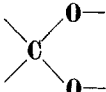


Gibt es einen  -Chromophor?

Ein Beitrag zur Ultraviolettabsorption der Zellulose.


Von  
W. Berndt\*.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität  
Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Februar 1954.)

Das mutmaßliche Absorptionsverhalten der Zellulose wird im Lichte neuerer Anschauungen diskutiert. Besonders wird die Frage weiter untersucht, ob es den von *Mohler* zur Diskussion

gestellten  -Chromophor gibt. Außer den bisher be-

kannten, jedoch vereinzelt Beobachtungen kann im vorliegenden kein weiterer sicherer Beweis für das chromophore Verhalten dieser Gruppierung beigebracht werden. Die Frage nach der UV-Absorption der reinen Zellulose sowie ihrer Ursache erscheint noch immer nicht endgültig geklärt.

Die Frage, ob der Zellulose eine Konsumptivabsorption zukommt, konnte bis heute trotz intensiver Untersuchung in den letzten Jahren nicht endgültig geklärt werden. Da bei der Zellulose die *Tyndall*-Streuung zumindest in der gleichen Größenordnung liegt wie etwaig zu erwartende Absorptionseffekte, sind wir nicht in der Lage, dieses Problem durch direkte Absorptionsmessung zu lösen. Dazu kommt noch, daß wir weder Zellulose entsprechender Reinheit noch optisch geeigneter Form zur Verfügung haben. Vielmehr muß im allgemeinen an Hand von Modellvorstellungen versucht werden, die Frage nach einer eventuellen Selektivabsorption zu klären. Die Frage selbst besitzt Interesse, wenn wir z. B.

\* Derzeit in Fa. Degussa, Werk Rheinfelden (Baden).

gewisse Fälle der Lichtschädigung der Zellulose betrachten. Nach *Egerton* u. a.<sup>1</sup> muß zur Photolyse eine Energie von 84 bis 90 kcal/Mol zugeführt werden. Etwa die gleiche Energie wird laut *Mark*<sup>2</sup> und *Steurer*<sup>3</sup> zur Spaltung einer C—O—C-Bindung benötigt. Wenn durch energiereiche Quanten direkte Spaltungen im Zellulosemolekül auftreten (vgl. *Sippel, Heuser*<sup>4</sup>), so muß diesem Prozeß eine Absorption von Lichtenergie vorausgehen. Eine solche Absorption wird daher von vielen Autoren schon lange als existierend angenommen (z. B. *Sippel, Heuser* u. a.) und einige Versuche vor den eingehenderen Bemühungen *Treibers* zur Klärung dieser Frage scheinen auch in diese Richtung zu weisen<sup>3, 5</sup>. Auch der interessante Befund von *Mason*<sup>6</sup> ist hier zu erwähnen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun an Hand von weiteren Modellen untersucht werden, wie weit wir auf Grund des bekannten chemischen Aufbaues von Zellulosemolekülen eine Eigenabsorption erwarten können.

Neben der Absorption der Einzelbausteine kann auch die Art ihrer Verknüpfung zur Absorption makromolekularer Stoffe beitragen. So konnte *Schauenstein*<sup>7</sup> an Eiweißstoffen zeigen, daß die Peptidbindung — speziell durch Ausbildung mesomerer Zustände — zu beträchtlichen Absorptionseffekten führen kann. Es können aber auch Koppelungseffekte der Einzelchromophore auftreten, die auch bei nicht konjugiertem Einbau der Chromophore noch schwach erkennbar sind. Beweise dafür liefern z. B. kürzliche Untersuchungen von *Toplak* und *Treiber* an verschiedenen (symmetrischen) 1,3-Propanderivaten (vgl. auch *Pestemer*<sup>8</sup>).

Bei der Zellulose haben wir als Grundbaustein den *Glukoseres*. Dem Glukosemolekül kommt nach *Henry* und *Schou*<sup>9</sup> praktisch erst über 4500 mm<sup>-1</sup> eine unspezifische Eigenabsorption zu (Abb. 1). Durch vergleichende Betrachtungen mit mehrwertigen Alkoholen — über die *Treiber*<sup>10</sup> und *Schauenstein*<sup>7</sup> kritisch referiert haben — ist man geneigt,

<sup>1</sup> *G. S. Egerton*, *De Tex* **10**, 1219 (1951); **11**, 1 (1952); Symposium on Photochemistry, *J. Soc. Dyers Colourists*, Sept. 1949.

<sup>2</sup> *H. Mark*, in *E. Ott*, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, 2. Aufl., S. 1000. New York. 1946.

<sup>3</sup> *E. Steurer*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **47**, 127 (1940).

<sup>4</sup> *E. Heuser*, *The Chemistry of Cellulose*, 3. Aufl., S. 485/86. New York. 1947.

<sup>5</sup> *S. Oguri*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.)* **37**, 201, 620 (1934); **39**, 2868 (1936). — *L. Marchlewski* und *J. Skulmovski*, *Biochem. Z.* **276**, 453 (1935). — *G. Champetier* und *R. Marton*, *Bull. soc. chim. France* (5) **10**, 102 (1943). — *C. Kujirai*, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **23**, 35 (1950).

<sup>6</sup> *C. W. Mason* und *F. B. Rosevear*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2995 (1939).

<sup>7</sup> *E. Schauenstein*, *E. Treiber*, *W. Berndt*, *W. Felbinger* und *H. Zima*, *Mh. Chem.* **85**, 120 (1954).

<sup>8</sup> *M. Pestemer* und *H. Duftschmid*, *Mh. Chem.* **73**, 254 (1941).

<sup>9</sup> *V. Henry* und *S. A. Schou*, *Z. physiol. Chem.* **174**, 295 (1928).

<sup>10</sup> *E. Treiber*, *Kolloid-Z.* **130**, 39 (1953).

die Absorptionseffekte im wesentlichen den gehäuften OH-Gruppen zuzuordnen, deren gegenseitige Beeinflussung teils unter bathochromer Verschiebung zu einer Verstärkung ihres Absorptionsverhaltens (verbotene Übergänge), teils durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken u. a. zu gegenteiligen Effekten führen kann. Eine Erschwerung der Diskussion stellt vor allem die Unsicherheit in einer exakten Bestimmung dieses

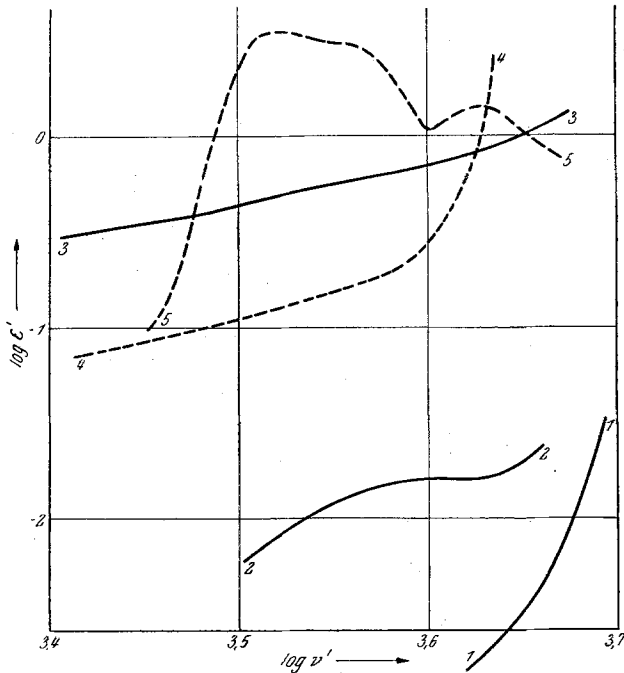


Abb. 1.

- Kurve 1: Glukose nach Henry und Schow<sup>9</sup>,  
 „ 2: Zellobiose nach Treiber und Felbinger<sup>10</sup>,  
 „ 3: Inulin in Wasser,  
 „ 4: „ „ 17,5% NaOH,  
 „ 5: „ „ 10,5 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Absorptionseffektes dar (Treiber<sup>10</sup>). Immerhin scheint die Art des Absorptionseffektes darauf hinzudeuten, daß freie Aldehydgruppen nicht vorhanden sind. Von Henry<sup>9</sup>, Marchlewski und Fischler (ref. bei Bandow<sup>11</sup>) wurde dies sogar als ein wichtiger Beweis der Tollensschen Struktur angesehen, wobei allerdings außer acht gelassen wurde, daß sowohl durch Hydratisierung und Assoziation, als auch durch benachbarte Hydroxyle starke Schwächung in der Absorption des C=O-Chromophors auftritt (Mohler). Diese Erscheinung läßt sich auch am

<sup>11</sup> F. Bandow, Biochem. Z. 294, 124 (1937); vgl. auch 296, 105 (1938).

Beispiel des hier vermessenen Glycerinaldehyds deutlich erkennen (Abb. 2a, Kurven 1 und 2).

Im Zusammenhang mit Fragen nach der Absorption von Uronsäuren, die neuerdings wieder Interesse erlangt haben (*Lange, Treiber*), wurde Polyuronsäure (Alginsäure) und als Modell die (—)-Chinasäure vermessen. Bei letztgenannter Substanz führen offenbar die benachbarten Hydroxyle — ähnlich wie bei Weinsäure und Schleimsäure (*Toplak*) — zu einer bathochromen Verschiebung. Dies zeigt aber, daß der an und für sich sogar umstrittene schwache Absorptionseffekt einer alkoholischen OH-Gruppe (verbotener Übergang über  $4300\text{ mm}^{-1}$ ) in das Absorptionsverhalten anderer Chromophore einzugreifen vermag (Abb. 2 b, Kurven 1 bis 5). Abschließend muß vermerkt werden, daß das Maximum derartiger Säuren nur im ferneren UV erwartet werden darf. Ein Absorptionsmaximum der Glukuronsäure bei der von *Bandow*<sup>11</sup> angegebenen, bzw. von *Mark*<sup>12</sup> referierten Wellenzahl scheint recht fraglich zu sein.

Man kommt auf Grund der oben angedeuteten Überlegungen zur Auffassung, daß die Absorption der Glukose nicht zur Erklärung des bei der Zellulose vermuteten Effektes ausreicht. Wesentlich besser paßt das Absorptionsspektrum der  $\alpha,\beta$ -Zellobiose in das Bild vom hypothetischen Absorptionsverhalten der Zellulose. Allerdings macht, worauf auch die Autoren (*Treiber-Felbinger*) hinweisen, die Schwierigkeit einer extremen Reinigung die Diskussion etwas problematisch. Nehmen wir die um  $3750\text{ mm}^{-1}$  beobachtete Inflexion als reell an, so erhebt sich die Frage nach deren Ursache. Kann die  $\beta$ -glukosidische Bindung am Zustandekommen eines Chromophors beteiligt sein?

*Mohler* und *Sorge*<sup>13</sup> zeigten an Oxyäthern, daß die Konfiguration

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{R} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \quad \text{R} \end{array}$$
 tion schwach chromophor wirkt. Später wurde von *Treiber*<sup>7, 10</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß eine analoge

$$\begin{array}{c} \text{O}- \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O}- \end{array}$$
 -Konfiguration möglicherweise zur Lichtabsorption der Zellulose beiträgt. Mehrere Modellversuche scheinen diese Auffassung zu stützen. Auch aus der organischen Chemie weiß man, daß 2 Sauerstoffe am selben C-Atom unbeständig sind. Mit der bekannten erhöhten Reaktionsfähigkeit des am C<sub>1</sub>-Atom der Glukose sitzenden Acetalhydroxyls ist auch eine Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeit zu erwarten.

In obiger Arbeit wurde diese Frage an Hand des  $\alpha$ -Methylglukosids

<sup>12</sup> *H. Mark* auf der Arbeitstagung der Zellstoffchemiker, Wien 1953, ref. in *Österr. Chem.-Ztg.* **54**, 280 (1953).

<sup>13</sup> *H. Mohler* und *J. Sorge*, *Helv. Chim. Acta* **23**, 1200 (1940). — Vgl. auch *H. Mohler*, *Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung*, S. 64. Jena. 1943.

untersucht. Die Absorption der bis zur optischen Konstanz gereinigten Substanz ist erwartungsgemäß im fraglichen Gebiet sehr schwach. Auch scheint keineswegs ausgeschlossen zu sein, daß das Maximum bei

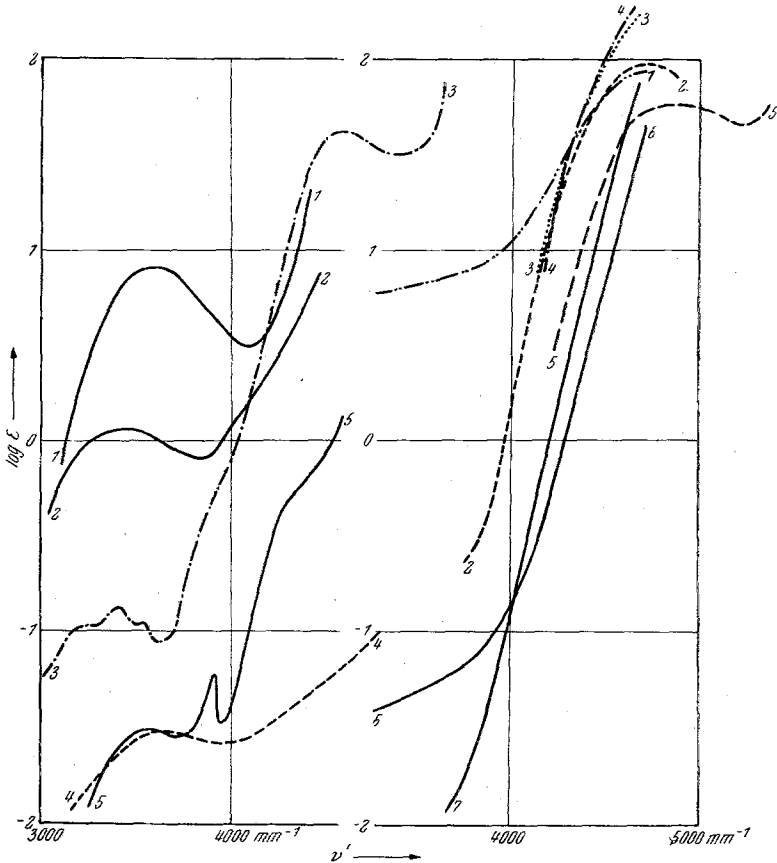


Abb. 2a.

- Kurve 1: Propionaldehyd in Wasser,
- „ 2: Glycerinaldehyd in Wasser,
- „ 3:  $\alpha$ -Oxyäthyläther nach Mohler und Sorge<sup>13</sup>,
- „ 4:  $\alpha$ -Methylglukosid in Wasser,
- „ 5: Glycolacetal nach Felbinger<sup>15</sup>.

Abb. 2b.

- Kurve 1: Alginsäure (als Film),
- „ 2: Chinasäure in Wasser,
- „ 3: Weinsäure } nach Toplak (unver-
- „ 4: Schleimsäure } öffentlich),
- „ 5: Buttersäure,
- „ 6: Chloralhydrat in 20% Alkohol,
- „ 7: Trichlorbutanol in Alkohol.

3620 mm<sup>-1</sup> noch spurenweisen Verunreinigungen zugeordnet werden muß. Im ferneren UV läßt sich keine Ähnlichkeit mit bereits bekannten Modellen erkennen.

Als hochmolekulares Modell wurde reinstes Inulin (Fruktofuranose

in 1,2-glykosidischer Bindung) untersucht. Obgleich diese Substanz gegen Zellulose den Vorteil der Wasserlöslichkeit aufweist und so die Aufnahme von Lösungsspektren leicht möglich ist, macht auch hier die erhebliche *Tyndall*-Streuung bereits eine exakte Absorptionsanalyse wieder unmöglich. Markante Änderungen treten — analog dem Verhalten einfacher Zucker (*Petuely*<sup>14</sup>) — erst in saurem oder alkalischem Milieu auf.

Schließlich wurden noch Chloralhydrat  $\text{CCl}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$  und Trichlor-tert.-butylalkohol  $\text{CCl}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$  vermessen und einander gegenübergestellt

(Abb. 2b). Durch den Einfluß der beiden Hydroxyle am selben C-Atom tritt tatsächlich eine zwar uncharakteristische, aber merkbare Absorptionserhöhung im Bereiche mittlerer Wellenzahlen auf. Da es aber noch fraglich erscheint, ob wir hier von einem eindeutigen und

selbständigen Effekt der  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{O-} \\ \text{O-} \end{array}$ -Gruppierung sprechen dürfen, müssen wir die Messungen *Felbingers*<sup>15</sup> am Glycolacetal als bisher einziges Beispiel des zur Diskussion stehenden Effektes ansehen.

Eine bloße Additivität der bei kleineren Einheiten (Zellobiose usw.) und Modellsubstanzen erfaßten Absorptionen würde vermutlich schwerlich das für Zellulose erwartete Verhalten rechtfertigen. Vielleicht kommen wir dem Problem näher, wenn wir die von *Heuser*<sup>4, 16</sup> referierte erhöhte Empfindlichkeit glukosidischer Bindungen bei höherem Polymerisationsgrad berücksichtigen.

Alle hier vermessenen Substanzen wurden bis zur Konstanz der Absorption gereinigt. Die Herstellung des  $\alpha$ -Methylglukosids erfolgte nach der Vorschrift von *E. Fischer*<sup>17</sup>. Trichlorbutanol „Merck“ wurde durch mehrmalige Wasserdampfdestillation, Chloralhydrat „Mallinckrodt“ durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigt. Die Reinigung der Chinasäure erfolgte durch Umkristallisation des Ca-Salzes (siehe *Clemm*<sup>18</sup>).

Herrn Prof. Dr. V. Prey (Wien) und Herrn Prof. Dr. A. Zinke (Graz) sei für die Beistellung von Modellsubstanzen bestens gedankt.

<sup>14</sup> *F. Petuely* und *N. Meixner*, Chem. Ber. 86, 1255 (1953).

<sup>15</sup> *W. Felbinger*, Diss. Univ. Graz (1952).

<sup>16</sup> Vgl. auch *K. Freudenberg* und Mitarbeiter, zitiert in *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Makromolekulare Chemie, 2. Aufl., S. 474. Leipzig. 1950.

<sup>17</sup> *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1151 (1895).

<sup>18</sup> *A. Clemm*, Ann. Chem. 110, 345 (1859).