

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Institutes der Universität Freiburg/Br.

Über topochemische Reaktionen der Cellulose

309. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von H. Staudinger, W. Döhle²⁾ und O. Heick³⁾

(Eingegangen am 3. November 1942)

I. Frühere Beobachtungen über topochemische Reaktionen der Cellulose

Heterogene Reaktionen, die in der anorganischen Chemie von großer Bedeutung sind, treten bei Umsetzungen von niedermolekularen organischen Stoffen relativ selten auf; denn diese sind in der Regel so leicht löslich, daß Reaktionen fester niedermolekularer Stoffe mit Flüssigkeiten oder Lösungen im allgemeinen nicht in der festen Phase erfolgen, sondern in Lösung. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei makromolekularen Verbindungen. Viele derselben sind in Lösungsmitteln unlöslich. Deshalb finden hier Umsetzungen in der festen Phase statt, wenn sie mit Flüssigkeiten oder Lösungen in Reaktion treten⁴⁾.

Solche heterogene Reaktionen finden sich z. B. bei Cellulose und Cellulosederivaten; dabei sind zwei Fälle denkbar.

¹⁾ 308. Mitteilung vgl. H. Staudinger, Z. Elektrochem., im Druck; 84. Mitt. über Cellulose; 83. Mitt. vgl. O. H. Weber u. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] 161, 20 (1942).

²⁾ Vgl. Diss. W. Döhle, Freiburg/Br. 1942, D 25.

³⁾ Vgl. Diss. O. Heick, Freiburg/Br. 1941, D 25. Die ersten Beobachtungen über topochemische Reaktionen an Cellulose wurden von O. Heick gemacht. Die Untersuchungen konnten von demselben wegen Einberufung zum Militärdienst nicht weitergeführt werden und wurden deshalb von W. Döhle fortgesetzt.

⁴⁾ Im folgenden sollen nur die heterogenen Reaktionen von festen Stoffen mit Flüssigkeiten oder Lösungen behandelt werden, nicht aber mit festen oder gasförmigen Stoffen.

In dem einen ist sowohl das Ausgangsprodukt als auch das Reaktionsprodukt unlöslich. Hierher gehört z. B. der Abbau der Cellulose sowie ihre Überführung in Cellulosenitrate. In einem anderen Fall, wie z. B. bei der technischen Acetylierung der Cellulose, findet die Umsetzung anfänglich in heterogener Reaktion statt; dann geht das Reaktionsprodukt allmählich in Lösung, so daß die Bildung von Triacetaten im gelösten Zustand, also in homogener Reaktion erfolgt.

Diese heterogenen Reaktionen werden je nach der Lagerung der Cellulosemoleküle und je nach der Größe der Cellulosekrystallite verschieden schnell verlaufen. Da die Geschwindigkeit der Umsetzung von der Anordnung der Makromoleküle im festen Zustand abhängig ist, kann man nach V. Kohlschütter¹⁾ solche Reaktionen als „topochemische“ bezeichnen; denn, wie dieser Autor bei heterogenen Umsetzungen anorganischer Verbindungen nachwies, hängt der Verlauf ein und derselben Reaktion von der räumlichen Anordnung des festen Reaktionspartners ab. Die verschiedenen Bildungsformen ein und desselben Stoffes können sich also mit dem gleichen Reagens mit verschiedener Geschwindigkeit umsetzen. Es ist so auch bei der Cellulose die Frage zu stellen, wie weit die Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose von der Anordnung ihrer Makromoleküle im festen Zustand abhängt.

Es ist in der Cellulosechemie schon lange bekannt, daß die verschiedenen Cellulosesorten bei heterogenen Umsetzungen große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigen. So verhalten sich die Oxycellulosen und die Hydrocellulosen in bezug auf ihre Anfärbbarkeit, Kupferzahl und Löslichkeit in NaOH verschieden von den nativen Cellulosen. Aber dieses unterschiedliche Reagieren der genannten Cellulosesorten fällt nicht unter die Gruppe der topochemischen Reaktionen, da es sich dabei um Verbindungen verschiedenen Baues handelt; denn die Hydrocellulosen sind mehr oder weniger abgebaute Cellulosealdehyde²⁾, während die Oxycellulosen abgebaute Cellulose-

¹⁾ Vgl. V. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 1 (1919); Helv. chim. Acta **12**, 512 (1929); über die Definierung der topochemischen Reaktion vgl. H. Nitschmann, Helv. chim. Acta **21**, 1609 (1938).

²⁾ H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941).

carbonsäuren darstellen¹⁾, die weiter noch Fehlerstellen im Cellulosemolekül enthalten können²⁾. Schließlich unterscheiden sich nach neuen Untersuchungen die Faserzellulosen von den Holzcellulosen durch ihren Carboxylgehalt; sie sind also nicht identische Cellulosen³⁾.

Bei früheren Arbeiten hat man vielfach übersehen, daß die verschiedenen Cellulosen nicht identisch sind und hat trotzdem von topochemischen Reaktionen der Cellulose gesprochen, obwohl es sich um Umsetzungen von Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades handelte. So haben z. B. R. O. Herzog und G. Londberg⁴⁾ die Beobachtung gemacht, daß Kunstfasern, wie Kupferseide, Nitroseide und Viscose rascher acetyliert werden als die Naturfasern, wie z. B. die Ramie. Man kann aber nicht ohne weiteres sagen, daß es sich hier um rein topochemische Reaktionen handelt, da die angewandten Cellulosen einen verschiedenen Polymerisationsgrad besitzen⁵⁾, und zwar ist die Ramiecellulose eine solche vom Polymerisationsgrad 3000, während die Cellulosen der Kunstfasern stark abgebaut sind und einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 200—400 haben. Es ist deshalb möglich, daß die Verschiedenheiten in ihrer Acetylierungsgeschwindigkeit auf Unterschiede im Polymerisationsgrad zurückzuführen sind. Weiter sprechen K. Hess und C. Trogus in ihrer umfangreichen Untersuchung: „Zur Kenntnis der Reaktionsweise der Cellulose“⁶⁾, in der sie die Acetylierungsgeschwindigkeit von verschiedenen Cellulosesorten studieren, ebenfalls von topochemischen Reaktionen. Aber auch hier sind die angewandten Cellulosen nicht durch Bestimmung des Polymerisationsgrades

¹⁾ E. Husemann u. O. H. Weber, Naturwiss. **30**, 280 (1942); J. prakt. Chem. [2] **161**, 1, 20 (1942).

²⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1940).

³⁾ E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **159**, 334 (1942).

⁴⁾ R. O. Herzog u. G. Londberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 329 (1924).

⁵⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); derselbe u. K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. **526**, 72 (1936).

⁶⁾ K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **15**, 157 (1931).

charakterisiert. Man weiß deshalb nicht, ob die Cellulosen, die sich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden, wirklich identische Cellulosen sind.

Um die Abhängigkeit des Verlaufes von heterogenen Reaktionen bei den verschiedenen allotropen Modifikationen der Cellulose zu studieren, und um zu untersuchen, wieweit die Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose von der Anordnung ihrer Makromoleküle abhängt, ist es notwendig, daß man Umsetzungen von verschiedenen Cellulosen prüft, die aus ein und demselben Makromolekül bzw. aus einem gleichartigen Gemisch von Makromolekülen bestehen und sich lediglich in bezug auf die Anordnung derselben im festen Zustand unterscheiden.

Wenn man bei Cellulosen von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad, aber von verschiedenem Aufbau der Kristallite, Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung desselben Reagenzes unter gleichen Bedingungen feststellt, dann werden solche heterogene Reaktionen als „topochemisch“ bezeichnet, da in diesem Fall der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit durch die Verschiedenheit der Anordnung der Makromoleküle bedingt ist. Daß solche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Cellulose je nach Anordnung der Makromoleküle zu erwarten sind, zeigen schon Versuche bei niedermolekularen organischen Stoffen. So konnten z. B. P. A. Thiessen und E. Beger¹⁾ nachweisen, daß Schichten von Fettsäuren Farbstoffe in ganz verschiedener Weise absorbieren, je nachdem, ob an der Oberfläche CH_3 - oder COOH -Gruppen gelagert sind.

II. Die verschiedenen Gruppen von topochemischen Reaktionen der Cellulose

Daß Cellulosen gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades, aber unterschiedlichen Aufbaues Unterschiede in der Festigkeit, Quellbarkeit und Löslichkeit zeigen, darüber liegen in der neueren Literatur zahlreiche Untersuchungen vor, und zwar wurde eine starke Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaften vom „übermolekularen“ Bau der Cellulose festgestellt.

¹⁾ P. A. Thiessen u. E. Beger, Kolloid-Z. 89, 175 (1939).

Ganz besonders auffallend sind die Unterschiede in der Löslichkeit der Cellulosen in Natronlauge; denn eine umgefällte Cellulose vom Polymerisationsgrad 1000 löst sich in 10%iger Natronlauge oder Lithiumlauge in der Kälte unter Quellung auf, während die nativen Faserzellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad ungelöst bleiben und mercerisiert werden¹⁾. Diese Unterschiede in der Löslichkeit von abgebauten nativen und regenerierten Cellulosen sind vor allem von O. Eisenhut eingehend studiert worden²⁾.

Solche Unterschiede in der Löslichkeit finden sich nicht nur bei den Cellulosen selbst, sondern auch bei ihren Derivaten. So sind z. B. die Acetate von nativen Cellulosen von einem Polymerisationsgrad über 500 in m-Kresol und Chloroform fast unlöslich, während die von umgefällten Cellulosen vom Polymerisationsgrad 500—2000 sich in organischen Lösungsmitteln unter Quellung lösen³⁾.

Zur Erklärung dieser Unterschiede sind verschiedene Annahmen diskutiert worden⁴⁾, z. B. daß die nativen Cellulosen Querbrücken unbekannter Art enthalten, oder daß eine „Kittsubstanz“ vorhanden ist, die diese Unlöslichkeit verursacht. Schließlich können auch verschiedene „Bildungsformen“ ein und derselben Cellulose vorliegen⁵⁾. Nach neueren Untersuchungen ist letzteres wahrscheinlich⁶⁾.

Ob sich Cellulosen gleichen Polymerisationsgrades, aber unterschiedlichen Baues bei chemischen Umsetzungen verschieden verhalten, also über die eigentlichen topochemischen Reaktionen, liegen bis jetzt wenig Untersuchungen vor. Folgende Gruppen von heterogenen Reaktionen der Cellulose sind bekannt:

1. Abbau der Cellulose durch Säuren, Oxydationsmittel oder durch Erhitzen.

¹⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, *Kunstseide u. Zellwolle* **21**, 6 (1939).

²⁾ O. Eisenhut, *Cellulosechemie* **19**, 45 (1941).

³⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, *Liebigs Ann. Chem.* **529**, 219 (1937).

⁴⁾ O. Eisenhut, *Cellulosechemie a. a. O.*

⁵⁾ Im Sinne von Kohlschütter, vgl. Anm. 1, S. 192.

⁶⁾ Vgl. H. Staudinger, *Cellulosechemie* **20**, 11 (1942); nach unveröffentlichten Versuchen von H. Stock.

2. Die Umsetzung an Hydroxylgruppen.

3. Reaktionen, bei denen die Hydroxylgruppen unter gleichzeitigem Abbau umgesetzt werden.

Was die erste Gruppe von Reaktionen betrifft, so hat O. Eisenhut festgestellt, daß die nativen Cellulosen mit Säuren langsamer abgebaut werden als die mercerisierten und regenerierten¹⁾. Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung der glucosidischen Bindungen ist also von der Lagerung der Cellulosemoleküle abhängig²⁾. Auf solchen Unterschieden in der Abbaugeschwindigkeit der verschiedenen Cellulosemodifikationen beruht die Tatsache, daß die Nitrierung der nativen Cellulosen und Hydratcellulosen mit einem Gemisch von Phosphorsäure–Salpetersäure und Phosphorsäure–Schwefelsäure nicht gleichartig verläuft. Während aus den nativen Cellulosen mit diesen Nitriergemischen Nitrate von ungefähr gleichem Polymerisationsgrad entstehen, die den Ausgangscellulosen polymeranalog sind, bilden sich aus den Hydratcellulosen, also den mercerisierten und umgefällten Cellulosen mit dem Phosphorsäure–Salpetersäuregemisch Nitrate, die den Ausgangscellulosen polymeranalog sind, während die „Schwefelsäurenitrate“ ziemlich stark abgebaut sind. Es können deshalb die verschiedenen Cellulosemodifikationen durch ihre „Nitrierungszahl“ charakterisiert werden. Diese stellt das Verhältnis des Polymerisationsgrades der „Schwefelsäurenitrate“ zu dem der „Phosphorsäurenitrate“ dar. Die Vertreter der polymerhomologen Reihe der nativen Cellulosen besitzen die Nitrierungszahl von ungefähr 1, während die der umgefällten und mercerisierten Cellulosen etwa 0,5 beträgt³⁾.

In der zweiten Gruppe von Cellulosereaktionen, die die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen behandelt, ist bekannt, daß Cellulosen nach der Behandlung mit Natronlauge und Pyridin sich schneller acetylieren lassen

1) O. Eisenhut u. E. Schwartz, D. Chemie 55, 3791 (1942).

2) Es ist zu untersuchen, ob der oxydative Abbau der verschiedenen Modifikationen der Cellulose verschieden rasch verläuft. Derartige Unterschiede sind z. B. für die Beurteilung des Bleichprozesses von Bedeutung.

3) H. Staudinger u. R. Mohr, J. prakt. Chem. [2] 158, 233 (1941).

als ohne diese Vorbehandlung¹⁾. Weiter findet sich die Angabe, daß feuchte Cellulosen nach dem Trocknen in einen „verhornten“ Zustand übergehen und dadurch besonders reaktionsträge werden²⁾. In dem deutschen Reichspatent 544 777 wird von der I. G.-Farbenindustrie ein Verfahren zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Cellulose beschrieben, das darauf beruht, daß Cellulosen mit Wasser, Salzlösungen, Laugen vorgequollen werden und daß diese Quellmittel durch organische Flüssigkeiten, wie Eisessig, Pyridin, Benzol oder Nitrobenzol verdrängt werden. Die so erhaltenen Organogele der Cellulosen zeichnen sich durch besonders hohe Reaktionsfähigkeit, z. B. durch leichte Acetylierbarkeit aus³⁾. Da durch diese Vorbehandlung die Größe der Cellulosemoleküle nicht verändert wird, so muß also die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen von dem inneren Aufbau der festen Cellulosen abhängen. Diese Frage wurde in der nachfolgenden Arbeit eingehend studiert.

Viele Reaktionen der Cellulosen erfolgen derart, daß gleichzeitig bei der Umsetzung der Hydroxylgruppen ein Abbau eintritt; sie gehören also in die dritte Gruppe der Cellulosereaktionen. Dies ist z. B. bei der technischen Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure bzw. Chlorzink der Fall; K. Hess und C. Trogus⁴⁾ haben diese Art der Acetylierung behandelt. Aber diese Arbeit gibt keinen Aufschluß darüber, wieweit es sich um topochemische Reaktionen handelt, also um Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit ein und derselben Cellulose, bedingt durch den verschiedenen Bau der Krystallite, da der Polymerisationsgrad der Ausgangsmaterialien nicht bestimmt wurde, und ebenso nicht festgestellt wurde, wie weit gleichzeitig bei der Acetylierung ein Abbau der Cellulosekette eintritt.

¹⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1460 (1928); K. Werner, Z. angew. Chem. **50**, 127 (1937).

²⁾ D. Krüger, Celluloseacetate, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933, S. 8; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1928, S. 350. Vgl. z. B. DRP. 184 145 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

³⁾ Vgl. O. Faust, Celluloseverbindungen, Verlag Springer 1935, Bd. I, S. 62.

⁴⁾ K. Hess u. C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) **15**, 157 (1931).

In diese Gruppe von Reaktionen gehört auch eine große Reihe Oxydationsreaktionen; denn bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose werden Glucosereste anoxydiert und gleichzeitig die Celluloseketten mehr oder weniger abgebaut¹⁾.

III. Über die Acetylierung der Cellulose

Um zu untersuchen, wieweit die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen vom Aufbau des Cellulosematerials abhängig ist, wurde die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid-Pyridin studiert²⁾; denn nach früheren Untersuchungen führt dieses Verfahren zu polymeranalogen Produkten. Das Cellulosemolekül wird also nicht acetolytisch abgebaut³⁾. Es wurde auch nochmals durch besondere Versuche festgestellt, daß auch bei sehr langer Einwirkung eines Acetylierungsgemisches von Essigsäureanhydrid-Pyridin auf die verschiedenen Cellulosen bei 60° kein Abbau der Cellulose erfolgt⁴⁾. Diese Acetylierung kann dabei so gestaltet werden, daß sie vollkommen heterogen verläuft; denn die Triacetate der höherpolymeren nativen und mercerisierten Cellulosen sind unlöslich. Bei den stärker abgebauten Produkten sind zwar ihre Triacetate löslich, aber diejenigen Produkte, die noch nicht völlig acetyliert sind, sind unlöslich. Man hat also hier tatsächlich die Möglichkeit, den Einfluß des Baues der festen Cellulose auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylgruppen in heterogener Reaktion zu studieren.

Als Ausgangsmaterial für das Studium dieser Frage dienten polymerhomologe Reihen von Baumwoll- und Ramiecellulosen. Amerikanische Baumwollcellulose⁵⁾ wurde durch je 8-stündige Extraktion mit Aceton und Benzol und 2-stündiges Auskochen mit 2% iger Natronlauge unter Luftausschluß von Verunreinigungen

¹⁾ H. Staudinger u. E. Roos, *Melliands Textilber.* **22**, 369 (1941).

²⁾ K. Hess u. N. Ljubitsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1460 (1928).

³⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, *Liebigs Ann. Chem.* **529**, 219 (1937).

⁴⁾ Vgl. Dissertation O. Heick, 1941, D 25.

⁵⁾ Die amerikanische Baumwolle erhielten wir von der Baumwollspinnerei Kollnau. Für das freundliche Entgegenkommen danken wir an dieser Stelle Herrn Direktor Jeanmaire bestens.

befreit. Durch Einwirkung von Natriumbisulfat auf die Cellulose bei 55°¹⁾ wurde eine polymerhomologe Reihe von Faser-cellulosen hergestellt, die nach röntgenographischen Untersuchungen den Aufbau der nativen Ausgangscellulosen besitzen; dieser wird also durch den Säureabbau nicht zerstört²⁾. Vier polymerhomologe Vertreter dieser Cellulosen wurden durch 24-stündiges Behandeln mit 20%iger überschüssiger Natronlauge bei 0° mercerisiert; die mercerisierten Cellulosen sind den Ausgangscellulosen polymeranalog, vorausgesetzt, daß die Mercerisation unter vollständigem Luftausschluß vorgenommen wird³⁾.

Ganz analog wurden aus gereinigter Ramie⁴⁾ polymerhomologe Vertreter von Ramiecellulosen hergestellt und aus diesen durch Mercerisation polymeranaloge mercerisierte Produkte erhalten. Ähnliche Versuche wurden mit Flachs und Hanf ausgeführt; diese sind aber in der vorliegenden Arbeit nicht enthalten, da sie sich wie Baumwolle- und Ramiecellulosen verhalten.

Um die Acetylierungsgeschwindigkeit der nativen und mercerisierten Cellulosen zu vergleichen, wurde auf 0,1–0,2 g im Hochvakuum getrocknete Cellulose nach dreistündigem Vorquellen mit trockenem Pyridin während 24 Stunden bei 60° 25 ccm eines Acetylierungsgemisches einwirken lassen, das aus 10 Volumenteilen Essigsäureanhydrid und 16 Volumenteilen Pyridin bestand.

Um den Acetylgehalt der acetylierten Cellulose zu bestimmen, wurde mit Eiswasser das Essigsäureanhydrid-Pyridin entfernt; darauf mit Wasser und Methylalkohol aus-

¹⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1565 (1937).

²⁾ E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939); Z. physik. Chem. (B) 45, 193 (1940).

³⁾ Vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Zellstoff u. Papier 18, 690 (1938); W. Weltzien, G. Stollmann, A. Schott, Zellwolle dtsch. Kunstseide-Z. 46, 379 (1941).

⁴⁾ Gereinigte und ungereinigte Ramie erhielten wir von der Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft, Emmendingen. Für das freundliche Entgegenkommen danken wir an dieser Stelle Herrn Direktor Otto bestens.

gewaschen und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum getrocknet. Der Acetylgehalt derselben wurde nach der Methode von R. Kuhn und H. Roth¹⁾ bestimmt²⁾. Der so gefundene Acetylgehalt der acetylierten Cellulosen wird in den nachfolgenden Tabellen in % Acetyl angegeben. Um eine Übersicht über die Höhe der Acetylierung zu ermöglichen, wird in Tab. 1 der Acetylgehalt der verschiedenen Acetylcellulosen angeführt.

Tabelle 1
Acetylgehalt verschiedener Celluloseacetate

$\frac{1}{2}$ Acetat:	1-OH-Gruppe von 2 Glucoseresesten verestert	11,8% CH_3CO
Monoacetat:	1-OH-Gruppe eines Glucoseresestes	21,1 „
$1\frac{1}{2}$ Acetat:	3-OH-Gruppen von 2 Glucoseresesten	28,7 „
Diacetat:	2-OH-Gruppen eines Glucoseresestes	34,9 „
$2\frac{1}{2}$ Acetat:	5-OH-Gruppen von 2 Glucoseresesten	40,2 „
Triacetat:	3-OH-Gruppen eines Glucoseresestes	44,8 „

IV. Über aktive, inaktive und halbaktive Cellulosen

Acetyliert man die verschiedenen Cellulosemodifikationen in der angegebenen Weise mit dem Acetylierungsgemisch, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß diese einen ganz verschiedenen Acetylgehalt aufweisen, je nachdem man von nativer oder mercerisierter Cellulose ausgegangen ist. Die polymerhomologen Vertreter der mercerisierten und im Hochvakuum getrockneten Cellulosen, also der Hydratcellulosen, besitzen danach nur einen Acetylgehalt von ungefähr 0,5 %. Sie sind also ganz schwach, eventuell nur oberflächlich acetyliert. Diese mercerisierten Cellulosen werden deshalb im folgenden als „inaktive“ Cellulosen bezeichnet. Bei bestimmter Vorbehandlung mit organischen Lösungsmitteln, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, gehen diese inaktiven Cellulosen in eine neue Modifikation über, die nach dem Trocknen im Hochvakuum unter gleichen Acetylierungsbedingungen bis zu einem Acetylgehalt von etwa 20—25 %

¹⁾ R. Kuhn u. H. Roth, im Buch von F. Pregl u. H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935, 4. Auflage, S. 235.

²⁾ Die Acetylgehaltbestimmungen wurden von Frl. M. Streiber durchgeführt.

acetyliert wird. Gegen das Acetylierungsgemisch reaktionsfähige Cellulosen bezeichnen wir als „aktive“ Cellulosen. Umgefällte Cellulosen, z. B. Zellwollen, also ebenfalls Hydratcellulosen, sind gegen das Acetylierungsgemisch inaktiv; sie werden nur zu 0,5% acetyliert. Bei bestimmter Vorbehandlung gehen diese in einen „hochaktiven“ Zustand über, in dem sie unter den gleichen Bedingungen zu ungefähr 30% acetyliert werden. Es zeigen also Fasercellulosen von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad, je nach der Vorbehandlung auffallende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, auch nachdem sie im Hochvakuum getrocknet sind, während man früher annahm, daß durch entsprechende Vorbehandlung in den gequollenen Zustand gebrachte Cellulosen, also Organogele, leichter reagieren, als solche im ungequollenen verhornten Zustand¹⁾.

Diese aktiven Cellulosen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und werden durch Wasser, aber auch schon durch Luftfeuchtigkeit in inaktive Cellulosen verwandelt. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der aktiven Cellulosen erfordert also sorgfältiges Arbeiten; Schwankungen in den Versuchsergebnissen in der folgenden Arbeit hängen z. Teil mit dieser Feuchtigkeitsempfindlichkeit zusammen.

Die polymerhomologen Vertreter der nativen Baumwolle werden unter gleichen Bedingungen zu etwa 10% acetyliert und werden deshalb als „halbaktiv“ bezeichnet. Diese halbaktiven Cellulosen lassen sich durch eine Behandlung mit organischen Lösungsmitteln nicht in einen aktiven Zustand überführen und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den Hydratcellulosen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß diese halbaktiven nativen Cellulosen auch durch Behandeln mit Wasser ihre Aktivität nicht verlieren, solange sie nicht im Hochvakuum längere Zeit erhitzt werden.

Bei diesen Acetylierungsversuchen macht man weiter die Feststellung, daß Vertreter ein und derselben polymerhomologen Reihe von verschiedenem DP stets das gleiche Verhalten gegen das Acetylierungsgemisch zeigen. Es hängt also nicht

¹⁾ DRP. 544777 der I. G.-Farbenindustrie; vgl. O. Faust, Celluloseverbindungen, Verlag Springer, Bd. I, S. 62.

von dem Polymerisationsgrad ab, ob eine Cellulose sich gegen das Acetylierungsgemisch inaktiv, halbaktiv oder aktiv verhält, sondern diese Reaktionsfähigkeit ist durch den inneren Aufbau der Cellulosefasern bedingt; es handelt sich also um typisch topochemische Reaktionen. Dieser Aufbau wird, wie schon aus röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht¹⁾, nicht zerstört, wenn die Makromoleküle in der Faser in heterogener Reaktion abgebaut werden. Eine einmal durch das Wachstum ausgebildete Struktur ist also außerordentlich beständig²⁾.

Durch weitere Versuche soll nachgewiesen werden, ob und wie weit die verschiedenen Cellulosemodifikationen abgebaut werden müssen, damit diese auffallenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verschwinden; denn bei sehr stark abgebauten Cellulosen werden sie voraussichtlich nicht mehr vorhanden sein, weil die Acetylierung nicht mehr rein heterogen verläuft.

V. Gegenseitige Umwandlung von aktiven in inaktive Cellulosen

Trocknet man mercerisierte Ramie- und Baumwollcellulosen im Hochvakuum und behandelt diese mit dem Acetylierungsgemisch, so sind dieselben, wie im vorigen Abschnitt erwähnt, inaktiv. Die Reaktionsprodukte enthalten ungefähr 0,5% Acetyl. Befeuchtet man dagegen diese Cellulosen vorher mit Wasser, behandelt dann mehrmals mit trockenem Pyridin unter Wechseln desselben und acetyliert dann die noch pyridinfeuchten Fasern mit einem Acetylierungsgemisch, so entstehen Produkte mit einem Acetylgehalt von ungefähr 25–28%.

Es ist dies ein Beispiel für die bekannte Tatsache, daß beim Trocknen eine mercerisierte Cellulose verhornt, und daß diese Verhornung durch Behandeln mit Wasser aufgehoben wird.

Aktive Cellulosen können aber auch im trocknen Zustand erhalten werden. Dazu müssen die wasserfeuchten mercerisierten Cellulosen mit in Wasser löslichen, flüchtigen, organischen Lösungsmitteln behandelt werden³⁾. Solche Lösungsmittel sind z. B.

¹⁾ E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939); Z. physik. Chem. (B) 45, 193 (1940); Naturwiss. 29, 707 (1941).

²⁾ M. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] 160, 203 (1942).

³⁾ Es gelingt auch, die wasserfeuchten Cellulosen mit Dämpfen — z. B. Acetondampf — zu aktivieren.

Tabelle 2

Acetylierung von polymerhomologer mercerisierter Baumwolle mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei 60° 24 Stunden

DP der Cellulose	Vorbehandlung der Cellulosen vor der Acetylierung	
	I	II
	Mit Wasser behandelt, getrocknet u. acetyliert	Feuchte Faser mit Pyridin behandelt u. pyridinfeucht acetyliert
Acetylgehalt in %		
2100	} 0,5	25,4
1050		26,5
760		26,9
620		27,8
420		27,9
330		28,2

Äthylalkohol, Propylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Tetrahydrofuran und Pyridin. Wenn man durch mehrmaliges Wechseln des organischen Lösungsmittels das Wasser vollständig aus der Cellulose verdrängt und dann das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, so erhält man eine aktive Cellulose, die rasch acetyliert wird. Auffallend ist dabei, daß diese Aktivierung unabhängig von der chemischen Natur des Lösungsmittels ist. Lediglich solche organische Lösungsmittel, die einen „wasserähnlichen Charakter“ haben, wie Glykol oder Formamid, können die inaktive Cellulose nicht in eine aktive überführen. Ebenso ist Methylalkohol nicht wirksam. Versuche mit Glycerin wurden nicht ausgeführt, da sich dieses im Hochvakuum auch bei einer Temperatur von 100° nicht vollkommen entfernen läßt.

Aktive Cellulosen lassen sich weiter auch durch Behandeln mit wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln herstellen. Dazu müssen die inaktiven mercerisierten Cellulosen zuerst angefeuchtet werden. Dann wird wieder das Wasser durch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel verdrängt. In diesem Fall kann auch Methylalkohol verwandt werden, der an und für sich die Cellulose nicht aktiviert. Wenn man daraufhin die Cellulose mit flüchtigen wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, Estern, Äthern, Halogenderivaten oder Schwefelkohlenstoff behandelt und durch mehrmaliges Wechseln des Lösungsmittels das wasserlösliche, organi-

sche Lösungsmittel verdrängt, dann erhält man nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 60—100° die mercerisierte Cellulose in aktiver Form, die mit dem Acetylierungsgemisch rasch acetyliert wird. Diese aktiven Faserzellulosen sind äußerlich von den inaktiven nicht zu unterscheiden. In bezug auf Festigkeit (Reiß- und Knickbruchfestigkeit) zeigen die aktiven und inaktiven Fasern keine erkennbaren Unterschiede.

Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, sind nur die inaktiven Cellulosen reine Cellulosen, während die aktiven Cellulosen einige Prozent organisches Lösungsmittel inkludiert enthalten, das sich auch bei höherer Temperatur im Vakuum nicht entfernen läßt.

Man kann weiter die inaktiven Cellulosen auch durch schwer flüchtige organische Stoffe wie Paraffinöl aktivieren. Dazu wird aus den feuchten Cellulosen das Wasser durch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und dieses z. B. durch Benzol oder Cyclohexan verdrängt; das wasserlösliche organische Lösungsmittel wird endlich z. B. durch Paraffinöl oder Palmitinsäure ersetzt. Der nicht inkludierte Anteil dieser schwer flüchtigen Stoffe läßt sich nicht im Hochvakuum entfernen, da die Cellulose bei der dazu nötigen hohen Temperatur zerstört wird. Man kann lediglich den nicht inkludierten Anteil dieser schwer flüchtigen Stoffe durch Abpressen entfernen und dann das Acetylierungsgemisch zugeben. Eine Übersicht über die Resultate ist in Spalte 1 und 2 der nachstehenden Tab. 3 enthalten.

Diese Aktivierung der inaktiven Cellulosen geht nur vor sich, wenn diese vorher angefeuchtet sind. Behandelt man hingegen die inaktiven Cellulosen nach dem Trocknen im Hochvakuum mit den genannten organischen Lösungsmitteln, so werden diese nicht aktiviert. Beispiele dafür enthalten Tab. 4 und 5.

Um festzustellen, ob die inaktiven Cellulosen mit trockenem Pyridin oder anderen trocknen organischen Lösungsmitteln aktiviert werden, müssen sowohl die Cellulosen als auch die Lösungsmittel auf das sorgfältigste getrocknet werden; die mercerisierten Cellulosen verlieren ihren Wassergehalt bei 2—3-tägigem Stehen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur, oder nach etwa 1 Tag bei Erhitzen auf 60° im Hochvakuum. Ent-

Tabelle 3
Acetylierung von verschiedenen Cellulosen nach Behandeln
mit organischen Lösungsmitteln

Cellulose behandelt mit	I	II	III	IV	V
	Merceris. Baumw. DP=2000	Merceris. Ramie DP=1200	Native Baumw. DP=2000	Zellwolle DP=500	Zellwolle DP=450
Acetylgehalt in %					
A. Nichtaktivierende Lösungsmittel					
Wasser	0,32	0,43	8,9	0,43	0,56
Glykol	1,30	0,71	10,3	0,57	0,34
Formamid	0,25	0,20	11,8	2,85	2,37
Methanol	2,54	2,64	10,7	0,64	0,87
B. Aktivierende Lösungsmittel a) Wasserlösliche (leicht flüchtig)					
Äthylalkohol	21,2	28,5	9,1	34,5	38,1
Propylalkohol	22,9	28,8	10,5	36,7	37,5
Butylalkohol	21,4	24,7	10,1	38,7	38,6
Tetrahydrofuran	20,5	23,2	8,8	35,3	39,8
Acetaldehyd	20,3	31,1	11,4	30,0	32,3
Aceton	21,3	21,0	10,6	35,2	34,6
Pyridin	22,0	20,5	11,0	33,6	30,9
b) Wasserunlösliche (leicht flüchtig)					
Hexan	19,9	22,2	11,5	37,2	38,8
Cyclohexan	20,1	23,0	10,0	36,4	42,0
Benzol	19,1	19,9	10,0	35,8	36,1
Toluol	20,3	19,8	9,1	37,5	35,3
Essigsäureäthylester	22,7	25,8	10,9	27,4	29,2
Äthyläther	20,6	22,5	10,3	35,4	35,7
Chlorbenzol	17,9	15,0	8,6	37,3	36,0
Brombenzol	17,4	25,0	9,1	36,0	39,4
Tetrachlorkohlenstoff	21,9	21,9	10,1	35,8	34,7
Schwefelkohlenstoff	23,6	24,4	9,4	30,4	30,5
c) Wasserunlösliche (schwer flüchtig)					
Paraffinöl	21,5	25,2	10,5	31,0	29,9
Palmitinsäure	19,2	22,7	10,6	33,4	33,9

Tabelle 4
Acetylierung nach Behandlung von inaktiven Ramiecellulosen
im trockenen und feuchten Zustand mit Pyridin

DP der Cellulose	I	II	III
	Mit <i>Wasser</i> behandelt	I trocken mit <i>Pyridin</i> behandelt	I mit <i>Wasser</i> und <i>Pyridin</i> behandelt
Acetylgehalt in %			
1570	0,32	0,66	23,6
860	0,45	0,42	19,5

Tabelle 5

Acetylierung nach Behandlung von inaktiven Ramiecellulosen
im trocknen und feuchten Zustand mit Cyclohexan

DP der Cellulose	I	II	III
	Mit Wasser be- handelt und ge- trocknet	Faser I trocken mit Cyclohexan behan- delt und getrocknet	I mit Wasser, Methanol, Äther, Cyclohexan be- handelt u. getrocknet
Acetylgehalt in %			
1150	0,43	0,39	22,5
800	0,45	0,43	21,4
600	0,43	0,36	23,3
300	0,45	0,43	22,2

fernt man nicht die letzten Spuren von Wasser, so kann in die noch etwas wasserhaltige Cellulose das Pyridin eindringen und die Cellulose aktivieren; deshalb sind solche schlecht getrockneten Cellulosen nicht vollständig inaktiv¹⁾.

Deshalb müssen die organischen Lösungsmittel zur Herstellung von Inklusionscellulosen auf das sorgfältigste getrocknet werden, weil sonst das Wasser von der Cellulose aufgenommen wird. Wenn man z. B. eine mit wasserhaltigem Äther hergestellte „Äthercellulose“ im Vakuum trocknet, so wird zuerst der Äther entfernt und dann erst das Wasser, so daß man schließlich beim Trocknen dieser feuchten Cellulose eine mehr oder weniger inaktive Cellulose erhält. Gerade am Anfang dieser Acetylierungsversuche begegneten wir der Schwierigkeit, daß eine mit Alkohol und Äther gewaschene Cellulose einmal aktiv und einmal mehr oder weniger inaktiv war, so daß der Acetylgehalt dieser unrichtig vorbehandelten Cellulosen nach der Acetylierung in weiten Grenzen schwankte. Dies machte anfangs dieses Gebiet außerordentlich unübersichtlich, bis schließlich erkannt wurde, daß die aktive Cellulose durch Wasser in eine inaktive Cellulose verwandelt wird und daß umgekehrt zur Überführung einer inaktiven Cellulose in eine aktive man von einer feuchten Cellulose ausgehen muß, deren

¹⁾ Bei den ersten Versuchen, vgl. Diss. O. Heick, war dies der Fall, da die mercerisierten Cellulosen nicht genügend lang im Hochvakuum getrocknet waren. Darum hatten diese nach dem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch einen Acetylgehalt von etwa $2\frac{1}{2}$ —3%.

Wassergehalt vollkommen durch ein trocknes, wasserlösliches, organisches Lösungsmittel zu verdrängen ist.

Aus den Tab. 2 und 5 geht hervor, daß die Vertreter einer polymerhomologen Reihe von stark verschiedenem Polymerisationsgrad sich bei der Acetylierung gleichartig verhalten. Im nachfolgenden werden noch weitere Versuche angegeben, aus denen hervorgeht, daß die verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe von Baumwoll- und Ramiecellulosen stets in der gleichen Weise aktiviert werden (Tab. 6 u. 7).

Tabelle 6

Aktivierung von polymerhomologer inaktiver Ramiecellulose mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln. [Vor der Acetylierung wurden sämtliche Fasern zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I Mit Wasser behandelt	II I mit Wasser u. Methanol behandelt	III I mit Wasser, Methanol und Äther behandelt	IV I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Cyclohexan</i> behandelt	V I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Petroläther</i> behandelt	VI I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Benzol</i> behandelt
	Acetylgehalt in %					
1150	0,43	2,64	22,5	22,5	21,1	23,0
800	0,45	2,56	24,6	22,7	21,6	25,5
600	0,43	2,43	21,8	27,1	26,4	26,4
350	0,45	2,42	25,3	26,1	25,1	22,9

Tabelle 7

Aktivierung von polymerhomologen inaktiven Baumwollen durch verschiedene organische Lösungsmittel. [Vor der Acetylierung wurden sämtliche Fasern zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I Mit Wasser be- handelt	II I mit Wasser und <i>Pyridin</i> be- handelt	III I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Benzol</i> behandelt	IV I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Tetrachlor- kohlenstoff</i> behandelt	V I mit Wasser, Methanol, Äther und <i>Essigester</i> behandelt
	Acetylgehalt in %				
2500	0,60	22,0	18,3	21,9	22,7
1400	0,80	22,5	17,5	21,9	24,0
670	0,42	18,5	22,5	22,6	24,3
330	0,80	24,3	20,3	22,0	24,9

Wie schon erwähnt, werden die aktiven Cellulosen von dem nicht inkludierten Lösungsmittel im Hochvakuum befreit.

Um die Beständigkeit der aktiven und inaktiven Cellulosen bei verschiedenen Temperaturen kennenzulernen, wurden dieselben im Vakuum auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Auch bei längerem Erhitzen auf 100° geht die inaktive Cellulose nicht in eine aktive über und ebenso wird eine aktive Cellulose nicht inaktiv. Nach den Versuchen der Tab. 8 scheint sogar durch längeres Erhitzen die Reaktionsfähigkeit der aktiven Cellulose erhöht zu werden.

Tabelle 8

Acetylierung polymerhomologer Reihen von aktiver und inaktiver Ramiecellulosen nach dem Trocknen bei 20, 60 und 100° im Hochvakuum

DP der Cellulose	Art der Trocknung. Im Vakuum			
	15 mm bei 35° 3 Tage	0,1 mm bei 20° 6 Tage	0,1 mm bei 60° 6 Tage	0,1 mm bei 100° 6 Tage
Acetylgehalt in %				
Mit Wasser behandelt, getrocknet: Inaktive Cellulose				
1150	0,43	0,51	0,48	0,50
880	0,45	0,42	0,40	0,47
600	0,43	0,50	0,46	0,44
300	0,45	0,46	0,57	0,46
Mit Wasser, Alkohol, Äther-Cyclohexan behandelt und getrocknet: Aktive Cellulose				
1150	22,5	27,3	26,1	30,3
880	21,4	28,4	29,3	30,2
600	23,3	29,0	28,0	29,7
300	22,2	29,4	28,1	30,7

Diese aktiven Cellulosen werden durch Behandeln mit Wasser in inaktive verwandelt (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Überführung von polymerhomologen inaktiven Baumwollcellulosen in aktive durch Behandlung mit Aceton und Rückverwandlung derselben in inaktive durch Behandeln mit Wasser [sämtliche Cellulosen wurden vor der Acetylierung zwei Tage im Hochvakuum (0,1 mm) bei 20° getrocknet]

DP der Cellulose	I	II	III
	Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Me- thanol und Aceton behandelt	II mit Wasser behandelt
Acetylgehalt in %			
2500	0,60	21,3	0,51
1400	0,80	21,8	0,71
670	0,42	24,0	0,63
330	0,80	24,2	0,48

Diese trocknen inaktiven Cellulosen können dann wieder durch erneute Behandlung mit Wasser und organischen Lösungsmitteln in aktive Cellulosen zurückverwandelt werden. Die Tab. 10 bringt ein Beispiel für die Umwandlung einer inaktiven Cellulose in eine aktive Cyclohexancellulose, deren Rückverwandlung in eine inaktive durch Behandeln mit Wasser und die erneute Aktivierung durch eine weitere Cyclohexanbehandlung.

Tabelle 10

Umwandlung von inaktiven Cellulosen in aktive Cellulosen beim Behandeln mit Cyclohexan, bzw. die Umwandlung der aktiven Cellulosen durch Behandlung mit Wasser in inaktive (Trocknung vgl. Tab. 9)

DP der Cellulose	I	II	III	IV
	Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan behandelt	II mit Wasser behandelt	III mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan behandelt
Acetylgehalt in %				
Baumwolle				
2500	0,44	19,7	0,30	24,9
1680	0,41	21,1	0,30	24,4
1050	0,42	22,8	0,30	23,9
530	0,43	21,4	0,48	25,7
Ramie				
1150	0,43	22,5	0,42	24,0
800	0,45	21,4	0,41	24,8
600	0,43	23,3	0,40	24,2
300	0,34	22,2	0,40	24,9

Die aktiven Cellulosen werden schon durch die Luftfeuchtigkeit allmählich in inaktive übergeführt, und Schwankungen in den Resultaten sind zum Teil darauf zurückzuführen; zum Teil allerdings auch darauf, daß beim Aktivieren der Cellulose durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln die Luftfeuchtigkeit bei unseren Versuchen nicht vollständig ausgeschlossen wurde.

Die polymerhomologen inaktiven mercerisierten Cellulosen wurden, wie im vorigen Abschnitt dargelegt, durch Mercerisation von polymerhomologen nativen Cellulosen erhalten. Man kann diese inaktiven Cellulosen in der gleichen Weise auch durch Säureabbau einer hochmolekularen mercerisierten

Cellulose gewinnen. Die erhaltenen Abbauprodukte verhalten sich wie die inaktiven Cellulosen. Durch eine Behandlung mit Säure wird also der Charakter der mercerisierten inaktiven Cellulosen nicht geändert.

Tabelle 11

Acetylierung einer polymerhomologen Reihe von Cellulosen, die durch Abbau einer hochmolekularen mercerisierten Baumwolle mit NaHSO_4 -Lösung gewonnen wurde

DP der Cellulose	Vorbehandlung der Cellulosen vor der Acetylierung	
	I Mit Wasser behandelt, getrocknet und acetyliert	II Feuchte Faser mit Pyridin behandelt u. pyridinfeucht acetyliert
	Acetylgehalt in %	
1470	0,42	24,1
550	0,57	18,9
420	0,48	19,3
200	1,16	18,7

VI. Über das Verhalten von nativen Baumwollcellulosen bei der Acetylierung.

Um die Reaktionsfähigkeit von Rohbaumwollcellulosen gegenüber dem Acetylierungsgemisch kennenzulernen, wurde dasselbe auf einige ungereinigte Rohbaumwollen¹⁾ 1 Tag bei 60° einwirken lassen. Danach enthalten die Rohbaumwollen nur 1—2% Acetyl. Legt man diese Rohbaumwollen einige Tage in Wasser, verdrängt dieses mit Pyridin und acetyliert die pyridinfeuchten Rohbaumwollen, dann enthalten sie nach dem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch einen Acetylgehalt von etwa 10%.

Die Rohbaumwollen lassen sich also durch diese Behandlung mit Wasser und Pyridin nicht so stark aktivieren, wie die mercerisierten Baumwollcellulosen, die nach der gleichen Behandlung etwa 25% Acetyl enthalten.

Vertreter einer polymerhomologen Reihe von nativen Baumwollcellulosen, die durch Einwirkung von Natriumbisulfat

¹⁾ Über die Versuche mit anderen nativen Cellulosefasern, z. B. Flachs und Ramie wird später berichtet.

Tabelle 12

Acetylgehalt verschiedener Rohbaumwollen nach 1 tägigem Behandeln mit dem Acetylierungsgemisch bei 60°. DP der Rohbaumwolle etwa 3000

Native Baumwollcellulosen	Ungereinigt u. lufttrocken acetyliert	10 Tage in Wasser ge- legt, Wasser mit Pyridin verdrängt und acetyliert
	Acetylgehalt in %	
Ägyptische Rohbaumwolle . . .	1,24	10,8
Griechische Rohbaumwolle . . .	1,12	10,5
Amerikanische Rohbaumwolle I .	1,23	9,9
Amerikanische Rohbaumwolle II	2,10	10,4

auf gereinigte Baumwolle erhalten wurden, enthalten nach Trocknen im Vakuum bei 20° und nachfolgender Einwirkung des Acetylierungsgemisches einen Acetylgehalt von 7%, sind also halbaktiv, vgl. Tab. 13.

Tabelle 13

Acetylierung von polymerhomologen nativen gereinigten Baumwollen nach dem Trocknen im Hochvakuum (0,1 mm) bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd

DP der Cellulose	Dauer der Trocknung	
	2 Tage	10 Tage
	Acetylgehalt in %	
2280	7,1	7,7
1690	7,0	7,8
850	6,8	7,6
460	7,0	7,9

Trocknet man dagegen die halbaktiven Cellulosen im Hochvakuum bei 100° (4 Tage), so geht ihre Aktivität fast völlig verloren. Nach dem Anfeuchten mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 20° werden diese nativen Baumwollcellulosen wieder in den halbaktiven Zustand übergeführt. Polymeranaloge mercerisierte Baumwollcellulosen, die nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum inaktiv sind, werden dagegen, wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, durch erneutes Behandeln mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 20° nicht aktiviert. Hierin besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den nativen und mercerisierten Fasern; dieser beruht

möglicherweise darauf, daß die nativen Fasern geringe Mengen Wasser fester binden als die mercerisierten, so daß nachträglich Pyridin in die Fasern eintreten kann.

Tabelle 14

Einfluß der Trocknung auf die Acetylierungsgeschwindigkeit von je zwei polymerhomologen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen

DP der Cellulose	I	II	III
	4 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet	I mit Wasser befeuchtet und bei 20° im Hochvakuum getrocknet 3 Tage	10 Tage
Acetylgehalt in %			
A. Native Baumwollcellulose			
850	1,39	8,2	8,9
460	1,57	9,4	8,2
B. Mercerisierte Baumwollcellulose			
860	0,45	0,44	0,40
580	0,47	0,40	0,31

Ein weiterer auffallender Unterschied zwischen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen besteht darin, daß erstere nach Behandeln mit organischen Lösungsmitteln kaum aktiver sind als die unbehandelten bei Zimmertemperatur getrockneten nativen Fasern; dagegen werden mercerisierte Baumwollcellulosen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, aus dem inaktiven Zustand in den aktiven übergeführt.

Tab. 15 enthält eine polymerhomologe Reihe von nativen Baumwollcellulosen, die nach der Behandlung mit Pyridin oder Cyclohexan und nach Einwirkung des Acetylierungsgemisches einen Acetylgehalt von 10% haben, während die mercerisierten Fasern bei der gleichen Behandlung einen solchen von etwa 20% enthalten.

Eine große Reihe von Versuchen, die den Unterschied zwischen nativen und mercerisierten Fasern nach Behandeln mit organischen Lösungsmitteln zeigen, sind in Tab. 3 enthalten.

Eine polymerhomologe Reihe von nativen Baumwollcellulosen kann man außer durch Säureabbau auch durch oxydativen

Abbau mit Luftsauerstoff¹⁾ in der Wärme erhalten. Dazu wurde gereinigte Baumwolle im elektrischen Ofen in Gegenwart von Luft auf 140° erhitzt und so eine polymerhomologe Reihe von Cellulosen erhalten, die auf Grund der Acetylierung den nativen Charakter besitzen; denn wenn sie

Tabelle 15

Acetylierung von polymerhomologen nativen und mercerisierten Baumwollcellulosen vor und nach der Behandlung mit Pyridin

DP der Cellulose	I Mit Wasser behandelt, getrocknet und acetyliert	II Mit Wasser-Pyridin behandelt, getrocknet und acetyliert	III I mit Wasser, Alko- hol, Äther u. Cyclo- hexan behandelt u. dann acetyliert
	Acetylgehalt in %		
Native Baumwollcellulose			
2300	8,9	11,0	10,3
1420	8,8	11,6	10,0
830	8,1	11,3	10,4
500	8,4	11,4	10,3
Mercerisierte Baumwollcellulose			
2190	0,57	20,4	19,7
1520	0,54	21,3	21,1
810	0,70	24,6	22,8
610	0,62	24,9	21,4

nach dem Erhitzen und Trocknen mit dem Acetylierungsgemisch behandelt werden, so enthalten sie wie die bei 100° getrocknete Baumwolle nur 1% Acetyl. Werden sie mit Wasser und Pyridin behandelt, so steigt der Acetylgehalt nach Einwirkung des Acetylierungsgemisches auf 10%, also auf die gleiche Höhe wie bei nativen Fasern. Mercerisiert man diese in der Wärme oxydativ abgebauten Cellulosen nativen Charakters mit 20%iger Natronlauge, so nehmen sie den Charakter der mercerisierten Cellulose an; sie werden also im trocknen Zustand kaum acetyliert, sind aber nach dem Behandeln mit Wasser und Pyridin aktiv (vgl. Tab. 16).

¹⁾ Der rein thermische Abbau der Cellulose soll noch untersucht werden.

Tabelle 16

Acetylierung einer polymerhomologen Reihe oxydativ abgebauter Baumwollcellulosen

Dauer des Abbaues bis 140° in Stunden	DP der Cellulose	I	II	III IV <i>Mercerisiert</i>	
		Trocken acety- liert	Wasser, Pyri- din behand., pyridinfeucht acetyliert	Trocken acety- liert	Mit Wasser u. Pyridin beh., pyridinfeucht acetyliert
		Acetylgehalt in %			
15	1520	1,37	10,5	0,68	24,8
39	1150	1,37	10,5	0,79	24,4
63	840	0,98	10,9	0,79	25,7
112	700	0,94	10,5	0,64	27,0
135	600	0,93	10,9	0,65	26,0
183	550	0,85	10,8	0,83	25,6
210	500	1,0	11,0	0,64	26,8
264	440	0,87	10,6	0,76	26,6

Das verschiedene Verhalten gegenüber dem Acetylierungsgemisch gibt eine weitere Möglichkeit, zwischen Fasern von nativen und mercerisiertem Charakter zu unterscheiden.

VII. Acetylierung von Zellstoffen

Da beim Abbau der nativen Baumwollcellulosen mit Säuren ihr nativer Charakter nicht verändert wird, wohl aber bei der Einwirkung von stärkeren Alkalien (also beim Mercerisieren), so könnte man erwarten, daß die Sulfitzellstoffe nativen Charakter besitzen, also halbaktiv sind. Dagegen wäre es denkbar, daß die Sulfatzellstoffe infolge der Alkalibehandlung den Charakter von inaktiven mercerisierten Cellulosen aufweisen. Tatsächlich haben aber sämtliche Zellstoffe den Charakter von nativen Cellulosen; denn nach dem Behandeln mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur sind sie halbaktiv, und diese Aktivität wird z. B. durch die Cyclohexanbehandlung kaum gesteigert. Werden diese mit Cyclohexan behandelten Zellstoffe wieder mit Wasser behandelt, so wird ihre Aktivität zum Unterschied von den aktiven mercerisierten Cellulosen nicht etwa aufgehoben. Daraus ist zu folgern, daß auch beim Sulfataufschluß der native Charakter der Holzcellulosen nicht verloren gegangen ist; dies ist darauf zurückzuführen, daß die Alkalikonzentration nicht reicht, um bei diesem

Aufschlußverfahren die nativen Cellulosen in Hydratcellulosen zu verwandeln¹⁾.

Behandelt man diese halbaktiven Zellstoffe nativen Charakters mit 20%-iger Natronlauge, so werden sie in inaktive Hydratcellulosen übergeführt; diese lassen sich genau so wie die inaktiven Faser-cellulosen durch Behandeln mit Cyclohexan und anderen organischen Lösungsmitteln in den aktiven Zustand überführen; diese aktiven Cellulosen werden wieder durch Behandeln mit Wasser in die inaktive Form verwandelt (vgl. Tab. 17).

Tabelle 17

Acetylierung von nativen und mercerisierten Zellstoffen nach verschiedener Vorbehandlung (Acetylierung nach 2-tägigem Trocknen bei Zimmertemperatur im Hochvakuum 0,1 mm über Phosphoroxyd)

Präparat	DP der Cellulose	Native Zellstoffe			Merceris. Zellstoffe		
		I	II	III	I	II	III
		Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan behandelt	II mit Wasser behandelt	Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan behandelt	II mit Wasser behandelt
Acetylgehalt in %							
Kiefer, Sulfat	740	12,3	14,4	12,8	0,64	30,6	0,66
Fichte, Sulfit I	710	9,0	12,4	9,7	0,75	29,2	0,79
„ „ II	720	9,1	12,8	11,0	0,71	29,1	0,79
Arundo Donax kombinierter sauer-alkal. Aufschluß	}270	12,4	15,3	14,9	1,13	26,9	0,78
Buche, Sulfit		710	12,1	14,8	11,2	0,91	26,4

VIII. Acetylierung umgefällter Cellulosen

Umgefällte Cellulosen sind Hydratcellulosen und zeigen das gleiche Verhalten wie die mercerisierten Cellulosen. Sie sind also im trocknen Zustand inaktiv und werden durch Behandeln mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln in den aktiven Zustand übergeführt. Auffallend ist, daß sie nach dieser Behandlung besonders hochaktiv sind.

¹⁾ In einer weiteren Arbeit wird nachgewiesen, daß bei einer Alkalikonzentration von 10% und mehr native halbaktive Cellulosen in inaktive mercerisierte Cellulosen verwandelt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen.

Es wurde Baumwollcellulose aus Schweizers Reagens umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Danach ist dieselbe inaktiv. Durch Behandeln mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan wird sie in einen hochaktiven Zustand übergeführt (vgl. Tab. 18).

Tabelle 18
Acetylierung von zwei polymerhomologen, aus Cuoxam umgefällten Baumwollcellulosen

DP der umgefällten Cellulosen	Mit Wasser behandelt und getrocknet	Mit Wasser, Methanol Äther und Cyclohexan, behandelt u. getrocknet
	Acetylgehalt in %	
1850	1,05	31,9
250	2,86	31,2

Ganz das gleiche Verhalten wie die umgefällten Cellulosen zeigen die Zellwollen. Diese sind im trocknen Zustand inaktiv und werden durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln in einen hochaktiven Zustand übergeführt, wie in Tab. 3 an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde. Diese hochaktiven Zellwollen werden durch Behandeln mit Wasser wieder inaktiv. Durch Mercerisation, also durch Einwirkung von 20% iger Natronlauge wird der Charakter der Zellwollen, wie zu erwarten war, nicht verändert, da ja die Zellwollen Hydratcellulosen sind. Die Acetylierungsgeschwindigkeit der mercerisierten Zellwollen ist bei gleicher Vorbehandlung die gleiche wie bei nicht mercerisierten (vgl. Tab. 19).

Wie in der nachstehenden Arbeit nachgewiesen wird, werden organische Lösungsmittel von umgefällten Cellulosen nur in geringer Menge inkludiert. Es ist darum auffallend, daß die Zellwollen durch Behandeln mit Lösungsmitteln so stark aktiviert werden.

IX. Über verschiedene Modifikationen der Cellulose

In der vorstehenden Untersuchung ist nachgewiesen, daß die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid-Pyridin-gemisch eine topochemische Reaktion ist, und daß die verschiedenen Modifikationen der Cellulose sich ganz charakteristisch in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber diesem Acetylierungs-

Tabelle 19

Einfluß der Cyclohexan-Behandlung auf die Acetylierung von Kunstseiden und Zellwollen (Trocknung bei 20° 2 Tage im Hochvakuum)

Präparat	DP der Cellulose	Unvorbehandelt			Mercerisiert		
		I	II	III	I	II	III
		Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther, Cyclohexan beh.	II mit Wasser behandelt	Mit Wasser behandelt	I mit Wasser, Methanol, Äther, Cyclohexan beh.	III mit Wasser behandelt
Acetylgehalt in %							
Lanusa	510	0,27	30,0	0,63	0,34	29,0	0,34
Schwarza-Zellwolle	440	0,56	27,0	0,51	0,82	28,0	0,37
Vistra	375	0,43	37,1	0,55	0,43	33,0	0,55
Kupfer-Seide	210	0,80	37,4	0,50	0,55	32,6	0,23

gemisch unterscheiden; und zwar sind die nativen Fasern, Baumwolle, Zellstoffe halbaktiv, während die mercerisierten Fasern inaktiv sind, aber durch organische Lösungsmittel aktiviert werden können.

Wie die mercerisierten Fasern verhalten sich auch die umgefällten Cellulosen, nur daß diese hochaktiv werden. Auch die Nitrierungszahl dieser beiden Hydratcellulosen ist annähernd dieselbe¹⁾.

Dagegen unterscheiden sich beide Gruppen von Hydratcellulosen, und zwar die Faser-cellulosen und die umgefällten Cellulosen weitgehend in ihrer Löslichkeit in Natronlauge und in der Löslichkeit ihrer Acetate in organischen Lösungsmitteln. In bezug auf Löslichkeit und Quellbarkeit sind also zwei Gruppen von Cellulosen zu unterscheiden: die gewachsenen Faser-cellulosen und die umgefällten Cellulosen. Die sich daraus ergebenden verschiedenen Gruppen der Cellulosen sind am Beispiel der Baumwollcellulosen nochmals zusammengestellt (Tab. 20).

Wahrscheinlich existieren auch von den übrigen Faser-cellulosen die gleichen Modifikationen. Diese Unterschiede in den topochemischen Reaktionen der verschiedenen Cellulosenmodifikationen sind weitgehend unabhängig vom Polymerisationsgrad, während die Löslichkeit und Quellbarkeit von letzteren

¹⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, J. prakt. Chem. [2] 158, 233 (1941).

Tabelle 20
Modifikationen der Baumwollcellulosen

Polymerhomo- loge Reihe	Kugelquell.	Röntgen- gramm	Löslichkeit in 10 ^{0/10} -iger NaOH	Löslichkeit der Triacetate in m-Kresol	Nitrierungszahl	Verhalten geg. Acetylierungs- gem. nach Beh.	
						mit Wasser	mit org. Lösungs- mitt.
I. Gewachsene Cellulosen							
a) Native Cell.	nur bei hohem DP vorh.	native Cellul.	löslich bis DP 300—400	löslich bis DP 500	ca. 1	halb- aktiv	bleibt halb- aktiv
b) Merc. Cell.	desgl.	Hydrat- cellul.	desgl.	desgl.	„ 0,5	inakt.	aktiv
II. Umgefällte Cellulosen							
Hydratcellu- losen	fehlt	Hydrat- cellul.	löslich bis DP 1000	löslich bis DP 2000	„ 0,5	inakt.	hoch- aktiv

abhängt. Es bleibt, wie schon früher erwähnt, zu untersuchen, wie weit Cellulosen abgebaut werden können, damit noch die Unterschiede im topochemischen Verhalten dieser verschiedenen Cellulosemodifikationen erkennbar sind; denn es ist zu erwarten, daß bei sehr starkem Abbau die Unterschiede verschwinden.

Dem Reichsforschungsrat, ebenso der Wirtschaftsgruppe für Textilindustrie spreche ich für die Bereitstellung von Mitteln den besten Dank aus.

Staudinger.