

In the table, three typical numerical examples are given for the sake of comparison. The data clearly show that the terms of 2nd order in $1/2 \Phi_0 \omega$ with frequency ω and 2ω are several orders of magnitude below the fundamental components (1st order in $1/2 \Phi_0 \omega$ with frequency ω).

REFERENCES

- [1] R. M. Hexter, J. opt. Soc. 53, 703 (1962).
- [2] H. Labhart, Helv. 47, 2279 (1964).
- [3] J. B. Birks & I. H. Munro, Progress in Reaction Kinetics, Vol. 4, ed. G. Porter (Pergamon Press, Oxford, 1967), p. 239.
- [4] H. E. Hunziker, Chem. Phys. Letters 3, 504 (1969); C. S. Burton & H. E. Hunziker, J. Chem. Physics 52, 3320 (1970); *idem*, Chem. Phys. Letters 6, 352 (1970); H. E. Hunziker, IBM J. of Res. and Develop. 15, 1 (1971).
- [5] H. S. Johnston, G. E. McGraw, T. T. Panhert, L. W. Richards & J. van den Bogaerde, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 57, 1146 (1967).
- [6] U. P. Fringeli & Hs. H. Günthard, Appl. Optics 10, 819 (1971).
- [7] U. P. Fringeli, Thesis Nr. 4366, ETH Zürich (1969).
- [8] U. P. Fringeli, M. Forster & Hs. H. Günthard, to be published.
- [9] R. Bellmann, Introduction to Matrix Analysis (Mc Graw Hill, New York, 1960), p. 163.
- [10] R. Bellmann, *loc. cit.* p. 202; E. L. Ince, Ordinary Differential Equations (Dover Publications, New York, 1956), pp. 175, 381; W. I. Smirnow, Lehrgang der Höheren Mathematik (VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963), Vol. 3, 2, p. 369.
- [11] W. Magnus, Commun. on Pure and Appl. Mathematics 7, 649 (1954); G. H. Weiss & A. A. Marudin, J. Math. Phys. 3, 771 (1962).
- [12] E. L. Ince, *loc. cit.*, p. 408; R. A. Frazer, W. J. Duncan & A. R. Collar, Elementary Matrices (Cambridge, The University Press, 1952), p. 217, 327.
- [13] R. Bellmann, *loc. cit.*, p. 187.
- [14] K. Kumar, Perturbation Theory (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962), p. 12.
- [15] W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation (Oxford University Press, 2nd Edition, 1944).
- [16] R. Bellmann, *loc. cit.*, p. 192.

31. Methode zur Konstitutionsaufklärung von Celluloseformalen von niedrigem Substitutionsgrad

29. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen¹⁾

von K. A. Heinisch, A. Katayama, H. K. Rouette und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule Zürich

(10. V. 72)

Summary. A method is described which allows the determination of the hydroxyl group(s) in glucose units of cellulose which react with formaldehyde at low degrees of substitution (0.2 to 1.5% CH₂O on cellulose). It consists of permethylation of the cellulose by a sequence of two methylations with dimethylsulfate and NaOH (without solvent) followed by 2 exchange methylations with methyl iodide and sodium *n*-butoxide and further steps described earlier [2]. The results demonstrate that the use of the new permethylation method leads to a loss of material of less than 5%.

1. Einleitung. – Die Umsetzung von Cellulose mit Formaldehyd unter Bildung von Celluloseformalen hat für die Entwicklung pflegeleichter Baumwolltextilien eine grosse technische Bedeutung [3].

¹⁾ 28. Mitteilung vgl. A. Mohn, H. K. Rouette & H. Zollinger [1].

Von grundsätzlichem Interesse ist dabei die relative Reaktivität der drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten der Cellulose gegenüber Formaldehyd. Zur Lösung dieses Problems werden die mit Formaldehyd umgesetzte Cellulose permethyliert, hydrolytisch abgebaut und die bei der Hydrolyse auftretenden Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylglucosen in geeigneter Weise getrennt und charakterisiert.

Wie wir vor einiger Zeit zeigen konnten [2], sind die Resultate früherer Arbeiten [4] nicht brauchbar, da einerseits keine vollständige Methylierung erzielt wurde, andererseits durch die zu energischen Methylierungsbedingungen eine Substitution von Methylengruppen durch Methylgruppen erfolgte. Bei der von uns 1968 beschriebenen milden Methode wurden hingegen Celluloseformale mit einem Formaldehydgehalt von $\geq 1,5\%$ (bezogen auf das Gewicht der Cellulose) vollständig permethyliert. Dabei gehen jedoch 20–25% der ursprünglichen Einwaage während der Analyse verloren.

Wir beschäftigten uns seither mit der Ausarbeitung einer Methode, um einerseits die gesamte Einwaage von Celluloseformal analysieren zu können und um andererseits auch die technisch wichtigen Celluloseformale mit Formaldehydgehalten von nur 0,5–1,0% CH_2O zu erfassen.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine praktisch verlustfrei arbeitende Methode für Celluloseformale mit 0,2–1,5% CH_2O und berichten gleichzeitig über einen merkwürdigen Demethylierungsvorgang der Methoxygruppe in 3-Stellung der Glucoseeinheiten von permethylierten Celluloseformalen bei der sog. Austauschmethylierung mit Methyljodid und Natrium-*n*-butoxid²⁾.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Grundsätzliche Voraussetzungen.* Beim hydrolytischen Abbau permethylierter Celluloseformale entstehen Glucosederivate, in denen diejenigen Hydroxylgruppen in 2-, 3- oder/und 6-Stellung nicht methyliert sind, die im ursprünglichen Celluloseformal mit Formaldehyd umgesetzt waren. Erfolgt die Permethylierung nicht vollständig, so enthält das Gemisch der Abbauprodukte Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen, die Reaktionsstellen des Formaldehyds *vortäuschen*. Aus diesem Grund ist eine vollständige Methylierung für eine zuverlässige Analyse der Resultate sehr wichtig.

2.2. *Methylierung mit Dimethylsulfat ohne Zusatz eines Lösungsmittels.* Da partiell methylierte Cellulose in erheblichem Ausmasse wasserlöslich ist, ergeben sich bei mehrmaligen Methylierungen Aufarbeitungsverluste. Es geht deshalb vor allem darum, eine Methode zu finden, die bereits im *ersten* Methylierungsschritt schon zu einem beinahe maximalen Methoxylgehalt führt.

Es zeigte sich, dass dies möglich ist, wenn alkalisch vorgequollene Celluloseformale ($< 1,0\%$ CH_2O) mit Dimethylsulfat und Ätznatron ohne Zusatz eines Lösungsmittels behandelt wurden. Schon nach einer einmaligen, 30stdg. Methylierung wiesen die Proben einen Methoxylgehalt von 42% auf. Die Celluloseformale können nicht nur in Pulverform, sondern auch als lose Fasern methyliert werden. Nach drei derartigen Methylierungen betrug die Methylierungsausbeute 97–99% (vgl. Tab. 1). Zur Permethylierung der Celluloseformale wurden anschliessend an diese Behandlungen noch Austauschmethylierungen von Natriumcellulosat mit Methyljodid in

²⁾ Der Ausdruck «Austauschmethylierung» bedeutet, dass durch die Verwendung von in *n*-Butanol (oder anderen Alkoholen) gelöstem Natrium (Bildung von Na-*n*-butoxid) zuerst die Protonen der Cellulosehydroxylgruppen auf die Butoxid-Anionen übertragen («ausgetauscht») werden, vgl. [5].

Tabelle 1. *Methylierungsgrad von nacheinander durchgeführten Dimethylsulfat(DMS)- und Austauschmethylierungen eines Celluloseformals mit 0,85% CH₂O*

Proben- No.	Methylierungsprozess	Ausbeute	%OCH ₃		% anorgani- scher Rück- stand	% CH ₂ O ^{a)}
			Mikro- analyse	Gas-Chroma- tographie		
1	Ausgangsmaterial	–	–	–	–	0,85
3	1. DMS-Methylierung	–	42,5	40,1	1,14	0,90
5	2. DMS-Methylierung	–	44,0	41,9	2,95	0,83
7	3. DMS-Methylierung	98,3	44,0	43,9	1,38	0,81
8	4. DMS-Methylierung	97,0	46,9	44,6	6,16	0,85
9	1. Austauschmethylierung der Probe No. 5	98,3	42,9	45,2	6,32	0,83
10	2. Austauschmethylierung der Probe No. 5	99,0	–	45,6	–	0,81
11	1. Austauschmethylierung der Probe No. 7	99,3	43,8	45,1	1,24	0,82
12	2. Austauschmethylierung der Probe No. 7	98,9	–	45,0	–	0,83

a) Bezogen auf Methoxyl- und rückstandsfreie Basis.

Butanol vorgenommen. Man erkennt aus den Daten der Tab. 1 (letzte Kolonne), dass bei diesen Reaktionen kein Formaldehydverlust (Substitution von Methyl- durch Methylgruppen) erfolgt ist.

Aus den Resultaten der Tab. 1 ist ersichtlich, dass nach zwei Dimethylsulfat-Methylierungen noch nicht alle freien Hydroxylgruppen des Celluloseformals methyliert sind; die Permethylierung tritt erst nach den Austauschmethylierungen ein. Die mikroanalytische Bestimmung (nach *Zeisel*) ergibt bei methylierten Celluloseformalen keine befriedigenden Resultate. Dies entspricht unserer jahrelangen Erfahrung. Die aus den gas-chromatographisch bestimmten Abbauprodukten berechneten Methoxylgehalte sind erfahrungsgemäss genauer.

 Tabelle 2. *Abbauprodukte von Celluloseformal (0,85% CH₂O) nach 1 bis 4 Dimethylsulfat-Methylierungen (ohne Austauschmethylierungen)*

Probe No. ^{a)}	3	5	7	8
Anzahl DMS-Methylierungen	1	2	3	4
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,99	0,12	2,45	2,93
2,3,6-Trimethylsorbit	71,68	84,00	87,40	89,30
3,6-Dimethylsorbit	4,14	1,64	1,42	0,73
2,6-Dimethylsorbit	5,36	2,95	2,34	2,25
2,3-Dimethylsorbit	5,57	4,38	3,39	3,34
6-Monomethylsorbit	2,06	0,48	0,64	0,55
2-Monomethylsorbit	3,30	0,19	0,38	0,14
3-Monomethylsorbit	1,99	0,36	0,17	0,24
Sorbit	3,88	0,25	0,0	0,0
Nicht identifiziert	0,85	0,0	2,73	0,77

a) Proben von Tabelle 1.

Aus der Tab. 2 geht hervor, dass es nicht möglich ist, in Dimethylsulfat alle Hydroxylgruppen in 3-Stellung zu methylieren, wenn die 2- und 6-Stellung bereits methyliert sind: Der Gehalt an 2,6-Dimethylsorbit nach 4 Dimethylsulfat-Methylierungen beträgt immer noch mehr als 2% und täuscht dadurch einen hohen Substitutionsgrad der 3-Stellung durch Formaldehyd vor. Der wahre Substitutionsgrad ergibt sich erst nach den Austauschmethylierungen (Tab. 3).

2.3. *Austauschmethylierungen.* Die Tab. 3 enthält für die Austauschmethylierungen charakteristische gas-chromatographische Daten von drei verschiedenen Proben³⁾.

Die Resultate der Probe H9 und H50⁴⁾ zeigen jedoch, dass mehr als zwei (evtl. drei) Austauschmethylierungen zu einer Erhöhung des Gehaltes an 2,6-Dimethylsorbit auf Kosten des 2,3,6-Trimethylsorbit führen. Wir können uns dieses Resultat nur so erklären, dass unter den (alkalischen) Bedingungen bei der Aufarbeitung der Austauschmethylierungen eine Hydrolyse der Methoxygruppe in 3-Stellung der Glucoseeinheit eintritt.

Bei Anwendung der Austauschmethylierung auf methylierte Cellulose (Abschnitt 2.4 dieser Arbeit) und auf Celluloseformale mit sehr kleinem CH₂O-Gehalt (< 0,3%) wurde eine gewisse Löslichkeit der Produkte in der Reaktionsmischung beobachtet. Um die daraus resultierenden Ausbeuteverluste zu verhindern, wurde das permethylierte Produkt nicht sogleich abgenutscht, sondern der lösliche Anteil in destilliertem Wasser ausgefällt, anschliessend ebenfalls gefriergetrocknet und zusammen mit der Hauptfraktion den weiteren Abbau-Operationen unterworfen.

Tabelle 3. *Abbauprodukte von 3 verschiedenen Celluloseformalen nach 2 bis 4 Austauschmethylierungen (und vorangegangenen Dimethylsulfat-Methylierungen)*

Proben No.	7		H 9			H 50		
% CH ₂ O	0,85		0,86			0,80		
Anzahl DMS-Methylierungen	3	3	2	2	2	2	2	2
Anzahl Austauschmethylierungen	1	2	2	3	4	2	3	4
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	2,91	1,94	0,16	0,26	0,23	0,0	0,20	0,23
2,3,6-Trimethylsorbit	91,90	94,00	95,30	94,60	92,00	96,10	96,30	93,00
3,6-Dimethylsorbit	0,67	0,38	0,53	0,26	0,23	0,56	0,31	0,05
2,6-Dimethylsorbit	0,58	0,38	0,45	1,33	4,90	0,47	0,95	4,50
2,3-Dimethylsorbit	3,12	2,48	2,70	3,22	2,60	2,60	2,30	2,40
6-Monomethylsorbit	0,46	0,25	0,22	0,30	0,30	0,25	0,15	0,19
2-Monomethylsorbit	0,05	0,0	0,35	0,0	0,0	0,08	0,0	0,0
3-Monomethylsorbit	0,05	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sorbit	0,0	0,0	0,32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nicht identifiziert	0,23	0,71	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

2.4. *Permethylierung nicht vernetzter Cellulose.* Abgesehen von 2,3,4,6-Tetramethylsorbit, der einerseits von der letzten Glucoseeinheit der Cellulosemolekel am nicht reduzierenden Ende stammt, andererseits durch hydrolytischen Abbau der Cellulose während der Methylierungsoperationen und entsprechenden Methylierung der neu

³⁾ Für weitere Beispiele vgl. *K. A. Heinisch* [6].

⁴⁾ Bezeichnung der Proben nach [7].

entstandenen Kettenenden gebildet wird, sollte eine Permethylierung reiner Cellulose ausschliesslich 2,3,6-Trimethylsorbit liefern. Die oben bereits erwähnte Beobachtung, dass bei mehr als 4 Austauschmethylierungen die Menge von 2,6-Dimethylsorbit wieder zunimmt, bestätigt sich auch hier: In dieser Versuchsreihe wird das Minimum

Tabelle 4. *Abbauprodukte von nicht vernetzter Cellulose nach 2 Dimethylsulfat- und 0 bis 5 Austauschmethylierungen*

Anzahl DMS-Methylierungen	2	2	2	2	2	2
Anzahl Austauschmethylierungen	0	1	2	3	4	5
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,2	1,5	5,1	1,7	0,3	0,0
2,3,6-Trimethylsorbit	91,2	92,0	90,2	94,0	98,4	97,0
3,6-Dimethylsorbit	0,2	0,26	0,11	0,23	0,0	0,0
2,6-Dimethylsorbit	6,5	5,4	3,7	2,4	0,9	2,4
2,3-Dimethylsorbit	1,5	1,1	0,84	1,7	0,4	0,06
6-Monomethylsorbit	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Monomethylsorbit	0,23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-Monomethylsorbit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sorbit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

der Bildung von 2,6-Dimethylsorbit allerdings erst nach vier Austauschmethylierungen erreicht. Ob der hohe Prozentsatz von 2,3,4,6-Tetramethylsorbit nach zwei Austauschmethylierungen auf eine Methanolyse der Glucosidbindung zurückzuführen ist, können wir nicht mit Sicherheit sagen.

2.5. *Folgerungen.* Aus den vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich, dass für Celluloseformale mit Formaldehydgehalten von 0,2–1,5% CH_2O zwei der hier beschriebenen Dimethylsulfat-Methylierungen (ohne Lösungsmittel), gefolgt von zwei oder drei Austauschmethylierungen mit Methyljodid optimale Resultate geben. Dabei soll ein Teil des Ansatzes nach der zweiten Austauschmethylierung abgetrennt und der Rest zum dritten Mal methyliert werden. Zeigt es sich beim getrennten Abbau beider Proben, dass die gefundene Menge 2,6-Dimethylsorbit bei dreimaliger Austauschmethylierung grösser ist als bei zweimaliger, so muss das Resultat, welches nach einer zweimaligen Austauschmethylierung erhalten wurde, als zuverlässiger angesehen werden. In allen anderen Fällen kommt das Resultat von zwei Dimethylsulfat- und drei Austauschmethylierungen der Wirklichkeit näher.

Die hier beschriebene Methode lässt sich wegen der ungenügenden Quellung nicht für Proben mit $> 1,5\%$ CH_2O verwenden. Hier kann vorläufig nur die früher beschriebene Methode [2] angewandt werden.

2.6. *Verhältnis der Reaktivitäten der Hydroxylgruppen in 2-, 3- und 6-Stellung der Anhydroglucoseeinheit der Cellulose.* Unter Berücksichtigung von Faktoren, die wir an andern Stellen diskutierten [7] [8], ergeben sich, je nach Reaktionsbedingungen des Formaldehydes mit der Cellulose, Reaktivitätsverhältnisse der Hydroxylgruppen in 2-, 3- und 6-Stellung von 0,03: 0,09: 1,0 bis 0,11: 0,04: 1,0.

3. Experimenteller Teil

3.1. *Umsetzung von Cellulose mit Formaldehyd.* Die Herstellung der Proben Nr. 1–12 (Tab. 1) haben wir an anderer Stelle beschrieben [6]. Die Proben H9 und H50 (Tab. 3) wurden bereits [7] behandelt.

3.2. *Analysen.* Der Formaldehydgehalt der Cellulose wurde nach einer modifizierten *Schiff'schen* Methode [9] bestimmt. Für die statistische Auswertung (Standardwerte) verweisen wir auf die Angaben bei *Heinisch* [6].

Der Methoxygehalt wurde nach der *Zeisel'schen* Methode [9] [10] mikroanalytisch bestimmt.

3.3. *Dimethylsulfat-Methylierung.* 1 g vernetztes Gewebe wurde in Einzelfasern von ca. 2,5 cm Länge zerlegt, über Nacht in 50 ml 40proz. (g/v) Natronlauge unter Stickstoff vorquellen lassen und auf ein Gewicht von 3,0 g abgenutscht. 25 g (0,625 Mol) NaOH-Plättchen und 105 ml (1,1 Mol) Dimethylsulfat wurden in einem 500 ml Vierhals-Rundkolben mit Rührer, Stickstoffeinlassrohr, Thermometer und Calciumchloridrohr eingetragen. Nachdem dieses Gemisch 1 Std. stark gerührt wurde, setzte man die gequollenen Fäden zu.

Die Methylierung wurde bei einer Temperatur von 15°C während 30 Std. durchgeführt. Da es bei wenig erhöhten Temperaturen (ca. 20°C) zu einem nicht mehr kontrollierbaren exothermen Prozess kommt, ist gute Rührung und Temperaturkontrolle wesentlich. Nach 30 Std. wurde der Kolbeninhalt abgenutscht und mit kaltem, destilliertem Wasser das Natriumhydroxid ausgewaschen. Das noch in der Cellulose verbleibende Dimethylsulfat wurde durch dreimaliges Abnutschen mit Äthanol aus den Fasern entfernt. Sollte eine zweite Dimethylsulfat-Methylierung durchgeführt werden, so quollen wir die methylierten Fasern wie oben beschrieben nochmals über Nacht. Andernfalls wurde das Material gefriergetrocknet.

3.4. *Austauschmethylierung.* Die Durchführung erfolgte nach den früheren Angaben [2]. Nachdem das Celluloseformal in der Natrium-*n*-butoxid/*n*-Butanol-Mischung 6 Std. am Rückfluss gekocht worden war, wurde es jedoch im Gegensatz zu den früheren Angaben auf 30° abgekühlt und mit 175 ml (2,81 Mol) frisch destilliertem, auf 5° abgekühltem Methyljodid versetzt. In der Folge wurde 15 Min. bei 20–25° gerührt und durch eine Glasfilternutsche filtriert. Auch hier führen höhere Temperaturen zu verfälschten Resultaten. Der Rückstand wurde mit heissem destilliertem Wasser und anschliessend mit Äthanol gewaschen und gefriergetrocknet.

3.5. *Abbau, Reduktion, Acetylierung und gas-chromatographische Trennung.* Gemäss früheren Angaben [2].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Mohn-Wehner, H. K. Rouette & H. Zollinger*, *Helv. 56*, im Druck (1973).
- [2] *S. B. Patel, Joseph Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm & H. Zollinger*, *Helv. 51*, 169 (1968).
- [3] *O. Annen, H. K. Rouette, P. Rys & H. Zollinger*, *Textilveredlung 7*, 528 (1972).
- [4] *R. E. Wagner & E. Pacsu*, *Textile Res. J. 22*, 12 (1952); *M. Araki*, *Wood Research (Kyoto) 33*, 1, 8 (1964); *Jonathan B. Rivlin*, *Diss. Univ. Princeton, N. J.*, 1964; *S. Farner, B. Poresky, V. S. Shevade & B. F. Smith*, *ACS-Meeting Chigaco*, 13. Sept. 1957.
- [5] *P. C. Scherer*, *J. Amer. chem. Soc. 53*, 4009 (1931); *J. E. Hodges, S. A. Korjala & G. E. Hilbert*, *J. Amer. chem. Soc. 73*, 3312 (1951); *R. F. Schwenker, T. Kinoshita, K. Bewling & E. Pacsu*, *J. Polymer Sci. 51*, 185 (1961).
- [6] *K. A. Heinisch*, *Diss. ETH Zürich* 1970.
- [7] *O. Annen, K. Heinisch, M. Kimura, S. Kalyana Raman, H. K. Rouette, A. Wehner & H. Zollinger*, *Textilveredlung 5*, 327 (1970); *K. A. Heinisch, A. Katayama, H. K. Rouette, A. Wehner & H. Zollinger*, *Textile Chem. Col. 2*, 351 (1970).
- [8] *S. B. Patel, Joseph Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm & H. Zollinger*, *Textile Res. J. 38*, 226 (1968); *K. A. Heinisch, H. K. Rouette & H. Zollinger*, *Textile Res. J. 42*, im Druck (1972).
- [9] *S. Ramanathan, Joseph Rivlin, O. A. Stamm & H. Zollinger*, *Textile Res. J. 38*, 63 (1968).
- [10] *B. Budesinsky & J. Körbl*, *Microchimica Acta 1960*, 369.