

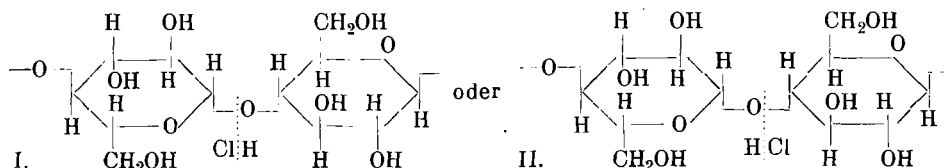
Über den Mechanismus des Abbaues der Cellulose mit Chlorwasserstoff unter Druck.

Von Prof. Dr. HANS HEINRICH SCHLUBACH und Dr. VILMA PROCHOWNICK.

Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg.

(Eingeg. 13. Januar 1934.)

In einer kleinen Studie¹⁾ wurde gezeigt, in welcher Weise sich trockener Chlorwasserstoff unter Druck auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen verschiedenen Bautyps auswirkt. Es war darauf hingewiesen worden, daß sich die Cellulose in ihrem Verhalten gegen dieses Gas in der Mitte hält zwischen einem Ester und einem Säureanhydrid. Die Sauerstoffbrücke wurde bei diesen beiden Typen derart gesprengt, daß unter Anlagerung von Chlorwasserstoff auf der einen Seite die freie Säure, auf der anderen Seite Alkylchlorid resp. Säurechlorid gebildet wurden. Bei analoger Einwirkung auf die Cellulose sollte unter Zugrundelegung einer Verkettung von Glucoseeinheiten über die erste und vierte Hydroxylgruppe entweder Glucosylchlorid (1-Chlorglucose) oder 4-Chlorglucose gebildet werden.



K. Fredenhagen und S. Cadenbach²⁾ haben beobachtet, daß sich Cellulose sehr rasch in wasserfreier Flußsäure löst. Auf Grund vergleichender Messungen der molekularen Siedepunkterhöhungen sowie der molekularen Leitfähigkeiten konnten sie feststellen, daß hierbei die Cellulose unter Aufspaltung der Sauerstoffbrücke und Anlagerung von Fluorwasserstoff in Glucosylfluorid (1-Fluoroglucose) umgewandelt wird, und zwar quantitativ, wenn Wasser vollständig ausgeschlossen bleibt. Die Halogenose geht dann entweder direkt unter Fluorwasserstoffabspaltung in Polyglucosane über oder sie wird — bei Zusatz von Wasser — zunächst zur freien Glucose hydrolysiert, die dann durch den Fluorwasserstoff ebenfalls zu Polyglucosanen anhydriert wird.

Bei der großen Ähnlichkeit, welche die von B. Helferich und S. Böttger³⁾ durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose erhaltenen Abbauprodukte mit den nach unserer Methode gewonnenen aufweisen, liegt der Gedanke nahe, einen analogen Mechanismus für die Wirkung des Chlorwasserstoffs anzunehmen. Demnach sollte in unserem Falle Glucosylchlorid (1-Chlorglucose) als primäres Abbauprodukt gebildet werden.

Der Nachweis des Glucosylfluorids konnte Fredenhagen und Cadenbach mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden gelingen, weil das Abbauprodukt in flüssigem Fluorwasserstoff löslich ist. Da diese Voraussetzung in unserem Falle nicht gegeben ist, mußten chemische Methoden zur Beweisführung herangezogen werden.

Die analytische Erfassung des Chlorgehaltes des Abbauproduktes könnte als Nachweis für die Bildung des Glucosylchlorids dienen. Wie die folgende Übersicht erkennen läßt, steigt in der Tat der Chlorgehalt in dem Maße, in dem bei der Umsetzung Wasser ausgeschlossen wird.

Für alle Versuche wurde die früher erwähnte Stahlapparatur benutzt; sämtliche Apparateile sowie Reaktionsteilnehmer wurden aufs sorgfältigste getrocknet. Innerhalb von 30 min wurde der Druck von 0 auf 42 at gesteigert und 14 h bei 20° innegehalten. Das Reaktionsprodukt wurde, nachdem der Druck abgelassen war, stets die gleiche Zeit im Vakuum und Hochvakuum belassen, um den adsorbierten Chlorwasserstoff inöglichst weitgehend und gleichartig zu entfernen. Die nicht unerhebliche Streuung der Werte ist darauf zurückzu-

führen, daß geringfügige Unterschiede in der Packung der Linters beim Aufpressen des Gases verschiedene Grade der Erwärmung verursachen können. Diese Temperaturdifferenzen bedingen eine mehr oder minder große Löslichkeit.

% Wasser- gehalt der Linters	% Cl	Lös- lich- keit	Aussehen	% Wasser- gehalt der Linters	% Cl	Lös- lich- keit	Aussehen
30	6,1	91,0	dunkelgrau	5	12,3	100,0	hellgrau
30	5,1	72,0	verkohlt	5	13,7	100,0	hellgrau
20	4,6	81,6	dunkelgrau	0	11,8	100,0	lilagrau
20	4,1	37,2	verkohlt	0	11,8	100,0	lilagrau
10	11,0	85,7	dunkelgrau	0	14,5	100,0	hellgrau
10	11,4	86,0	dunkelgrau	0	16,6	100,0	hellgrau

Der Chlorgehalt des Glucosylchlorids beträgt 17,8%, kommt also den zuletzt angegebenen Werten recht nahe. Weitere eingehende Versuche haben aber zu dem Ergebnis geführt, daß ein erheblicher Teil des gefundenen Chlors aus dem adsorbierten Chlorwasserstoff stammt, der sich auch durch Auswaschen z. B. mit einer Benzol-Alkohol-Mischung nicht vollständig entfernen läßt, ohne daß gleichzeitig auch ein Teil des fester gebundenen Chlors angegriffen wird. Ein als Korrektur einzusetzender Mittelwert der adsorbierten Chlorwasserstoffmenge ließ sich wegen der starken Streuung der Werte nicht gewinnen. Trotzdem bleibt die Tatsache bemerkenswert, daß mit fallendem Wassergehalt der Chlorgehalt steigt.

Von technischem Interesse ist die Beobachtung, daß der Aufschluß um so glatter erfolgt, je trockener das Material ist, und daß mit steigendem Wassergehalt die Tendenz zur Verkohlung zunimmt.

Von dem Versuch, das gebildete Glucosylchlorid als solches zu isolieren, wurde abgesehen, da das analoge Glucosylfluorid von B. Helferich, K. Bäumlein und F. Wiegand⁴⁾ als recht empfindlich beschrieben wird, Chlorderivate der Zucker aber ganz allgemein unbeständiger sind als die entsprechenden Fluorverbindungen.

Der Nachweis des Glucosylchlorids wurde deshalb durch Reaktionen geführt, die für Halogenosen charakteristisch sind.

E. Fischer und K. Heß⁵⁾ haben gezeigt, daß sich aus der α -Acetobromglucose bei der Umsetzung mit Silbercarbonat in feuchtem Aceton die Tetracetylglucose mit freier reduzierender Endgruppe bildet. Aus dem Glucosylchlorid sollte unter gleichen Bedingungen die freie, reduzierende Glucose hervorgehen. Dies ist nun, wie die folgenden Versuche erkennen lassen, der Fall:

Auf je 4 g scharf getrocknete Linters wurde innerhalb von 20 min trockener Chlorwasserstoff bis zum Druck von 43 at aufgepreßt (Versuchsdauer 16 h, Temperatur 20°). Nach dem Abblasen des Chlorwasserstoffs wurde 15 min bei 30° evakuiert, dann das Abbauprodukt rasch in 60 cm³ feuchtem Aceton aufgenommen und mit überschüssigem Silbercarbonat geschüttelt. Nach der Neutralisation wurde von den Silbersalzen abgetrennt und zur Trockne eingedampft. Die starke Hygroskopizität des Rückstandes beeinträchtigte die Genauigkeit der Bertrand-Bestimmungen:

g Substanz	mg Cu	mg Glucose	% Glucose
0,0962	93,0	48,7	50,6
0,0956	111,7	59,35	62,0
0,0619	72,0	37,1	59,7
0,0641	73,2	37,7	57,8

Setzt man Cellulose unter sonst ganz gleichen Bedingungen, jedoch ohne nachträgliche Behandlung mit Aceton und Silbercarbonat, der Einwirkung des Chlorwasserstoffs aus, so erhält

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 130 [1934].

²⁾ Ebenda 46, 113 [1933]. ³⁾ LIEBIGS Ann. 476, 150 [1929].

⁴⁾ LIEBIGS Ann. 447, 27 [1926].

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 914 [1912].

man bedeutend niedrigere, zwischen 10 und 28% liegende Reduktionswerte. Es ist bekannt, daß Halogenosen bei der direkten *Bertrand*-Bestimmung niedrigere Reduktionswerte liefern als die ihnen entsprechenden reduzierenden Zucker.

W. Königs und *E. Knorr*⁶⁾ haben gefunden, daß sich aus den Halogenosen bei Einwirkung von Alkohol in Gegenwart von Silbercarbonat glatt die entsprechenden Glucoside bilden. Die Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis des Glucosylchlorids führte zu dem erwarteten Ergebnis:

Unter Verwendung sorgfältigst getrockneter Materialien und Apparaturen wurden Linters in Ansätzen von je 5 g 14 h mit Chlorwasserstoff bei 43 at behandelt. Nach dem Abblasen des Gases wurde 1 h bei 15 mm und 2 h bei 0,1 mm ausgepumpt. Nach dem Öffnen wurde an einer Probe sogleich der Chlorwasserstoffgehalt durch Titration ermittelt. Die Hauptmenge wurde mit Methanol und Silbercarbonat behandelt. Der überwiegende Teil löste sich glatt im Alkohol, die Neutralisation erfolgte rasch. Nach Abtrennung der Silbersalze wurde so oft mit Wasser abgedampft, bis der Methoxylgehalt nicht mehr fiel, was nach 3 bis 4 Wiederholungen der Fall war.

Versuch	% HCl	Red.-Wert n. <i>Bertrand</i>	$[\alpha]_D$ in Methanol	% OCH ₃	% Methyl- glucosid
1.	14,14	1,93	+ 42°	9,13	56
2.	20,1	0,74	+ 50°	8,0	55
3.	17,6	0,0	+ 51°	8,7	54
4.	18,2	0,0	+ 65°	7,4	46

Methylglucosid enthält 16,0% OCH₃. Die Werte stimmen mit den bei der Behandlung mit Aceton und Silbercarbonat erhaltenen gut überein.

Wenn bei dieser Umsetzung ebenso wie bei der vorangehenden nur ein Gehalt von 50–60% an Glucosylchlorid nachgewiesen werden konnte, so ist dies wahrscheinlich nicht darauf zurückzuführen, daß anwesende Spuren von Wasser zu einer teilweisen Hydrolyse geführt haben. Hierzu würden zwar schon sehr geringe Mengen ausreichen, z. B. bei 5 g Linters 0,27 g. Die Ergebnisse von Versuchen, bei denen kleine definierte Mengen von Wasser zugesetzt wurden, machen dies aber nicht wahrscheinlich. Wir nehmen vielmehr mit *Fredenhagen* und *Cadenbach* an, daß ein Teil der Halogenose direkt unter Halogenwasserstoffabspaltung in Polyglucosane übergegangen ist, und dieser Anteil ist bei dem leichter zersetzlichen Glucosylchlorid größer als beim Glucosylfluorid.

Zur Gegenprobe und zum Nachweis, daß bei Gegenwart ausreichender Mengen von Wasser das gebildete Glucosylchlorid sogleich zu Glucose hydrolysiert wird, wurde genau die gleiche Umsetzung mit Methylalkohol und Silbercarbonat vorgenommen, jedoch wurden den Linters vor dem Aufschluß definierte Mengen Wasser zugesetzt. Wie die folgenden Versuche zeigen, wird dann keine Spur von Methylglucosid gebildet, dafür aber reduzierender Zucker in reichlicher Menge:

Versuch	% zugesetztes Wasser	% HCl	Red.-Wert n. <i>Bertrand</i>	% OCH ₃
1.	16,0	8,0	20,0	0
2.	14,5	10,0	12,5	0
3.	15,5	7,3	39,9	0
4.	12,0	11,9	12,6	0

Schon bei der Aufarbeitung ergab sich ein ganz anderes Bild als bei den unter Ausschluß von Wasser durchgeführten Versuchen. Die dunkle und verschmierte Substanz löste sich nicht in Methanol und reagierte auch nicht mit Silbercarbonat. Erst nach Zusatz von Wasser ging sie in Lösung und erst dann erfolgte Kohlensäureentwicklung. Der Chlorwasserstoffgehalt war bedeutend niedriger und lag in der Höhe der gewöhnlich adsorbierten Mengen. Der Reduktionswert war hoch, Methylglucosid ließ sich auch nicht in Spuren nachweisen; sein völliges Fehlen zeigt, daß es nicht etwa durch Einwirkung des

sauren Methanols auf ein primär gebildetes Anhydrid entstanden sein kann.

Die bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhaltenen Aufschlüsse konnten leicht durch Auswaschen mit einer Benzol-Alkohol-Mischung halogenfrei erhalten werden. Diese Möglichkeit beweist, daß eine Bildung von 4-Chlorglucose neben dem Glucosylchlorid (1-Chlorglucose) nicht in Frage kommen kann, denn in ihr sollte nach allen Erfahrungen an Halogenzuckern das Chlor sehr fest gebunden sein.

Die Bildung einer Halogenose als Zwischenprodukt konnte auch bei dem Abbau der Trimethylcellulose nachgewiesen werden. In diesem Falle gelang es auch, in die speziellen bei der Reaktion sich abspielenden stereochemischen Vorgänge einen Einblick zu gewinnen. Denn bei der Umsetzung des Abbauproduktes mit Methanol und Silbercarbonat konnte das kristallisierte 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid in guter Ausbeute gewonnen werden. Da die Glucoside der β -Reihe im allgemeinen aus den Halogenosen der α -Reihe gebildet werden, läßt dieser Befund mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß primär beim Abbau der Trimethylcellulose die 2,3,6-Trimethyl- α -chlorglucose gebildet wird. Die gleiche Konfiguration dürfte auch das beim Abbau der freien Cellulose gebildete Glucosylchlorid haben, wenn auch in diesem Falle die Bildung des β -Methylglucosids nicht nachgewiesen werden konnte.

Auf je 6 g Trimethylcellulose mit einem Gehalt von 42,2% Methoxyl wurde innerhalb von 15 min ein Druck von 43 at aufgepreßt. Hierbei stieg die Innentemperatur, obgleich mit Kältemischung gekühlt wurde, auf 85 bis 95°. Nach 15 h wurde der Druck langsam abgelassen und der Rest des Chlorwasserstoffs im Hochvakuum bei 30° entfernt. Der schwarze Sirup wurde sofort mit einer Aufschlammung von Silbercarbonat in Methanol behandelt, die Umsetzung war rasch beendet. Nach Abtrennung der Silbersalze wurde die Lösung zweimal kurz mit Tierkohle aufgekocht. Beim Einengen hinterblieb ein goldgelber Sirup. Zwei derartige Ansätze von zusammen 13,1 g ergaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion	Temp.	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloro- form	n_D^{20}	Menge in g	
I	100–104°	–21°	—	5,1	kristallisiert sofort
II	104–118°	–15°	1,4570	1,38	kristallisiert n. Impfen
III	118–140°	–7,4°	1,4610	1,37	kristallisiert nicht
IV	150–180°	+36,0°	1,4750	2,0	dunkler, zäher Sirup
V	Rückstand	—	—	3,25	schwarz, verkohlt

Die Kristalle wurden durch ihre Eigenschaften und Überführung in die 2,3,6-Trimethylglucose als 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid identifiziert. Da auch in der Fraktion III noch Anteile dieser Verbindung enthalten waren, ergibt sich, daß über 50% der destillierten Menge aus 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid bestanden und also mindestens die gleiche Menge an 2,3,6-Trimethyl- α -glucose vorher gebildet sein mußte.

Das 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid wurde auch erhalten, als wir in Anlehnung an eine von *K. Freudenberg* und *E. Braun*⁷⁾ benutzte Methode in ätherischer Lösung arbeiteten.

Zusammenfassung.

Der Abbau der Cellulose durch Chlorwasserstoff unter Druck verläuft also derart, daß zunächst unter Aufspaltung der Sauerstoffbrücke α -Glucosylchlorid (1-Chlorglucose) gebildet wird. Dieses geht dann unter Chlorwasserstoffabspaltung in ein Glucoseanhydrid und weiter in Polyglucosane über, oder es wird — bei Gegenwart von Wasser — Glucose gebildet, die dann ihrerseits anhydriert und polymerisiert wird. [A. 6.]

⁶⁾ Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 30, 103 [1900].

⁷⁾ LIEBIGS ANN. 460, 289 [1928].