1963), besonders Tab. 6.
[13] R. HUISGEN & H. J. KOCH, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 200 (1955).
[14] H. HÜBNER, *Liebigs Ann. Chem.* 208, 295 (1881).
[15] J. A. BRINK & R. N. SCHREVE, *Ind. Eng. Chemistry* 46, 694 (1954).
[16] K. FRIES & W. LEHMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54B, 2912 (1921).
[17] H. E. FIERZ-DAVID & L. BLANGEY, «Grundlegende Operationen der Farbenchemie», 6. Aufl., Wien 1947, S. 250.
[18] R. MELDOLA & E. S. HANES, *J. chem. Soc.* 65, 837 (1894).
[19] G. T. MORGAN & F. M. G. MICKLETHWAIT, *J. chem. Soc.* 87, 934 (1905).
[20] A. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», 3. Aufl., London 1959, S. 623.
[21] R. NIETZKI & R. ZEHNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 143 (1893).
[22] G. M. BADGER & G. E. LEWIS, *J. chem. Soc.*, 1953, 2151.
[23] A. STEYERMARK, «Quantitative Organic Microanalysis», New York 1961; vgl. auch A. STEYERMARK, B. E. MCGEE, S. A. BASS & R. R. KANZ, *Analytical Chemistry* 30, 1561 (1958).
[24] K. CLUSIUS & U. PIESBERGEN, *Helv.* 43, 1562 (1960).

156. Über die chemische Konstitution der mit Divinylsulfon vernetzten Cellulose

12. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [1]

von Th. Abend, O. A. Stamm und Hch. Zollinger

(28. III. 66)

1. Problemstellung. – Die Verbesserung des Knitterverhaltens von Baumwollgeweben durch Behandlung mit bestimmten chemischen Verbindungen ist das wichtigste und am meisten bearbeitete Problem der textilchemischen Technologie in den letzten 10 Jahren. Die angestrebte Veränderung der textilmechanischen Eigenschaften kann im gewünschten Umfang nur erreicht werden durch Verwendung von Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche mit Hydroxylgruppen unter Substitution oder Addition reagieren; monofunktionelle Verbindungen haben bestenfalls nur eine ganz geringe Wirkung. Daraus hat man geschlossen, dass bei der Applikation eine *Vernetzung* der Fadenmolekeln der Cellulose erfolgt. Für weitere Anhaltspunkte, die für eine Vernetzungsreaktion sprechen (z. B. Veränderung des Lösungs- und Quellungsverhaltens, elektronenmikroskopische Beobachtungen über die submikroskopische Struktur der Cellulose usw.) siehe z. B. die zusammenfassenden Darstellungen [2] [3].

Da jedoch Zweifel an dieser noch unbewiesenen Vernetzungstheorie geäußert worden sind (vgl. z. B. [3]), haben wir zur Klärung dieser Frage knitterarm ausgerüstete Cellulosegewebe (Baumwolle und Viscose) durch Abbau der modifizierten

Cellulose und Identifizierung der Abbauprodukte auf chemischem Weg untersucht. Wir wählten dazu Fasern, die nach technischen Verfahren [4] mit Divinylsulfon (DVS) behandelt worden waren.

Die Reaktion von Vinylsulfon-Reaktivfarbstoffen mit Cellulose führt zu Äthern von β -Hydroxyäthylsulfonen, die weitgehend säurestabil sind [5]. Mit Divinylsulfon umgesetzte Cellulose verhält sich grundsätzlich gleich: Nach saurer Hydrolyse dieser Cellulosederivate konnten wir Verbindungen abtrennen, bei denen ein *Äquivalent Divinylsulfon* und seiner Abkömmlinge nicht nur mit einem, sondern auch mit *zwei Äquivalenten Glucose* reagiert hatte. Damit ist der *erste direkte chemische Beweis für die Vernetzung der Cellulose bei technischen Knitterarmaurüstungen* erbracht worden.

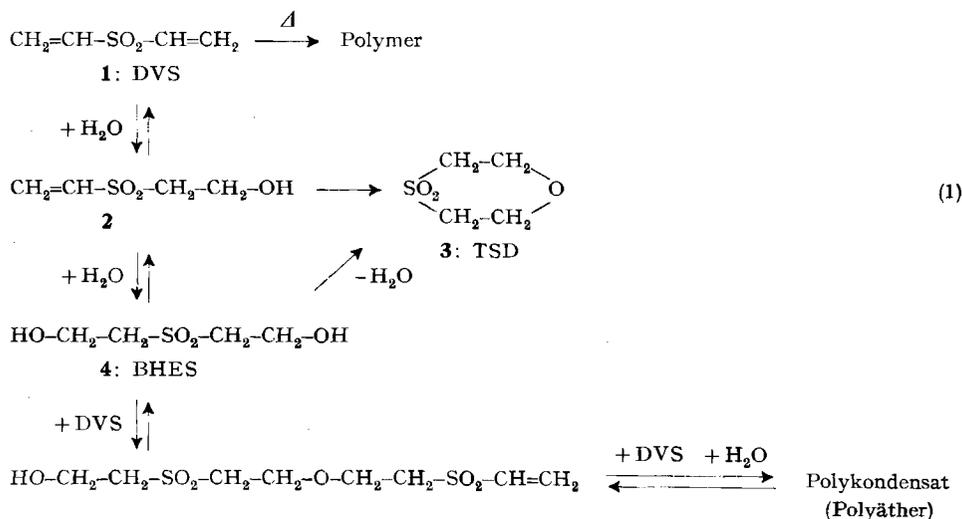
2. Umsatz der Cellulose mit Divinylsulfon. – Die untersuchten Baumwoll- und Viscosegewebe wurden durch Reaktion von Divinylsulfon mit einer in Natronlauge gequollenen Cellulose bei Raumtemperatur («Nassvernetzung») sowie durch eine «Trockenvernetzung» bei 150°C mit NaHCO₃ als Katalysator erhalten. Aus den Vernetzungsparametern und Prüfergebnissen (siehe Tab. 1) erkennt man, dass die typische Veränderung der textilmechanischen Eigenschaften (Erhöhung der Knitterwinkel, Erniedrigung der Gewebereissfestigkeit) erzielt wurde.

Aus dem Schwefelgehalt der Faser kann noch keine Aussage über den Substitutionsgrad der Cellulose gemacht werden, da Divinylsulfon unter den angewandten Reaktionsbedingungen folgende Nebenreaktionen eingehen kann (siehe Schema):

Über 100°C kann thermische Polymerisation erfolgen. Das Polymere ist wasserunlöslich und kann in die Faser inkludiert sein. Die Neigung des Divinylsulfons zur Polymerisation liegt zwischen derjenigen des Vinylchlorids und des Acrylnitrils [6].

Divinylsulfon (1) kann Wasser addieren. Dabei entsteht zunächst Hydroxyäthylvinylsulfon 2. Dieses kann entweder mit einer zweiten Molekel Wasser Bishydroxyäthylsulfon (4, BHES) oder durch intramolekulare Anlagerung der Hydroxyäthyl-

Schema der Nebenreaktionen von Divinylsulfon



gruppe an die Vinylgruppe 1,4-Thioxan-S-dioxid (**3**, TSD) [7] bilden; letzteres ist wasserlöslich und wird aus der Faser ausgewaschen. Die Hydroxyäthylgruppe des Sulfons **2** kann aber auch an die Vinylgruppe einer weiteren Molekel Divinylsulfon angelagert werden, usw.; schliesslich entsteht ein Polyäther **5**, der wohl wasserlöslich ist, aber bei hohem Molekulargewicht möglicherweise nicht mehr aus dem Faserinnern ausgewaschen werden kann [8].

Analoge Reaktionsfolgen zwischen Vinylsulfongruppen und den eigenen Hydrolysenprodukten konnten bei Vinylsulfon-Reaktivfarbstoffen nachgewiesen werden [9].

Reagiert Divinylsulfon einseitig mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, während die zweite Vinylgruppe Wasser addiert, so hat die entstehende Hydroxyäthylsulfonylgruppe die Möglichkeit, sich an die Vinylgruppe einer weiteren Molekel Divinylsulfon anzulagern, wodurch eine dimere oder polymere Seitenkette entsteht, die kovalent an die Faser gebunden ist.

Neben Divinylsulfon selbst können alle Verbindungen des Schemas, die Vinylgruppen tragen, mit Cellulose reagieren. Unter geeigneten Bedingungen können auch Hydroxyäthylsulfone mit Cellulose unter Abspaltung von Wasser umgesetzt werden [10]. Daraus ergibt sich eine grosse Vielfalt möglicher Reaktionsprodukte.

Tabelle 1. *Applikationsbedingungen und textilmechanische Eigenschaften der Baumwollgewebe*

Versuch Nr.	Applikationslösung			Applikation		% S auf der Faser	Reiss- festig- keit ^{a)}	Knitter- winkel ^{b)}	
	DVS Gew.-%	Katalysator Gew.-%	pH (20°)	Dauer Min.	Temp.			trocken	nass
12	0	1% NaOH	11,9	30	Zimmertemp.	0,05	28,1	171°	173°
3	10	5% NaOH	12,3	30	Zimmertemp.	0,70	19,3	191°	235°
4	10	10% NaOH	12,5	30	Zimmertemp.	1,46	16,5	198°	276°
10	10	5% NaCO ₃	8,1	5	150°C	0,89	13,5	259°	235°

a) in kg/2,5 cm Gewebebreite in Schussrichtung.

b) Summe der MONSANTO-Knitterwinkel in Ketten- und Schussrichtung.

3. Hydrolyse der verätherten Cellulose und Trennung der Abbauprodukte. –

Von den verschiedenen geprüften Hydrolysenverfahren der mittels Divinylsulfon verätherten Cellulose [11] ergab ein etwas modifiziertes Dreistufenverfahren nach HÄGGLUND & BRATT [12] die besten Resultate; am Schluss des mit Schwefelsäure durchgeführten Abbaus waren keine Oligomeren der Glucose mehr vorhanden und die Menge des unerwünschten Dehydratisierungsproduktes 5-Hydroxymethylfurfural betrug weniger als 2%. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Ba(OH)₂ nach SAEMAN *et al.* [13] wurde die Hydrolysatlösung auf einer Mischbettionenaustauschersäule aus stark saurem Kationen- und schwach basischem Anionenaustauscherharz neutralisiert und entsalzt.

Die organischen Bestandteile des Hydrolysates wurden mittels Verteilungschromatographie an Celite-Säulen [14] durch Gradientenelution mit der Folge wassergesättigtes 1-Butanol, *iso*-Propanol/Wasser und Äthanol/Wasser aufgetrennt (siehe Tabelle 2).

Die Fraktionen, die auf Grund des dünn-schichtchromatographischen Befundes je die gleichen Glucosederivate enthielten, wurden vereinigt und abgedampft. Celite-

Tabelle 2. Schema der chromatographischen Fraktionierung des Hydrolysates

Eluat-Fraktion Nr.	Hydrolysenprodukt	Eluiermittel
20	5-Hydroxymethylfurfurol	wassergesättigtes 1-Butanol
	↓ Gluconsäure- γ -lacton	↓
	↓ Glucuronsäure- γ -lacton	↓
	↓ Gluconsäure- δ -lacton	↓
60	↓ Glucose	↓
	↓ N	↓
100	↓ Cb ₁	iso-Propanol/Wasser 2:1 → wasserges. 1-Butanol
	↓ Cb ₂	↓
	↓ Cb ₃	↓
170	↓ X	Äthanol/Wasser 1:1 → 6 1-Butanol/62 iso-Propanol/32 Wasser
	↓ Y	↓
220	↓ Z	↓

Säulen gaben während der Chromatographie ständig etwas anorganisches Material an das Eluiermittel ab [15], das durch eine Behandlung mit Pyridin abgetrennt wurde.

4. Identifizierung der Abbauprodukte. – Durch chromatographischen Vergleich mit Referenzsubstanzen und spezifische Nachweisreaktionen wurden die ersten 5 eluierten Produkte als 5-Hydroxymethylfurfurol, Gluconsäure- γ -lacton, Glucuronsäure- γ -lacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucose identifiziert.

Die folgenden Produkte waren schwefelhaltig. Ihre IR.-Spektren in KBr unterschieden sich meist wenig von demjenigen der Glucose. Wurde im Referenzstrahlengang Glucose verwendet, so hoben sich jedoch Sulfonylbanden bei 1110–1130 cm^{-1} und 1300–1331 cm^{-1} deutlich ab.

Die Fraktionen N, Cb₁, Cb₂ und Cb₃ (vgl. Tab. 2) aus Hydrolysaten ausgerüsteter Viscose zeigten im Bereich von 1730 bis 1750 cm^{-1} Lactonbanden, während aus vernetzter Baumwolle isolierte Proben diese Absorption nicht aufwiesen. Säulen- und dünnschichtchromatographisch liessen sich die lactonhaltigen Verbindungen nicht von den entsprechenden nichtoxydierten Glucosederivaten abtrennen.

Durch Vergleich mit den Spektren von Gluconsäure- und Glucuronsäurelactonen konnten die oxydierten Derivate als δ -Lactone identifiziert werden.

Da die Glucuronsäure aus sterischen Gründen nur das γ -Lacton, die Gluconsäure aber γ - oder δ -Lactone bilden kann, sind die oxydierten Derivate substituierte Gluconsäuren.

Die Substanz Cb₃ enthielt, wenn sie aus abgebauter Viscose isoliert wurde, auf Grund der geringen Intensität der Lactonbande nur sehr wenig von der oxydierten Form.

Die Verbindung N, die nur aus vernetzter Viscose isoliert werden konnte (im Hydrolysat ausgerüsteter Baumwolle lag sie nur in Spuren vor), wies die intensivste Bande auf.

Die β -Sulfonyläthyläther werden infolge der Aktivierung des β -ständigen H-Atoms durch die Sulfongruppe in alkalischem Gebiet leicht gespalten [5]. Wir fanden auch bei den hier zur Diskussion stehenden Derivaten des Divinylsulfons, dass bei einer Behandlung mit 0,1N NaOH bei 60 °C nach 1½ Std. noch etwas Ausgangsprodukt, nach 3 Std. nur mehr Spaltprodukte (siehe Tab. 3) in der Lösung enthalten sind. Zwischenstufen der Spaltung konnten in keinem Fall mit Sicherheit festgestellt werden.

Die in Tab. 3 erwähnten Epimeren der Glucose waren D-Mannose und D-Fructose, die aus Glucose beim Erhitzen einer alkalischen Lösung entstehen können [16].

Tabelle 3. *Produkte der alkalischen Ätherspaltung*

Ausgangssubstanz	Glucose	N	Cb ₁	Cb ₂	Cb ₃	X	Y	Z
Hauptprodukte	Glu	Glu-Ox TSD	Glu TSD	Glu TSD	Glu TSD	Glu TSD	Glu TSD	Glu TSD
Nebenprodukte	Glu-Ox + Epimere	Glu + Epimere	Glu-Ox + Epimere					

Glu = Glucose

TSD = 1,4-Thioxan-S-dioxid

Glu-Ox = Oxydationsprodukte der Glucose mit Rf (Glu-Ox) grösser als Rf (Glu)

Für die Strukturaufklärung der Abbauprodukte wurden noch die Molekulargewichte und der Schwefelgehalt herangezogen. Die Molekulargewichte wurden thermoelektrisch bestimmt (siehe Tab. 5, exper. Teil); die Massenspektrometrie von Cb₂ und X bestätigt diese Resultate [11].

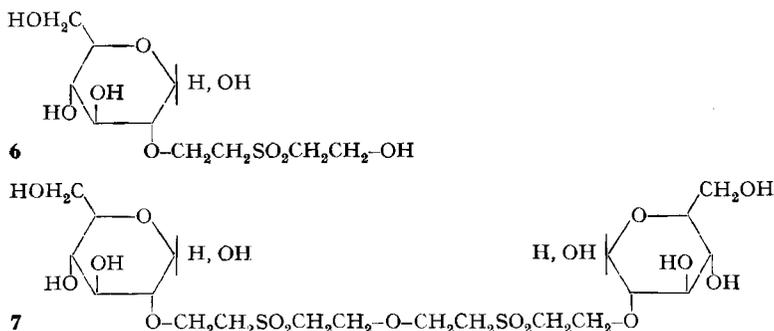
Die für die S-Bestimmungen (siehe Tab. 4) nötige Gewinnung vollkommen aschereifer Präparate war schwierig und gelang erst durch Extraktion der Zucker aus den zur Trockne eingedampften Hydrolysatfraktionen mit trockenem Pyridin. Ferner beeinträchtigt die grosse Hygroskopizität sämtlicher Abbauprodukte (vor allem N) die Genauigkeit der Analysen. Darauf sind wohl die z. T. grossen Schwankungen der Werte bei den verschiedenen Fraktionen (siehe Tab. 4, z. B. Kolonne N oder Kolonne Cb₃) zurückzuführen.

Tabelle 4. *Schwefelgehalt der Hydrolysenprodukte in %*

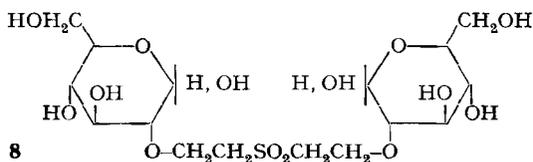
Ausgangsprodukt	N	Cb ₁	Cb ₂	Cb ₃	X	Y	Z
DVS-Baumwolle		6,81 6,95	6,93 6,81	9,66 10,29	9,83 9,72	9,79 9,81	9,50 10,01 10,51
DVS-Viscose	10,20 8,90	6,81 6,74	6,70 6,75				

Die Schwefelbestimmungen allein erlauben jedoch nicht, den Abbauprodukten eine eindeutige Konstitution zuzuordnen. Abgesehen davon, dass für die Verätherung die OH-Gruppen in 2-, 3- oder 6-Stellung in Frage kommen, lassen sich zum Beispiel 6

raus Divinylsulfon durch Umsatz mit Cellulose und mit Wasser entstanden) mit 10,14% S und **7** (durch Umsatz von **6** mit Cellulose, die einseitig mit Divinylsulfon (eagiert hat, entstanden) mit 10,43% S nicht auf Grund ihrer S-Gehalte unterscheiden.



Aus Mol.-Gew. und S-Gehalt ergibt sich für die Fraktionen X und Y die Struktur **7** (bzw. Stellungsisomere), charakterisiert durch Vernetzungsbrücken mit einer Kette aus *zwei* Divinylsulfoneinheiten. Im Gegensatz dazu ist in Cb_1 und Cb_2 das Verhältnis Glucose-Divinylsulfon 2:1. Die aus ausgerüsteter Baumwolle isolierten Abbauprodukte Cb_1 und Cb_2 haben deshalb die Struktur **8** (bzw. Stellungsisomere), während bei den entsprechenden Verbindungen aus ausgerüsteter Viscose ein Gemisch von **8** und solchen Äthern vorliegt, bei denen ein Glucoserest von **8** durch einen Gluconsäurerest ersetzt ist.



Diese Untersuchung hat also zu dem chemischen Beweis für die Vernetzung von Cellulose bei derartigen Appreturen noch das bemerkenswerte Resultat ergeben, dass bei der Vernetzung neben monomeren Brücken (Cb_1 und Cb_2) auch *dimere Brücken* (X und Y) auftreten. Ferner ist es überraschend, dass hier *keine Produkte mit einseitiger Bindung* eines Divinylsulfonrestes an Cellulose und Hydratisierung der zweiten Vinylgruppe nachweisbar waren. Diese Erscheinung scheint für Vinylsulfonderivate charakteristisch zu sein, da wir ähnliche Beobachtungen auch an andern Verbindungen mit 2 Vinylsulfongruppen machten [18]. Es ist jedoch möglich, dass in den nicht vollständig analysierten Fraktionen N, Cb_3 und Z Produkte mit einseitiger Bindung an Cellulose vorliegen.

Die INRESCOR AG, Schwerzenbach-Zürich, ermöglichte in verdankenswerter Weise dem einen von uns (Th. A.) die Mitwirkung an dieser Untersuchung. Den Herren Prof. Dr. W. SIMON, Org.-chem. Laboratorium der ETH, und Dr. H. HÜRZELER, Physikalische Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, danken wir für die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen und Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* – Die Bestimmung des Schwefelgehaltes der ausgerüsteten Gewebe und der Glucosederivate erfolgte durch Verbrennung nach SCHÖNIGER [19] und konduktometrische Titration des Sulfats mit 0,01N Bariumacetatlösung in *i*-Propanol/Wasser (1:1) [20].

Die IR.-Spektren wurden mit einem BECKMAN IR.-5-Spektrophotometer in KBr, die Massenspektren mit einem ATLAS CH4-Spektrometer aufgenommen.

Die Dünnschichtchromatographien erfolgten auf acetatgepuffertem Kieselgur G (MERCK), Kieselgel G (MERCK) und Cellulosepulver MN 300 (MACHEREY, NAGEL). Für den Nachweis der getrennten Verbindungen verwendeten wir Anilinhydrogenphthalat [21], Anisaldehyd-Schwefelsäure [22], Dichromat-Schwefelsäure [23], und für Zuckerlactone den Hydroxamsäure-Eisenchlorid-Test [24]. Referenzsubstanzen: für D-Glucose, D-Cellobiose, D-Glucuronsäure- γ -lacton, D-Gluconsäure- γ -lacton und 5-Hydroxymethylfurfural dienten käufliche Produkte (FLUKA), für 1,4-Thioxan-S-dioxid und 2,2'-Dihydroxydiäthylsulfon nach FORD-MOORE [7] synthetisierte Verbindungen. Die chromatographischen Vergleiche geschahen auf mindestens zwei Sorbentien. Die Differenzierung zwischen D-Gluconsäure- γ - und - δ -lacton erfolgte auf Grund von Literaturangaben [25]. Rf-Werte der rein erhaltenen Verbindungen in verschiedenen Laufmitteln vgl. DISS. T. ABEND [11].

Prüfung der textilmechanischen Eigenschaften: Vor den Bestimmungen wurden die Gewebe mindestens 2 Tage bei 20° und 65% rel. Luftfeuchtigkeit klimatisiert. – Nass- und Trockenknitterwinkel: nach ASTM-Norm D 1295-53-T. – Reissfestigkeit: nach SNV-Norm 98461 (Probenbreite 2,5 cm, Einspannlänge 10 cm). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 5 Messungen.

2. *Ausrüstung der Gewebe mit Divinylsulfon.* Zur Nassvernetzung wurde das gereinigte Gewebe (Baumwoll-Imitatpopeline, 140 g/m²; gebleicht, mercerisiert, nicht appretiert) auf dem Zweiwalzenfoulard zweimal mit der wässrigen Divinylsulfonlösung geklotzt (Abquetscheffekt 85%). Ohne Zwischentrocknung wurde anschließend mit der wässrigen Alkalilösung, die mit Natriumsulfat gesättigt war, geklotzt, wonach die totale Gewichtszunahme 95% des Gewichts des trockenen Gewebes betrug. Das Gewebe wurde dann nach 30 Min. horizontaler und spannungsfreier Lagerung mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und gespült (s. unten).

Zur Trockenvernetzung der Gewebe wurde das Divinylsulfon in wässriger Hydrogencarbonatlösung gelöst, mit einem Abquetscheffekt von 85% auf das Gewebe geklotzt, letzteres an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend im Düsentrockner auskondensiert.

Nach der Neutralisation mit verdünnter Essigsäure (20 g/l) wurden alle behandelten Gewebe mehrfach mit Leitungswasser gespült, mit 2 g/l anionaktivem Netzmittel kochend geseift und mit destilliertem Wasser gespült. Die Versuche mit Viscoseseide (geblichter Satin der SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE, Emmenbrücke) erfolgten analog zu den Bedingungen des Versuches 4 (Tab. 1).

3. *Saure Hydrolyse der Gewebe.* 2 g lufttrockenes Gewebe wurden fein zerschnitten und im 1-l-Schliffkolben mit 18 ml (29,5 g) 72-proz. Schwefelsäure ($d_4^{15} = 1,64$) versetzt. Der Kolben wurde nun dreimal evakuiert und jeweils wieder mit Stickstoff gefüllt; die nachfolgenden Operationen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

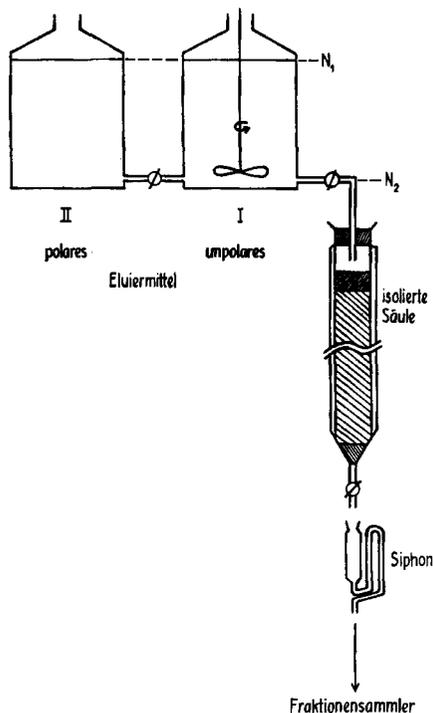
Nach 8 Std. wurde die entstandene kolloidale Lösung im gleichen Kolben mit 38 g Eis versetzt (Säurekonz. 32%; milchige Suspension). Nach 16 Std. bei Raumtemperatur war eine klare Lösung entstanden. Sie wurde mit 600 ml Wasser verdünnt, wonach sie noch 3 Gew.-% Schwefelsäure enthielt, und 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Die klare, schwach gelbliche Lösung wurde wie folgt mit Ba(OH)₂ behandelt.

Bariumhydroxyd-octahydrat (0,21 Mol) wurden mit 150 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wurde mittels eines heizbaren Tropftrichters, der in die Hydrolysatlösung mündete, in die heftig gerührte Hydrolysenlösung, in die die Glaselektrode eines pH-Messgeräts eintauchte, langsam getropft, bis ein pH-Wert von etwa 4 erreicht war; darauf wurde die Hydrolysatlösung noch 1 Std. heftig gerührt. Dann wurde das Bariumsulfat abzentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und der Sulfatschlamm in wenig Wasser aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmlung wurde eine halbe Stunde heftig gerührt, wieder zentrifugiert und das Überstehende zur Hydrolysatlösung gegeben. Diese Lösung wurde im Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml eingedampft.

Das eingedampfte Hydrolysat, das noch etwa 0,1 mVal Säure enthielt, wurde durch eine Mischbettsäule aus je 3 ml stark saurem Kationentauscher (Amberlite IR.-120) und schwach basischem Anionentauscherharz (Amberlite IR.-45) (6 mVal Kapazität) entsalzt und vollständig neutralisiert. Das Eluat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, zur Verhinderung von Mikrobenbefall mit einigen Tropfen Toluol versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt.

4. *Chromatographische Trennung der Abbauprodukte an Celite-Säulen.* 300 g trockenes, säuregewaschenes Celite 535 (JOHNS-MANVILLE) wurden in 1 l Wasser aufgeschlämmt und im Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer entlüftet. Dann wurde scharf abgenutscht, bis der Filterkuchen noch 200 g Wasser enthielt. Dieses wassergesättigte Celite wurde in 900 ml 1-Butanol aufgeschlämmt, die Aufschlämmung im Rotationsverdampfer entlüftet und in einer Säule von 4,5 cm Durchmesser eingefüllt (Länge der Schicht: 60 cm).

10 ml Hydrolysatlösung, welche die Abbauprodukte von 1 g Gewebe enthielten, wurden mit soviel trockenem Celite versetzt, dass ein feuchtes Pulver entstand. Dieses wurde in 1-Butanol aufgeschlämmt, kurz evakuiert und dann auf die Säule gegeben. Zum Schutz gegen Zugluft und Temperaturschwankungen wurde die Trennsäule mit einem Glasmantel isoliert. Die Eluierung erfolgte in zwei Stufen: Zuerst wurde mit wassergesättigtem 1-Butanol mit einer Tropfgeschwindigkeit von etwa 15 Tropfen pro Min. eluiert bis im Eluat die Fraktion Cb₁ erschien (ca. 3 l); darauf ging man auf Gradienteneluierung über. Dazu wurde in das Gefäss I (Fig.), das durch eine dünne



Röhre mit dem Gefäss II verbunden war und eine Rührvorrichtung enthielt, 1 l wassergesättigtes Butanol gegeben. In das Gefäss II wurde soviel eines Gemisches von 2 Volumenteilen 2-Propanol und 1 Volumenteil Wasser gegeben, dass sich die hydrostatischen Drucke in den beiden Gefässen die Waage hielten. Aus dem ersten Gefäss wurde das Eluiermittel durch die dünne Röhre der Säule zugeführt. Mit dem Sinken des Niveaus im ersten Gefäss floss aus dem zweiten die polarere Mischung ins erste nach und wurde dort mit der unpolaren Phase vermischt. Die beiden Gefässe wiesen die gleiche Geometrie auf, was zu einem linearen Anstieg der Polarität des Eluiermittels führte.

Wenn im Gefäss I das Niveau auf die Höhe des Ausflussrohres (N₂) gesunken war, hatte das der Säule zufließende Eluiermittel die Zusammensetzung von 6 Vol.-% 1-Butanol, 62 Vol.-% *i*-Propanol und 32 Vol.-% Wasser (gas-chromatographisch bestimmt). Nun wurde in das Gefäss I 1 l einer Mischung dieser Zusammensetzung und in das Gefäss II eine Mischung von Äthanol/Wasser 1:1 gegeben. War das Niveau wieder auf die Höhe des Ausflussrohres (N₂) gesunken, wurde die Säule noch mit 1 l destilliertem Wasser eluiert. Es wurden Fraktionen zu je 25 ml aufgefangen.

Zur qualitativen Bestimmung der im Eluat enthaltenen Hydrolysenprodukte wurde jede vierte Fraktion schonend auf ca. 1 ml eingengt und dünnenschichtchromatographisch untersucht. Die einheitlichen und gleichen Fraktionen wurden vereinigt und schonend zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit trockenem Pyridin auf 60° erwärmt. Einen Teil des Pyridins destillierte man ab, um letzte Wasserspuren zu entfernen; dann wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Die so von anorganischem Material befreiten Proben wurden im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

5. *Alkalische Hydrolyse der Glucoseäther.* 3 mg analysenreines Glucosederivat wurden in 4 ml 0,1N Natronlauge gelöst und unter Stickstoff auf 60° erwärmt. Nach 10 Min., 40 Min., 1,5 Std. und 3 Std. wurden Proben von 1 ml sofort mit 1 ml 0,1N Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft, mit trockenem Pyridin versetzt, auf 60° erwärmt, von Natriumsulfat abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Reaktionsprodukte wurden durch Dünnenschichtchromatographie analysiert.

Tabelle 5. S-Gehalt und Mol-Gewichte von Abbau- und Vergleichsverbindungen

	S-Gehalt		MG	
	ber. ^{a)}	gef. ^{b)}	ber. ^{a)}	gef. Lösungsmittel ^{c)}
D-Glucose	–	–	180,16	212 Wasser
D-Cellobiose	–	–	342,30	316 Wasser
Cb ₁	6,71 (6,79)	6,83 (4)	478,5 (472,5)	413 DMF
Cb ₂	6,71 (6,79)	6,80 (4)	478,5 (472,5)	524 DMF
X	10,43	9,78 (2)	614,7	696 Wasser
Y	10,43	9,80 (2)	614,7	512 DMF

a) In Klammern Werte für Verbindung mit Glucosäure an Stelle von einem der beiden Glucose-reste.

b) In Klammern Zahl der Bestimmungen.

c) DMF = Dimethylformamid.

6. *Schwefelanalysen und Molekulargewichte.* Aus den nach der Methode von SIMON & TOMLINSON [17] durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen von Vergleichssubstanzen (Glucose und Cellobiose) geht hervor, dass bei derartigen Verbindungen mit einer recht grossen Streuung zu rechnen ist. Dieser Umstand, die zum Teil nur knapp genügenden Löslichkeiten und die ausserordentlich starke Hygroskopizität der Verbindungen erklären die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Molekulargewichten (s. Tab. 5).

SUMMARY

Cotton and viscose fibres treated with divinyl sulphone under alkaline conditions were degraded in sulphuric acid. By column chromatography degradation products have been identified which contain two glucose units on mono- and dimeric sulphone derivatives, *i. e.* glucose ethers of 2,2'-dihydroxyethylsulphone and of 2,2'-bis-(hydroxyethylsulphonyl)-diethylether. This is the first *direct* chemical proof of the existence of cross-linkages in cellulose treated with bifunctional reagents.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 11. Mitteilung: W. SAUR, O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, *Textilveredlung* 7, 4 (1966).
 [2] H. TOVEY, *Text. Res. J.* 31, 185 (1961).
 [3] J. T. MARSH, «Self Smoothing Fabrics», London 1962.

- [4] D. L. SCHOENE & V. S. CHAMBERS, U.S. RUBBER CORP., USP 2524399 (1950).
 [5] O. A. STAMM, *Helv.* **46**, 3008, 3019 (1963).
 [6] Advance Technical Information Bulletin F-40351 (1959), MONSANTO CHEM. CORP.
 [7] A. H. FORD-MOORE, *J. chem. Soc.* **1949**, 2433.
 [8] G. C. TESORO, *Text. Res. J.* **32**, 189 (1962).
 [9] P. RYS, Diss. ETH, Zürich 1965.
 [10] S. H. FOSTER & I. TASHLICK, *Text. Res. J.* **32**, 574 (1962); C. R. WILLIAMS & E. H. ROSSIN, *Amer. Dyest. Rep.* **57**, 31 (1962).
 [11] T. ABEND, Diss. ETH, Zürich 1965.
 [12] E. HÄGGLUND & L. C. BRATT, *Svensk Kemisk Tidskr.* **48**, 125 (1936).
 [13] J. F. SAEMAN, W. E. MOORE & M. A. MILLETT, «Methods in Carbohydrate Chemistry», R. L. WHISTLER ed., New York 1963, III, S. 57.
 [14] R. U. LEMIEUX, C. T. BISHOP & G. E. PELLETIER, *Canad. J. Chemistry* **34**, 1365 (1956).
 [15] R. L. WHISTLER & J. N. BEMILLER, «Methods in Carbohydrate Chemistry», R. L. WHISTLER & M. L. WOLFROM, ed., New York 1962, I, S. 44.
 [16] F. MICHEEL, «Chemie der Zucker und Polysaccharide», 2. Aufl., Leipzig 1956, S. 38, 41.
 [17] W. SIMON & C. TOMLINSON, *Chimia* **14**, 301 (1960).
 [18] U. MEYER, Diss. ETH, Zürich 1965; H. U. RUDOLF, Diss. ETH, Zürich 1966.
 [19] W. SCHÖNIGER, *Microchem. Acta* **1956**, 869; H. MALISSA & L. MACHHERNDL, *ibid.* **1962**, 1089.
 [20] K. H. LAUBE, Diss. ETH, Zürich 1965; W. SAUR, Diss. ETH, Zürich 1965.
 [21] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949).
 [22] E. STAHL & U. KALTENBACH, *J. Chromatog.* **5**, 351 (1961).
 [23] H. ERTL & L. HORNER, *J. Chromatog.* **7**, 268 (1962).
 [24] F. CRAMER, «Papierchromatographie», 4. Aufl., Weinheim 1958, S. 117.
 [25] G. N. KOWKABANY, *Adv. Carbohydrate Chemistry* **9**, 303 (1954).

157. Über die Elektronenspinresonanzspektren einiger Cu^{2+} -Komplexe in wässriger Lösung

von K. Wüthrich¹⁾

(11. II. 66)

Die Elektronenspinresonanz(ESR.)-Spektren wässriger Lösungen von Cu^{2+} -Komplexen mit Pyridinderivaten (PYR), in denen ein Teil der Wasserstoffatome des Pyridins durch Methylgruppen ersetzt ist, wurden bei -196° untersucht. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, sind die unter den gewählten Bedingungen in den gefrorenen Lösungen beobachteten Spektren den Komplexen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{PYR})_4^{2+}$ zuzuschreiben. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die ESR.-Spektren von Cu^{2+} -Komplexen können unter Voraussetzung eines Ligandfeldes axialer Symmetrie durch den Spinhamiltonoperator (1) beschrieben werden [1]. g_{\parallel} und g_{\perp} sind die spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren oder «g-

$$\mathcal{H}_s = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (1)$$

Werte», A_{\parallel} und A_{\perp} die Kopplungskonstanten der Cu-Hyperfeinstruktur (HFS), β ist das BOHR'sche Magneton, H_x , H_y und H_z sind die Komponenten des von aussen

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley 4, California 94720.