

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

## Über Inklusionscellulosen

### 310. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen<sup>1)</sup>

Von H. Staudinger und W. Döhle<sup>2)</sup>

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. November 1942)

#### I. Analysen von inaktiven und aktiven Cellulosen

Nach der vorstehenden Arbeit zeigen mercerisierte Baumwollcellulosen je nach der Vorbehandlung große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber einem Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch. Dabei wurde angenommen, daß diese Unterschiede zwischen den aktiven und inaktiven Cellulosen auf Verschiedenheiten im Aufbau der festen Fasercellulosen beruhen und daß die Cellulosemoleküle an und für sich in beiden Modifikationen identisch sind.

Es bestehen allerdings nur wenig Möglichkeiten, zwei makromolekulare Stoffe derart zu charakterisieren, daß man mit Sicherheit ihre Moleküle als identisch erklären kann. Bei niedermolekularen Stoffen besitzen wir in der Bestimmung des Schmelzpunktes bzw. des Mischschmelzpunktes<sup>3)</sup> ein in vielen Fällen brauchbares Verfahren, die Identität zweier Stoffe festzustellen. Dieses läßt sich aber bei makro-

---

<sup>1)</sup> 309. Mitteilung vgl. vorstehende Arbeit; 85. Mitt. über Cellulose. 84. Mitt. vgl. vorstehende Arbeit.

<sup>2)</sup> Diss. W. Döhle, Freiburg/Br. 1942, D 25.

<sup>3)</sup> Vgl. L. Kofler, Beihefte zu der Zeitschr. des V. D. Ch. „Die Chemie“ 46, 1 (1942).

molekularen Stoffen nicht durchführen, da sie entweder nicht schmelzbar sind oder infolge ihrer Polymolekularität keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern nur in einem größeren Intervall unscharf erweichen. Bei den makromolekularen Stoffen kann man die Bestimmung der Viscositätszahl dazu benutzen, um festzustellen, ob dieselben annähernd identisch sind. Nach Tab.1 hat sich beim Übergang der inaktiven Cellulosen in die aktiven die Viscositätszahl und damit auch der Durchschnittspolymerisationsgrad kaum geändert<sup>1)</sup>.

Tabelle 1

Acetylierung mercerisierter Cellulosen vor und nach der Cyclohexanbehandlung. Bestimmung des DP beider Fasern

$Z_{\eta}$	DP der Cell. vor d. Behandl. mit Cyclohexan inaktiv	$Z_{\eta}$	DP der Cell. nachd.Behandl. mit Cyclohexan aktiv	Acetylgehalt in %	
				vor d. Cyclohexanbehandl. inaktiv	nach aktiv
Baumwolle					
1,125	2250	1,075	2150	0,56	16,9
0,785	1570	0,785	1570	0,32	20,1
0,290	580	0,273	545	0,47	21,6
Ramie					
0,575	1150	0,600	1200	0,43	18,4
0,300	600	0,325	650	0,45	19,5
0,165	330	0,173	345	0,45	19,5

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung makromolekularer Stoffe besteht in der Elementaranalyse. Es wurden

<sup>1)</sup> Betrachtet man die Viscosität der kolloiden Lösungen vom Standpunkt der Kolloidik, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß eine Vorbehandlung der Cellulose, die derartige Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit hervorruft, auch Unterschiede in der Viscosität der Lösungen zur Folge haben würde, da ja die Viscosität der kolloiden Lösungen von sehr vielen Faktoren, so z. B. von der Vorbehandlung, abhängen soll [vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913); **100**, 4 (1942)]. Vom Standpunkt der makromolekularen Chemie aus gesehen ist dagegen zu erwarten, daß sich durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln die Größe der Viscositätszahl nicht ändert [vgl. H. Staudinger, Chemiker-Zeitung **66**, 380 (1942); dieselbe muß konstant bleiben, da durch diese Vorbehandlung die Größe der Makromoleküle keine Veränderung erleiden kann.

daher alle Produkte, die sich in ihrem Verhalten irgendwie voneinander unterscheiden, durch Analysen auf ihre Zusammensetzung geprüft<sup>1)</sup>. Die Elementaranalysen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß nur die inaktiven Cellulosen reine Cellulosen sind, daß die aktiven Cellulosen dagegen eine andere Zusammensetzung besitzen. So haben z. B. die „Cyclohexancellulosen“ einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als die reinen Cellulosen, und zwar ist derselbe bei den verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe annähernd gleich hoch (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

Elementaranalysen von inaktiver Hydratcellulose und aktiver „Cyclohexancellulose“ nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum 0,1 mm bei 100°

DP der Cellulose	Analyse der			
	inaktiven Hydratcellulosen		„Cyclohexancellulosen“	
	% C	% H	% C	% H
Baumwolle				
2250	44,44	6,33	46,06	6,62
1570	44,29	6,30	47,58	6,97
950	44,38	6,22	47,19	6,97
580	—	—	46,95	7,00
Ramie				
1150	44,51	6,23	47,81	7,02
800	44,22	6,29	47,63	6,99
600	44,32	6,32	47,33	6,90
330	—	—	48,03	6,97
theor. Werte	44,43	6,21		

Nach den Analysen haben also die „Cyclohexancellulosen“ Cyclohexan aufgenommen; auffallend ist dabei, daß sie dieses auch bei längerem Erhitzen im Hochvakuum bei 100° nicht abgeben.

Zur Nachprüfung dieses Ergebnisses wurde untersucht, ob bei der Überführung der inaktiven Cellulosen in aktive durch Behandeln mit Cyclohexan eine Gewichtszunahme erfolgt. Dazu wurden abgewogene Mengen im Hochvakuum getrockneter in-

<sup>1)</sup> Sämtliche Analysen wurden in dem mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Institutes von Herrn Dr. S. Kautz durchgeführt.

aktiver Cellulosen, die nach der Analyse (vgl. Tab. 2) reine Cellulosen sind, mit Wasser angefeuchtet, darauf mit Methanol, Äther und schließlich mit Cyclohexan versetzt, wobei die Behandlung mit jedem Lösungsmittel dreimal wiederholt wurde, um das vorhergehende Lösungsmittel vollkommen zu verdrängen. Nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° konnte durch Wägen festgestellt werden, daß die inaktiven Cellulosen beim Übergang in die aktiven beträchtlich an Gewicht zugenommen haben. In Tab. 3 ist der prozentuale Cyclohexangehalt dieser „Cyclohexancellulosen“ angegeben. Berechnet man aus dem Cyclohexangehalt die Zusammensetzung dieser „Cyclohexancellulosen“, so stimmen nach Tab. 3 die gefundenen Werte mit den berechneten überein<sup>1)</sup>.

Tabelle 3

Zusammensetzung der „Cyclohexancellulosen“ nach 2-tägigem Trocknen im Hochvakuum (0,1 mm) bei 100°

DP der Cellulose	Gehalt der „Cyclohexan- cellulose“ an Cyclohexan in %	Analysen der „Cyclohexancellulosen“			
		Gefunden		Berechnet aus (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> + (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>y</sub>	
		% C	% H	% C	% H
Baumwolle					
2250	5,3	46,06	6,62	46,61	6,63
1570	7,5	47,58	6,97	47,54	6,82
950	7,1	47,19	6,97	47,36	6,79
580	7,5	46,95	7,00	47,54	6,82
Ramie					
1150	8,4	47,81	7,02	47,91	6,89
800	7,8	47,63	6,99	47,65	6,85
600	7,8	47,33	6,90	47,65	6,85
Ber.: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	44,43	6,21
6 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7,9	—	—	47,68	6,85

Nach den Analysen der Tab. 3 kommen bei den „Cyclohexan-Cellulosen“ auf ein Molekül Cyclohexan ungefähr 6 Glucose-reste. Dieser Cyclohexangehalt ist bei den verschiedenen Ver-

<sup>1)</sup> Die kleinen Differenzen sind wohl auf die Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Cyclohexancellulosen zurückzuführen.

tretern einer polymerhomologen Reihe, unabhängig vom Polymerisationsgrad, ungefähr der gleiche<sup>1)</sup>.

Wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben, gehen die aktiven „Cyclohexan-Cellulosen“ durch Behandeln mit Wasser in die inaktive Cellulosen über. Danach muß aus den aktiven Cellulosen das Cyclohexan verdrängt werden; es müssen also diese Cellulosen die gleiche Menge Cyclohexan verlieren, wie sie vorher aufgenommen haben; dies ist auch tatsächlich der Fall. Die Tab. 4 zeigt den Übergang von inaktiven Ramiecellulosen in aktive unter Cyclohexanaufnahme und die Rückverwandlung dieser aktiven Cellulosen in die inaktiven unter entsprechendem Gewichtsverlust.

Tabelle 4

Gewichtsveränderung von polymerhomologen inaktiven Ramiecellulosen bei der Cyclohexanbehandlung und bei der Überführung der aktiven Cyclohexan-cellulosen in inaktive Cellulosen (2-tägiges Trocknen der Cellulose im Hochvakuum (0,1 mm) bei 100°)

DP der Cellulose	Cyclohexangehalt der „Cyclohexan-Cellulosen“ in %				
	I	II	III	IV	V
	Mit Wasser behandelt (inaktiv)	I mit Wasser, Methanol, Äther und Cyclohexan beh. (aktiv)	Cyclo- hexan- gehalt in %	II mit Wasser behandelt (inaktiv)	Gewichtsver- lust von II bei der Wasser- behandlung
	Acetylgehalt in % <sup>2)</sup>			Acetylgehalt in % <sup>2)</sup>	
1150	0,43	22,5	8,2	0,42	8,0
800	0,45	21,4	7,7	0,41	7,4
600	0,43	23,3	7,6	0,40	7,1
300	0,45	22,2	8,2	0,40	8,0

Nach mikroskopischen Beobachtungen<sup>3)</sup> treten die wasserunlöslichen Lösungsmittel aus diesen Inklusionscellulosen beim Behandeln mit Wasser in Form von kleinen Tröpfchen aus (vgl. Abb. 1 und 2).

<sup>1)</sup> Lediglich die höchstmolekulare Baumwollcellulose zeigt einen etwas kleineren Cyclohexangehalt; möglicherweise deshalb, weil diese noch nicht mit Säure behandelt worden ist, wie die durch Natriumbisulfat abgebauten niederpolymeren Glieder.

<sup>2)</sup> Das Acetylgehalt bezieht sich auf Prozent  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

<sup>3)</sup> Die Aufnahmen verdanken wir Dr. M. Staudinger.

Behandelt man trockne inaktive Cellulosen mit Cyclohexan, so werden sie nicht aktiviert. Tatsächlich wird unter diesen

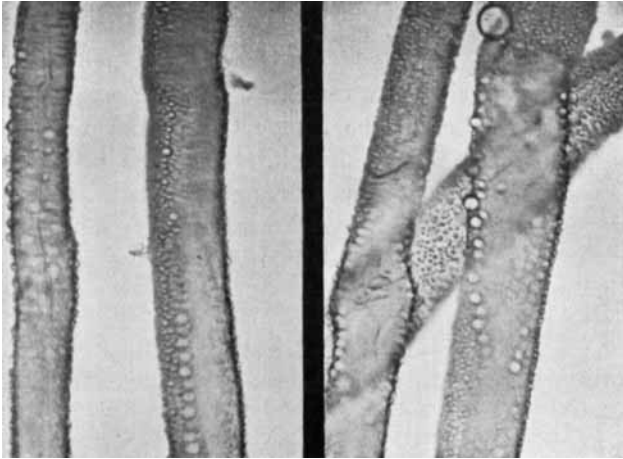


Abb. 1. Verdrängung des Cyclohexans durch Wasser aus einer Cyclohexaninklusionscellulose aus mercerisierter Ramie (380-fach vergr.)

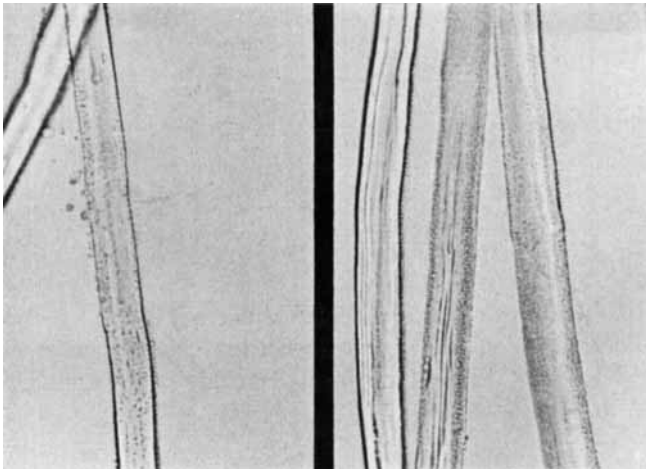


Abb. 2. Verdrängung des Petroläthers durch Wasser aus einer Petrolätherinclusioncellulose aus mercerisierter Ramie (200-fach vergr.)

Bedingungen von der Faser auch kein Cyclohexan aufgenommen (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Gewichtsveränderung und Acetylierung von inaktiven Ramiecellulosen nach Behandlung mit Cyclohexan. [Trocknung im Hochvakuum (0,1 mm) bei 100°]

DP der Cellulose	I Mit <i>Wasser</i> behandelt (inaktiv)	II <i>I trocken</i> mit Cyclo- hexan behandelt (inaktiv)	III Gewichts- veränderung*) in %
	mit Acetylgehalt in %		
1150	0,43	0,39	- 0,55
800	0,45	0,43	- 0,12
600	0,43	0,36	0,0
300	0,45	0,43	- 0,71

\*) Die geringe Gewichtsabnahme ist auf Verluste zurückzuführen.

Diese Aufnahme von organischen Lösungsmitteln bezeichnen wir als Inklusion von Lösungsmitteln; diese Inklusionscellulosen benennen wir je nach dem Lösungsmittel, das inkludiert ist, als „Cyclohexancellulosen“, „Pyridin-cellulosen“ usw.

Es wurde weiter festgestellt, daß alle die organischen Lösungsmittel, die nach der vorigen Arbeit eine inaktive mercerisierte Cellulose in eine aktive verwandeln, in mehr oder weniger großer Menge inkludiert werden, während die organischen Lösungsmittel, die die Cellulose nicht oder nur schwach aktivieren, wie Methylalkohol, nicht oder nur in geringer Menge inkludiert werden. Formamid und Glykol aktivieren die inaktive Cellulose nicht. Daß geringe Mengen dieser Lösungsmittel von der Cellulose festgehalten werden, kann darin liegen, daß sie sich im Hochvakuum wegen der geringen Flüchtigkeit nur sehr langsam entfernen lassen (vgl. Tab. 6).

Die Versuche der Tab. 6 können nur als orientierende bezeichnet werden; genaue Ergebnisse sind bei Wiederholung dieser Versuche bei peinlichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu erwarten.

Es wurde weiter Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe von Baum-

Tabelle 6

Inklusionscellulosen aus mercerisierten Baumwoll- und Ramiecellulosen  
(Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von	Mercerisierte Baumwoll- cellulose. DP 1570			Mercerisierte Ramie- cellulose. DP 600		
	I % CH <sub>3</sub> CO	II % Inklusions- mittel	III Zahl d. Glucose- anhydridm., die auf 1 Mol. In- klusionsmittel kommen	I % CH <sub>3</sub> CO	II % Inklusions- mittel	III Zahl d. Glucose- anhydridm. die auf 1 Mol. In- klusionsmittel kommen

## A. Nichtaktivierende Lösungsmittel

Wasser . . . . .	0,32	0,0	—	0,43	0,0	—
Glykol . . . . .	1,2	3,4	10,9	0,71	5,1	7,1
Methanol . . . . .	1,3	0,3	65,7	1,1	0,3	65,7

## B. Aktivierende Lösungsmittel

## a) Wasserlösliche, leicht flüchtig

Äthylalkohol . . .	21,2	2,4	11,5	28,5	3,3	8,3
Propylalkohol . .	22,9	3,6	9,9			
Butylalkohol . . .	21,4	4,0	11,0			
Tetrahydrofuran	20,5	7,8	5,3	23,2	9,2	4,4
Aceton . . . . .	21,3	2,5	14,0	21,0	3,7	9,3
Pyridin . . . . .	23,6	6,4	7,1	20,5	6,7	6,8

## b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig

Hexan . . . . .	19,9	4,0	12,7	22,2	6,7	7,4
Cyclohexan . . .	20,1	8,1	5,9	23,0	8,7	5,4
Benzol . . . . .	19,1	3,4	13,7	19,9	7,8	5,7
Toluol . . . . .	20,3	4,6	11,8	19,8	7,4	7,1
Chlorbenzol . . .	17,9	5,8	11,2	15,0	10,3	6,0
Brombenzol . . .	17,4	10,0	8,7	25,0	10,4	8,3
Schwefelkohlen- stoff	23,6	3,2	14,2	24,4	6,7	6,5

woll- und Ramiecellulosen inkludiert. Bei der ersteren nimmt die inkludierte Menge mit abnehmendem Polymerisationsgrad etwas zu, während sie bei der 2. Faser annähernd ist. Auch hier müssen die Untersuchungen mit sorgfältigst konstant getrockneten Fasern unter völligem Ausschluß von Wasser vorgenommen werden, um festzustellen, ob eine Abhängigkeit zwischen den inkludierten Mengen und dem Polymerisationsgrad besteht.

Von allen Vertretern wurde die Acetylierungsgeschwindigkeit vor und nach der Inklusion bestimmt, die, wie schon in



der vorstehenden Mitteilung angegeben wurde, annähernd konstant ist (vgl. Tab. 7)<sup>1)</sup>.

Daß organische Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert sind, kann man in vielen Fällen sehr leicht nach dem Befuchten der Inklusionscellulose an dem Geruch feststellen. So riecht z. B. eine im Hochvakuum bei 100° getrocknete

Tabelle 7

Inklusionscellulosen aus mercerisierter Baumwoll- und Ramiecellulose (Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

DP der Cellu- lose	Inklus. von: Tetrachlorkohlenst.				Benzol			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	Acetyl- gehalt <i>vor</i>   <i>nach</i> der Inklusion		% Inklu- sions- mittel	Zahl d. Gluco- seanhydrid- moleküle, die auf 1 Mol. Inklusions- mittel kommen	Acetyl- gehalt der Inklusion		% Inklu- sions- mittel	Zahl d. Gluco- seanhydrid- moleküle die auf 1 Mol. Inklusions- mittel kommen
Baumwollcellulose								
2250	0,56	16,0	6,2	14,4	0,56	16,6	2,6	18,0
1570	0,32	19,4	7,2	12,2	0,32	17,0	3,0	15,5
860	0,45	19,6	8,3	10,5	0,45	19,1	3,4	13,7
580	0,47	20,8	9,8	8,7	0,47	20,0	5,1	8,9
Ramiecellulose								
1150	0,43	19,7	11,8	6,9	0,43	17,6	6,4	7,0
800	0,45	16,8	14,5	5,6	0,45	18,4	7,6	5,9
600	0,43	19,9	15,2	5,3	0,43	19,9	7,8	5,7
300	0,45	19,7	14,7	5,5	0,45	20,6	7,4	6,0

geruchlose Pyridin-cellulose nach kurzem Stehen in feuchter Luft, rascher noch nach dem Anfeuchten mit Wasser, stark nach Pyridin.

Durch Analysen wurde weiter festgestellt, daß die Pyridin-cellulosen nach dem Trocknen im Hochvakuum stickstoffhaltig sind und ebenso die Brombenzolcellosen bromhaltig. Berechnet man aus dem Stickstoff- bzw. Bromgehalt den prozentualen Anteil des Lösungsmittels, der in der Cellulose enthalten ist so stimmt derselbe mit der in Tab. 6 angegebenen ungefähr überein (Tab. 8).

<sup>1)</sup> Über die Acetylierbedingungen vgl. vorstehende Mitteilung S. 199.

Tabelle 8

Analysen von „Brombenzolcellulosen“ und „Pyridincellulosen“  
hergestellt aus inaktiven Baumwoll- bzw. Ramiecellulosen

Präparat	DP der Cellulose	Analyse gefunden in %	Daraus ber., % Lösungsmittel in der Cellulose enthalten	Gef. nach Tab. 6
Brombenzolcellulose aus inaktiver Baumwolle	2190	Br: 6,19	12,17	10%
	810	Br: 6,75	13,27	
Pyridincellulose aus inaktiver Ramie	1150	N: 1,31	7,40	6%
	1070	N: 1,18	6,66	
Pyridincellulose aus inaktiver Baumwolle	810	N: 1,22	6,89	

Nach Überlegungen, die im letzten Abschnitt dieser Arbeit wiedergegeben sind, ist die Inklusion von Lösungsmitteln möglicherweise weniger durch das Gewicht als durch das Volumen der Lösungsmittelmoleküle bedingt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß die inaktiven Cellulosen annähernd gleiche Volumina der verschiedenen Lösungsmittel inkludieren können. Dividiert man nämlich die inkludierte Menge des in der Cellulose enthaltenen Lösungsmittels durch das spez. Gewicht, so ergeben sich ungefähr gleiche Volumina von inkludiertem Lösungsmittel (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Abhängigkeit des in zwei inaktiven Baumwollcellulosen inkludierten Lösungsmittels vom Volumen des Inklusionsmittels

Inklusion von	DP d. Cellulose				
	2190			1520	
	Spez. Gew.	I % Inkl.- Mittel	II % Inkl. spez. Gew.	I % Inkl.- Mittel	II % Inkl. spez. Gew.
Cyclohexan . . . . .	0,778	4,1	5,3	4,6	5,9
Benzol. . . . .	0,879	3,6	4,1	4,2	4,8
Brombenzol . . . . .	1,495	9,4	6,3	10,0	6,7
Tetrachlorkohlenstoff .	1,594	10,5	6,6	9,6	6,0

Wieweit die Inklusion von organischen Lösungsmitteln lediglich ein Volumenfaktor ist und wieweit sie von der

Konstitution und der Gestalt der inkludierten Moleküle abhängt, darüber lassen sich erst auf Grund weiterer Versuche Aussagen machen.

In der gleichen Weise, wie bei mercerisierten inaktiven Cellulosen, wurde auch bei nativen Baumwollcellulosen festgestellt, daß sie beim Behandeln der feuchten Fasern mit organischen Lösungsmitteln letztere inkludieren, so daß diese auch bei längerem Erhitzen im Hochvakuum auf 100° nicht entfernt werden. Die inkludierten Mengen organischen Lösungsmittels sind wesentlich geringer als die bei den mercerisierten Cellulosen (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10

Inklusionscellulosen aus nativen Baumwollcellulosen.  
(Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von:	Native Baumwollcellulose DP 1700		
	I % $\text{CH}_3\text{CO}$	II % Inklusionsmittel	III Zahl der Glucoseanhydridmolek., die auf 1 Mol. Inklusionsmittel kommen
<b>A. Nichtaktivierende Lösungsmittel</b>			
Wasser . . . . .	2,36	0,0	—
Glykol . . . . .	10,3	1,9	19,8
Methanol . . . . .	10,7	0,8	24,5
<b>B. Aktivierende Lösungsmittel</b>			
a) Wasserlöslich, leicht flüchtig			
Äthylalkohol . . . . .	9,1	1,6	17,5
Propylalkohol . . . . .	10,2	3,1	11,6
Tetrahydrofuran . . . . .	8,8	6,7	6,2
Aceton . . . . .	10,6	2,0	17,6
Pyridin . . . . .	11,0	2,7	17,6
b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig			
Hexan . . . . .	11,5	4,9	10,3
Cyclohexan . . . . .	10,0	3,6	13,9
Benzol . . . . .	10,0	2,7	17,4
Toluol . . . . .	9,1	2,8	19,8
Chlorbenzol . . . . .	8,6	3,3	20,3
Brombenzol . . . . .	9,1	5,3	17,2
Schwefelkohlenstoff	9,4	3,0	15,2

Aus einem Vergleich der Tab. 10 mit der Tab. 6 könnte der Schluß gezogen werden, daß die Reaktionsfähigkeit einer Cellulose gegenüber Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch um so größer ist, je mehr von dem organischen Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert worden ist; denn die nativen Cellulosen, die relativ wenig Lösungsmittel inkludieren, sind nach der Inklusion gerade so reaktionsfähig wie vorher; sie bleiben also halbaktiv, während die inaktiven mercerisierten Cellulosen nach der Inklusion aktiv werden. Tatsächlich stimmt aber diese Schlußfolgerung nicht; denn Zellwollen sind nach dem Behandeln mit organischen Lösungsmitteln besonders hochaktiv; wir hatten darum anfangs erwartet, daß große Mengen von organischen Lösungsmitteln von denselben inkludiert werden. Man könnte von vornherein auch annehmen, daß wegen der unregelmäßigen Lagerung der Cellulosemoleküle mehr Hohlräume in diesen umgefällten Cellulosen vorhanden sind als in den gewachsenen Cellulosen. Tatsächlich werden diese Zellwollen zwar durch Behandeln mit Lösungsmitteln hochaktiv, inkludieren aber relativ geringe Mengen von Lösungsmitteln, noch weniger als halbaktive native Cellulosen (vgl. Tab. 11).

Diese orientierenden Versuche sollen noch weiter fortgesetzt werden, und es soll hauptsächlich untersucht werden, ob die Inklusion von Lösungsmitteln sich dazu eignet, die Zellwollen zu charakterisieren; denn es ist möglich, daß Fasern mit gut orientierten Fadenmolekülen Lösungsmittel besser inkludieren können als amorphe Cellulosefasern, in denen die Cellulosemoleküle mehr oder weniger regellos gelagert sind. Weiter muß noch untersucht werden, ob sich Zusammenhänge zwischen der Konstitution der verschiedenen inkludierten Lösungsmittel und ihrer Fähigkeit zur Inklusion auffinden lassen. So ist z. B. auffallend, daß Tetrahydrofuran in die Cellulose besonders stark inkludiert wird<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Eine trockene Cyclohexancellulose kann durch Behandeln mit Pyridin in eine Pyridincellulose verwandelt werden. Dagegen sind die Pyridincellulosen relativ beständig und auch durch Behandlung mit Cyclohexan werden diese nicht in Cyclohexancellulosen verwandelt. Darüber wird später berichtet.

Tabelle 11

Inklusionscellulosen aus Zellwollen  
(Trocknung bei 100°, 2 Tage im Hochvakuum)

Inklusion von	Zellwolle I. DP 500			Zellwolle II. DP 450		
	I % CH <sub>3</sub> CO	II % Inklusions- mittel	III Zahl d. Glucose- anhydridmole- kül., d. auf 1 Mol. Inklusions- mittel kommen	I % CH <sub>3</sub> CO	II % Inklusions- mittel	III Zahl d. Glucose- anhydridmole- kül., d. auf 1 Mol. Inklusions- mittel kommen

## A. Nicht aktivierende Lösungsmittel

Wasser . . .	0,56	0,0	—	0,43	0,0	—
Methanol . . .	1,03	0,6	32,7	0,74	0,1	198

## B. Aktivierende Lösungsmittel

## a) Wasserlöslich, leicht flüchtig

Aceton . . .	35,2	2,6	13,4	34,6	3,4	10,2
Pyridin . . .	33,6	6,0	7,6	37,6	6,9	6,6

## b) Wasserunlöslich, leicht flüchtig

Cyclohexan . . .	36,4	4,7	10,5	42,0	4,1	12,1
Benzol . . .	35,8	1,5	31,6	36,1	1,1	43,2
Tetrachlor- kohlenstoff	37,2	6,9	12,8	40,4	8,0	10,9

Über die auffallende Tatsache, daß ein organisches Lösungsmittel in Cellulose fest eingeschlossen werden kann, liegt schon früher eine Beobachtung vor. Hermans und Leeuw<sup>1)</sup> sagen nämlich, daß Luftfäden von amorpher Cellulose, die aus Cellulosexanthogenat hergestellt wurden, Äther hartnäckig zurückhalten und daß derselbe auch beim stundenlangen Erhitzen auf 105° nicht entfernt werden kann. Die Autoren geben weiter an, daß diese ätherhaltige Cellulose ein anderes spezifisches Gewicht als die gewöhnlichen Kunstfasern besitzt.

Daß organische Lösungsmittel in die Cellulose inkludiert werden können, muß auch beachtet werden, wenn man dieselben, wie es vielfach geschieht, z. B. mit Alkohol und Äther behandelt in der Meinung, diese dadurch rasch zu trocknen; denn eine solche Cellulose stellt, wenn man trocknen

<sup>1)</sup> P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 63 (1938).

Alkohol und Äther verwendet, nicht mehr eine reine Cellulose, sondern eine Äthercellulose dar, die einige Prozente dieses Lösungsmittels inkludiert enthält. Bestimmt man von einer solchen Cellulose den Polymerisationsgrad in Schweizers Reagens, so wird derselbe zu niedrig ausfallen, da man nicht reine Cellulose zur Einwaage gebracht hat, sondern Äthercellulose. Der an dieser Äthercellulose bestimmte Polymerisationsgrad wird sich darum von dem der gleichen Cellulose unterscheiden, wenn man denselben durch Viscositätsmessungen in Natronlauge ermittelt hat und den Gehalt an Cellulose durch nachträgliche Oxydation mit Kaliumbichromat feststellt; denn auf diese Weise wird der tatsächliche Gehalt an Cellulose, deren Polymerisationsgrad bestimmt ist, ermittelt<sup>1)</sup>. Allerdings werden gerade bei der Behandlung mit Alkohol und Äther sehr häufig schwankende Resultate erhalten, je nachdem man mehr oder weniger trockne Lösungsmittel verwendet; denn wäscht man eine Cellulose mit gewöhnlichem Äther aus, so reicht der Wassergehalt derselben in der Regel aus, um nach dem Verdampfen des Äthers die Äthercellulose in eine mehr oder weniger inaktive Cellulose zurückzuverwandeln, die keinen oder nur wenig Äther inkludiert enthält.

## II. Einfluß der Reinigung auf das Verhalten der Cellulosefasern

Die nativen Baumwollcellulosen unterscheiden sich von den mercerisierten in charakteristischer Weise durch die geringere Inklusion von organischen Lösungsmitteln und weiter durch die andere Acetylierungsgeschwindigkeit. Nachdem durch die vorstehenden Versuche nachgewiesen war, daß in den Cellulosen flüchtige organische Substanzen sehr hartnäckig inkludiert werden können, so schien es nicht ausgeschlossen, daß der Unterschied zwischen den nativen und mercerisierten Baumwollfaser auf einer Beimengung beruht, die den ersteren noch anhaftet und die beim Mercerisieren entfernt wird; denn nach den Versuchen von Weltzien<sup>2)</sup> werden durch Behandeln mit 10—20%iger Natronlauge aus den nativen Fasern einige

<sup>1)</sup> W. Zimmermann, *Melliand Textilber.* **23**, 73 (1942).

<sup>2)</sup> W. Weltzien, G. Stollmann u. A. Schotte, *Zellwolle, Kunstseide*, Seite **46**, 379 (1941).

Prozent bisher unbekannter organischer Substanz herausgelöst. Wie in der vorstehenden Arbeit beschrieben, wurden die nativen Baumwollfasern durch Extraktion mit Aceton und Benzol und durch Behandeln mit 2% iger Natronlauge von Verunreinigungen befreit. Möglicherweise ist diese Behandlung nicht ausreichend, um alle fremden Substanzen zu entfernen. Wir ließen deshalb auf native Baumwollen Chlordioxyd und Pyridin<sup>1)</sup> einwirken, um zu sehen, ob durch dieses Oxydationsmittel noch fremde Substanzen aus der nativen Baumwolle entfernt werden und ob dadurch sich die Acetylierungsgeschwindigkeit der nativen Cellulose ändert. Gleichzeitig unterzogen wir auch mercerisierte Baumwollcellulosen dieser Behandlung mit dem Ergebnis, daß weder der Charakter der nativen noch der der mercerisierten Fasern dadurch verändert wird.

Wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde, wird durch die Chlordioxydbehandlung die Baumwollcellulose nur relativ wenig abgebaut, und zwar die native ungefähr in dem gleichen Maße wie die mercerisierte<sup>2)</sup>.

Tabelle 12

Acetylierung polymerhomologer nativer und mercerisierter Baumwolle vor und nach 8-tägiger Behandlung mit einer 0,6%igen Chlordioxyd lösung

Präparat	DP der Cellulose		Acetylgehalt in %	
	vor	nach	vor	nach
	d. ClO <sub>2</sub> -Behandlung		d. ClO <sub>2</sub> -Behandlung	
Native Baumwollcellulose	1690	930	8,3	7,5
	850	610	9,9	8,6
	460	460	8,8	8,9
Mercerisier. Baumwollcellulose	1570	1050	0,30	0,26
	860	730	0,63	0,72
	580	440	0,45	0,73

<sup>1)</sup> E. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1860 (1921); 56, 23 (1923); 57, 1834 (1924); 58, 1394 (1925); Cellulosechemie 12, 62 (1931).

<sup>2)</sup> H. Staudinger und J. Jurisch, Papierfabrikant 25, 462 (1937).

### III. Aufbau der Inklusionscellulosen

Die vorstehenden Untersuchungen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß von den verschiedenen Cellulosesorten bei bestimmter Vorbehandlung organische Lösungsmittel derart festgehalten werden, daß sie auch im Hochvakuum bei 100° sich nicht entfernen lassen. Dabei ist auffallend, daß das Wasser, das an die Hydroxylgruppen der Glucosereste durch Nebenvalenzen gebunden ist, im Hochvakuum bereits in der Kälte vollständig entfernt werden kann, so daß reine Cellulose zurückbleibt. Schon aus diesem Grunde ist die Annahme unwahrscheinlich, daß Molekülbindungen von Cellulosen und den inkludierten organischen Lösungsmitteln vorliegen, also Verbindungen ähnlicher Art, wie sie bei Desoxycholsäure mit höheren Fettsäuren bekannt sind<sup>1)</sup>. Weiter spricht gegen diese Annahme auch die Tatsache, daß die verschiedenartigsten organischen Lösungsmittel, allerdings nur solche, die typisch organischen Charakter haben, unabhängig von ihrer Natur, in die Cellulose inkludiert werden können. Deshalb muß man zur Erklärung dieser Beobachtungen annehmen, daß die Cellulose organisches Lösungsmittel einschließen kann, ohne daß eine chemische Bindung zwischen den eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen und den Cellulosemolekülen erfolgt. Deshalb schlagen wir, wie schon erwähnt, für diese neue Gruppe von Cellulosen, die homöopolare organische Lösungsmittel eingeschlossen enthalten, den Namen „Inklusionscellulosen“ vor und sprechen von „Pyridincellulosen“, „Cyclohexancellulosen“ usw.

Dagegen wird Wasser von der Cellulose durch Nebenvalenzen gebunden, so daß dieses lockere Anlagerungsprodukt von Wasser an Cellulose als Cellulosehydrat zu bezeichnen ist. Wahrscheinlich liefern auch andere hydroxylhaltige organische Verbindungen Nebenvalenzverbindungen mit der Cellulose, so z. B. Methylalkohol. Nur ist die Bindung dieser organischen hydroxylhaltigen Lösungsmittel an die Cellulose durch Nebenvalenzen viel schwächer als die des Wassers.

---

<sup>1)</sup> H. Wieland u. H. Sorge, Z. physiol. Chem. 97, 1 (1916); H. Rheinboldt, Liebigs Ann. Chem. 451, 256 (1927); Z. physiol. Chem. 180, 180 (1929).



Diese Inklusion von organischen Lösungsmitteln in die Cellulose kann durch zwei Annahmen verständlich gemacht werden: einmal können in der Cellulose Hohlräume enthalten sein, in denen sich größere Mengen von Lösungsmitteln ansammeln. Für eine derartige Annahme könnte die Beobachtung von Frey-Wyssling<sup>1)</sup> sprechen, der festgestellt hat, daß kleine Krystallite von Gold und Silber in Cellulosefasern eingelagert werden können; dadurch wollte dieser Forscher die Größe dieser Hohlräume bestimmen. Allerdings ist fraglich, ob die Hohlräume bei den von Frey-Wyssling hergestellten Präparaten schon in den ursprünglichen Fasern vorhanden sind; denn sie können sich auch dadurch gebildet haben, daß die Cellulosemoleküle durch das Wachstum von Gold- und Silberkeimen nachträglich auseinander gedrängt worden sind. Wären die organischen Lösungsmittel in Form von Tröpfchen eingelagert, so würde die Inklusionscellulose ein kolloides System mit einem festen Dispersionsmittel und flüssiger disperser Phase darstellen. Macht man dazu die willkürliche Annahme, daß ein solches Kolloidtröpfchen 1000—10000 Lösungsmittelmoleküle enthält, so käme bei einer „Cyclohexancellulose“ auf 6000 bzw. 60000 Glucosereste ein Kolloidtröpfchen. Abgesehen davon, daß durch diese Annahme die Nichtflüchtigkeit der inkludierten Lösungsmittel im Hochvakuum unverständlich bleibt, so widerspricht auch einer solchen die Beobachtung, daß die Inklusion von organischen Lösungsmitteln innerhalb einer polymerhomologen Reihe nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad die gleiche ist; denn man sollte annehmen, daß beim Abbau der Cellulosemoleküle solche Hohlräume in den Fasern verändert werden; weiter sollten inkludiertes Styrol und Methacrylsäureester, wenn sie in Form von Tröpfchen inkludiert wären, durch längeres Erhitzen in Polystyrol und Polymethacrylsäureester übergehen und sich dann nicht mehr aus der Faser entfernen lassen. Eine solche Polymerisation der genannten inkludierten ungesättigten Verbindungen konnte auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht festgestellt werden.

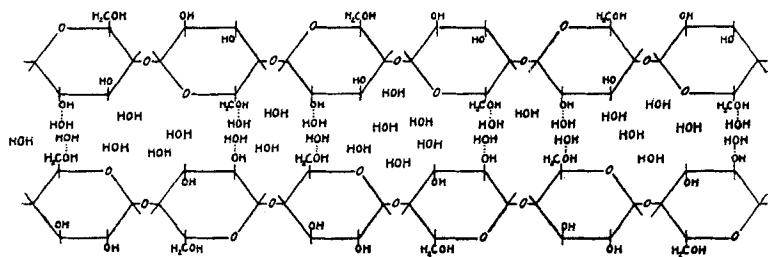
Viel wahrscheinlicher ist deshalb für den Aufbau der „Inklusionscellulosen“ folgende Vorstellung, durch die die

---

<sup>1)</sup> Frey-Wyssling, *Protoplasma* 27, 372 (1937).

Bildung derselben und ihre Zersetzung durch Wasser eine Erklärung finden. Behandelt man eine trockne mercerisierte Cellulose mit Wasser, so wird dieses durch Nebenvalenzen an die Hydroxylgruppen der Cellulose gebunden, und so entsteht ein Cellulosehydrat von der Formel I.

Dieses nebenvalenzartig gebundene Wasser läßt sich zum Unterschied von den flüchtigen inkludierten Lösungsmitteln aus der Faser entfernen, weil die locker gebundenen Wassermoleküle zwischen den Celluloseketten von einem Glucoserest zum nächsten wandern können, bis sie schließlich an die Oberfläche kommen und dort verdampfen; denn beim Evakuieren wird an der Oberfläche die Konzentration des Hydratwassers eine geringere sein als im Inneren, so daß dieses Hydratwasser von den wasserreicheren Teilen im Innern zu den wasserärmeren



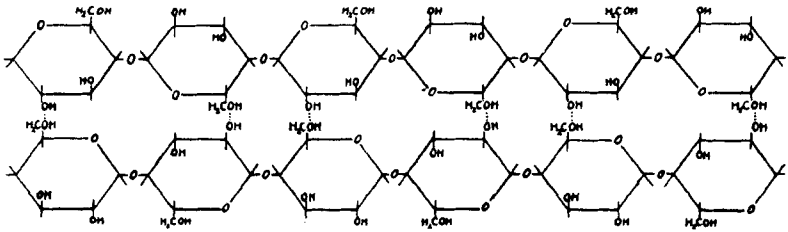
Formel I  
Cellulosehydrat + Wasser

Teilen an der Oberfläche wandert. Wenn so das Cellulosehydrat in reine Cellulose übergeht, so binden sich die Hydroxylgruppen koordinativ in einer Weise, wie sie schon von O. L. Sponsler und W. H. Dore<sup>1)</sup> früher vorgeschlagen worden ist (Formel II). Diese Form der Hydratcellulose stellt die „verhornte“ Cellulose dar.

Diese reinen Cellulosen können keine organischen Lösungsmittel, wie Pyridin und Cyclohexan aufnehmen, da die koordinative Bindung zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter Cellulosemoleküle durch diese Lösungsmittel nicht gesprengt werden können. Deshalb ist auch eine solche reine Cellulose gegen Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch inaktiv; allerdings

<sup>1)</sup> O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Coll. Symp. Monogr. 4, 174 (1926).

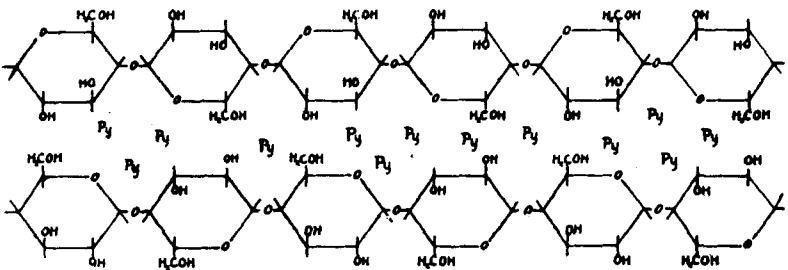
gilt dies nur für die Hydratcellulosen, nicht aber für die nativen, auf die nachher noch eingegangen ist. In dem Cellulosehydrat sind die Celluloseketten durch die Wassermoleküle etwas auseinandergedrängt. Daher läßt sich in diesem schwach gequollenen Cellulosehydrat das Wasser durch wasserhaltige organische Lösungsmittel wie Methylalkohol, Äthyl-



Formel II

Inaktive mercerisierte Cellulose, trocken. Verhornte Cellulose

alkohol, Pyridin, Aceton, Tetrahydrofuran verdrängen. Dies sind Lösungsmittel, die das Wasser ebenfalls durch Nebenvalenzen koordinativ binden können. Läßt man z. B. Pyridin bzw. Aceton in großem Überschuß auf das Cellulosehydrat einwirken, so geht dieses nach dem Massenwirkungsgesetz in



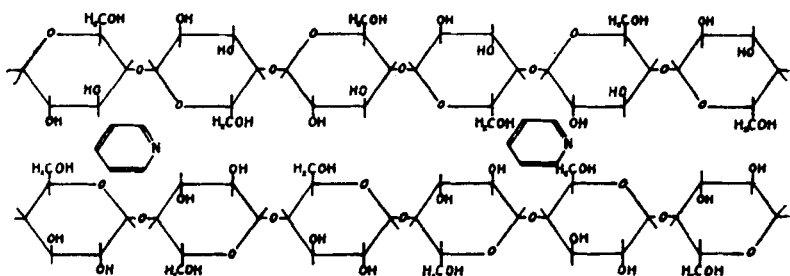
Formel III

Aktive Cellulose + Pyridin, pyridinfeucht

wasserfreie Pyridincellulose bzw. Acetoncellulose und Pyridinhydrat bzw. Acetonhydrat über (Formel III). Wenn diese hydratisierten Lösungsmittelmoleküle durch öfteres Erneuern des betreffenden Lösungsmittels vollständig aus der Cellulose verdrängt sind, dann sind die Zwischenräume zwischen den Cellulosemolekülen mit den reinen wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln erfüllt. Letztere können ihrerseits wieder

durch wasserunlösliche organische Lösungsmittel, die mit Wasser kein Hydrat bilden, verdrängt werden, so daß dann die Zwischenräume mit solchen Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff erfüllt sind.

Man sollte nun erwarten, daß diese zwischen den Celluloseketten eingelagerten organischen Lösungsmittelmoleküle besonders leicht aus der Cellulosefaser im Vakuum entfernt werden können, und zwar leichter als das Wasser selbst, da ja diese rein homöopolaren Lösungsmittelmoleküle nicht durch Nebervalenzen an die Glucosereste gebunden sind. Erstaunlicherweise ist dies nun nicht möglich; denn es bleibt in den mercerisierten Cellulosen ungefähr ein homöopolares Lösungs-



Formel IV

Aktive Pyridin-Inklusionscellulose, trocken

mittelmolekül auf 5—14 Glucosereste inkludiert, das auch im Hochvakuum nicht entfernt wird. Da eine chemische Bindung zwischen den homöopolaren organischen Lösungsmittelmolekülen und den Cellulosemolekülen nicht vorliegen kann, so muß man annehmen, daß die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Celluloseketten eingeklemmt sind und aus sterischen Gründen nicht herauswandern können, wie dies Formel IV veranschaulicht.

Gerade infolge des Umstandes, daß die Lösungsmittelmoleküle nicht wie das Wasser nebervalenzartig an Glucosereste gebunden sind, können sie auch nicht von einer Hydroxylgruppe des einen Glucoserestes zu der des nächsten wandern und dadurch nicht an die Oberfläche gelangen. Bei denjenigen organischen Lösungsmitteln, die ähnlich wie das Wasser durch Nebervalenzen an die Hydroxylgruppen gebunden sind, wie Methylalkohol, ist dagegen ein Herauswandern des Lösungsmittels möglich; darum werden diese

Lösungsmittel nicht inkludiert. Anders ist es bei Propylalkohol, dessen Nebervalenzen nicht mehr zu koordinativen Bindungen mit den Hydroxylgruppen der Glucosereste befähigt sind. Dieser kann deshalb in die Cellulose inkludiert werden<sup>1)</sup>.

Diese Einklemmung von Lösungsmittelmolekülen zwischen die Fadenmoleküle der Cellulose macht es den Hydroxylgruppen der Glucosereste benachbarter Cellulosemoleküle unmöglich, sich gegenseitig koordinativ zu binden, wie dies bei der reinen Cellulose, die durch Entwässern von Cellulosehydrat entsteht, der Fall ist; denn zwei benachbarte Fadenmoleküle werden durch das Einklemmen dieser organischen Lösungsmittelmoleküle so weit voneinander entfernt, daß eine koordinative Bindung der Hydroxylgruppen nicht mehr erfolgen kann. Deshalb sind die Hydroxylgruppen in diesen „Inklusionscellulosen“ gegen Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch reaktionsfähig<sup>2)</sup> zum Unterschied von den trockenen reinen Cellulosen, die äußerst langsam acetyliert werden<sup>3)</sup>.

Ungeklärt bleibt allerdings noch eine Reihe Beobachtungen, so z. B. die, daß die Zellwolle, die nur relativ wenig Lösungsmittelmoleküle inkludiert, besonders rasch acetyliert wird. Weiter bleibt unverständlich, warum die nativen Cellulosen durch Inklusion von organischen Lösungsmitteln nicht in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt werden.

Die Inklusion von organischen Lösungsmittelmolekülen in die Cellulose ist eine typisch makromolekulare Eigenschaft, da sie bei niedermolekularen Stoffen ähnlichen Baues nicht auftritt; sie ist an das Vorliegen von Fadenmolekülen gebunden;

---

<sup>1)</sup> Daß Methylalkohol stärkere Nebervalenzen besitzt als Propylalkohol, erkennt man schon daran, daß eine Reihe Salze mit Krystall-Methylalkohol, nicht aber mit Krystall-Propylalkohol existieren.

<sup>2)</sup> Vgl. Einlagerung v. Salzen in Cellulose zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit A. P. 2172447.

<sup>3)</sup> Die Acetylierung der aktiven Cellulosen erfolgt nur rasch mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid-Pyridin bzw. Essigsäureanhydrid und Triäthylamin, relativ langsam dagegen mit reinem Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von Essigsäureanhydrid-Benzol oder anderen organischen Lösungsmitteln. Doch soll an dieser Stelle der Acetylierungsvorgang noch nicht näher behandelt werden.

es wird darum von Interesse sein, zu erforschen, von welchem Polymerisationsgrad ab sich in eine Cellulose organische Lösungsmittel inkludieren lassen. Weiter muß untersucht werden, ob auch in Cellulosederivate geeignete Lösungsmittel inkludiert werden können und ob auch bei anderen Stoffen mit Fadenmolekülen solche Inklusionen sich durchführen lassen.

Biologisch kann eine ähnliche Inklusion von niedermolekularen Stoffen zwischen den Fadenmolekülen von Linearproteinen von erheblicher Bedeutung sein; denn es ist nicht ausgeschlossen, daß ein solcher Eiweißstoff, dessen reaktionsfähige Gruppen durch zwischenmolekulare Bindungen zwischen benachbarten Fadenmolekülen reaktionsträge sind, durch Inklusion von niedermolekularen Stoffen in eine reaktionsfähige Form verwandelt wird. Es ist darum von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch bei solchen Eiweißstoffen eine Inklusion von organischen Lösungsmittelmolekülen durchführen läßt.

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