

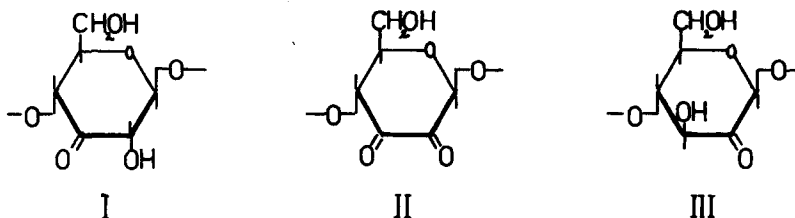
## ZUR SYNTHESE VON KETOCELLULOSE

von K. Bredereck

Institut für Textilchemie, Technische Hochschule Stuttgart

(Received 15 November 1966)

Vom technischen Standpunkt ist die Oxydation von Cellulose ein wichtiger, wenn auch meistens unerwünschter Vorgang, der beispielsweise beim Bleichen von Baumwolltextilien oder bei Färbeoperationen stattfindet. Durch die Oxydation können sich verschiedene Typen oxydierter Gruppen in der Cellulose bilden: Aldehyd-, Keto- und Carboxylgruppen. Der Einfluß der verschiedenen oxydierten Gruppen auf die Eigenschaften der geschädigten Cellulosefasern - sie verlieren stark an Reißfestigkeit und werden empfindlicher gegenüber Alkalien - ist schon mehrfach untersucht worden, und man weiß heute, welche Rolle dabei Aldehyd- und Carboxylgruppen spielen<sup>1,2</sup>. In welcher Weise dagegen allein Carbonylgruppen in 2- und (oder) 3-Stellung der Pyranoseringe (I, II, III) die Eigenschaften oxydierter Cellulose beeinflussen, ist noch weitgehend unbekannt.



Zur Synthese von Ketocellulose verwendeten wir ein kürzlich bekannt gewordenes Verfahren zur Oxydation von primären und sekundären Alkoholen mit Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart wasserabspaltender Reagenzien (Dicyclohexylcarbodiimid<sup>3</sup> oder Essigsäureanhydrid<sup>4</sup>). In der Zwischenzeit ist diese milde Oxydationsmethode auch an einigen Kohlehydraten erfolgreich angewendet worden<sup>5</sup>.

Um in der Cellulose ausschließlich die sekundären Hydroxylgruppen zu oxydieren, schützten wir die primären Hydroxylgruppen vorübergehend durch Triphenylmethylgruppen<sup>6</sup>.

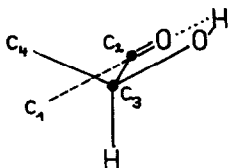
### Oxydation von 6-O-Triphenylmethylcellulose mit DMSO

Eine Lösung von 6-O-Triphenylmethylcellulose<sup>+</sup> in wasserfreiem DMSO wurde mit Essigsäureanhydrid 1-2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und zur Reinigung mit Alkohol extrahiert. Das Ausmaß der Oxydation wurde im IR-Spektrum (KBr) am Auftreten der Carbonyldoppelbindungsbanden verfolgt.

Die Oxydation ließ sich auch mit Pfitzner-Moffatt Reagenz<sup>3</sup> (DMSO-Dicyclohexylcarbodiimid- Pyridin- Trifluoressigsäure) durchführen.

Neben der Oxydation zu I, II, III kann auch an den Kettenenden der Cellulose eine zusätzliche Oxydation am C-1 und C-4 der Glucopyranoseringe stattgefunden haben.

Das IR-Spektrum zeigt zwei Carbonylvalenzschwingungsbanden bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $5.77\mu$ ) und bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $5.9\mu$ ). Letztere verschobene Valenzschwingungsbande läßt auf eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carbonyl- und  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppen schliessen. z.B.



Eine ähnliche Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum beobachtet man auch bei Verbindungen aus der Klasse der Steroide, bei denen eine Carbonylgruppe in Nachbarstellung zu einer OH-Gruppe steht<sup>7</sup>.

Als weitere charakteristische Bande tritt im "fingerprint" Bereich nach der Oxydation neben der schon vorhandenen Bande bei  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $11.2\mu$ ) eine Bande bei  $845\text{ cm}^{-1}$  ( $11.85\mu$ ) auf. Inwieweit diese auf eine wenigstens teilweise Konformationsänderung der oxydierten Pyranoseringe zurückzuführen ist, wird noch untersucht. Eine große Anzahl von Gluco-, Manno- und Galaktopyranosederivate zeigen im IR-Spektrum bei Anwesenheit einer äquatorialen  $C_4$ -H Gruppe ebenfalls eine Bande bei  $844\text{ cm}^{-1} \pm 8$ <sup>9</sup>.

+ Zur Synthese von 6-O-Triphenylmethylcellulose wurde aus Celluloseacetat regenerierte Cellulose verwendet.

### Enttritylierung zu Ketocellulose

Um die Tritylschutzgruppen wieder abzuspalten, wurden die oxydierten Proben in Aceton/HCl ( 2 g in 100 ccm Aceton und 4ccm konz. HCl) während 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält ein leicht gelbliches Pulver, dessen IR-Absorption (KBr) den Verlust der Triphenylmethylgruppen anzeigt. Die charakteristischen Carbonylvalenzschwingungsbanden bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $5.77\mu$ ) und  $1690\text{ cm}^{-1}$  ( $5.92\mu$ ) sowie die Bande bei  $845\text{ cm}^{-1}$  ( $11.85\mu$ ) bleiben erhalten.

Der Carbonylgehalt der Proben (maßanalytisch mit Hydroxylamin bestimmt<sup>8</sup>) schwankte je nach Art und Dauer der Oxydation zwischen 3.7 und 5 mmol/g (0.6-0.8 Carbonylgruppen pro Pyranring des Polysaccharids).

Die Proben quellen stark in Wasser und lösen sich nach einiger Zeit auf. Das ist sicherlich die Folge einer starken Hydratisierung der Carbonylgruppen und eines niedrigen Polymerisationsgrades der Produkte. Die optische Drehung in Wasser beträgt  $[\alpha]_D^{20} \approx +20^\circ$  (etwas schwankend je nach Art und Dauer der Oxydation). Zur Zeit untersuchen wir die chemischen Eigenschaften dieser oxydierten Polysaccharide näher. Insbesondere interessiert uns das Verhalten gegenüber saurer und alkalischer Hydrolyse. Dabei zeigte sich, daß die Gelbfärbung oxydierter Cellulose in Alkalien vermutlich nicht auf Ketogruppen in der Cellulose zurückzuführen ist, da sich unsere Proben in 0.1 n Natronlauge nur wenig gelb färben. Eine Cellulose mit Aldehydgruppen in 6-Stellung der Glucopyranoseringe zeigt vergleichsweise eine sehr starke Gelbfärbung. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen auch kürzlich mitgeteilte Beobachtungen<sup>10</sup>.

### Reduktion mit Natriumborhydrid

Reduziert man die oxydierten Polysaccharide mit Natriumborhydrid in wässriger Lösung, so erhält man nach Ausfällen mit Methanol farblose Pulver, die mit Hydroxylamin keine Carbonylgruppen mehr anzeigen. Die optische Drehung in Wasser beträgt  $[\alpha]_D^{20} \approx -18^\circ$  (etwas schwankend je nach Art der reduzierten Ketocellulose).

Im IR-Spektrum (KBr) sind die Carbonylbanden ebenfalls nicht mehr vorhanden, außerdem ist die Bande bei  $845\text{ cm}^{-1}$  ( $11.85\mu$ ) verschwunden. Neue Banden sind bei  $800\text{ cm}^{-1}$  ( $12.5\mu$ ) und  $870\text{ cm}^{-1}$  ( $11.5\mu$ ) (Schulter der Bande bei  $895\text{ cm}^{-1}$ ) ent-

standen. Das IR-Spektrum spricht für ein Polysaccharid, das 1.4- $\beta$ -verknüpfte Mannosebausteine enthält.<sup>9</sup>

Nach saurer Hydrolyse und chromatographischer Trennung der Abbauprodukte findet man tatsächlich neben Glucose 40-45% Mannose, möglicherweise auch in geringer Menge Allose und Altrose. Demnach führt die Oxydation mit DMSO in der Hauptsache zu einem oxydierten Polysaccharid mit den Bausteinen III und kaum mit I und II.

Durch diesen Oxydations-Reduktionsprozeß konnte reine Cellulose in ein stereoisomeres Polysaccharid umgewandelt werden.

Dem Institutsdirektor Prof. Dr.Dr.hc. H. Rath sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Ferner gilt mein Dank Frä. E.Storz für ihre wertvolle Mitarbeit bei den experimentellen Arbeiten.

#### Literatur

1. G.F.Davidson und T.P.Nevell, J.Text.Inst., 46, T 404 (1955)
2. J.Honeyman, "Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch", London Heywood & Company, Ltd., 1959
3. K.E. Pfitzner und J.G.Moffatt, J.Am.Chem.Soc., 87, 5661, 5670 (1965)
4. J.D. Albright und L. Goldman, J.Am.Chem.Soc., 87, 4214 (1965)
5. K.Onodera, S.Hirano und N.Kashimura, J.Am.Chem.Soc., 87, 4651 (1965)  
J.R.Dyer, W.E.McGonigal und K.C.Rice, J.Am.Chem.Soc., 87, 654 (1965)  
B.R.Baker und D.H.Buss, J.Org.Chem., 2304, 2308 (1965)  
D.Horton, J.D.Hughes und J.M.J.Tronchet, Chem.Commun. (London), 481 (1965)  
D.Horton und J.S.Jewell, Carbohydrate Res., 2, 251 (1966)
6. W.M.Hearon, G.D.Hiatt und C.R.Fordyce, J.Am.Chem.Soc., 65, 2449 (1943)
7. R.N.Jones, P.Humphries, F.Herling und K.Dobringer, J.Am.Chem.Soc., 74, 2820 (1952)
8. U.Strohle, Makromol.Chem., 20, 19 (1956)
9. S.A.Barker, E.J.Bourne, M.Stacey und D.H.Whiffen, J.Chem.Soc., 171 (1954)  
S.A.Barker, E.J.Bourne, R.Stephens und D.H.Whiffen J.Chem.Soc., 3468, 4211 (1954)
10. Amer.Dyest.Rep., 55, P211 (1966)