

489. Karl Freudenberg, Ernst Bruch und Helene Rau: Cellobiosan und Cellulose (12. Mitteil. über Lignin und Cellulose)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. November 1929.)

Seit Cross und Bevan²⁾ beobachtet haben, daß Acetyl-cellulose in gefrierendem Eisessig abnorm hohe Depressionen verursacht, ist diese Erscheinung insbesondere von K. Hess³⁾ eingehend untersucht worden. Die Depression (bezogen auf die Konzentration) steigt mit der Verdünnung und macht schließlich bei einem Betrage halt, der, nach den Raoult'schen Gesetzen ausgewertet, das Molekulargewicht eines Triacetyl-glucose-anhydrids (Molgew. = 288) ergibt. Die hierauf gegründete Hypothese, nach der die Cellulose ein Glucose-anhydrid (Glucosan) sein sollte, wurde unhaltbar und auch von K. Hess in Frage gestellt, als die Eigenschaften des einzigen, sterisch möglichen 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrids bekannt wurden⁴⁾, das von der Trimethyl-cellulose, mit der es hätte übereinstimmen müssen, völlig verschieden ist. Inzwischen war von K. Hess und H. Friese⁵⁾ bei der schonenden Acetolyse der Cellulose in guter Ausbeute ein zunächst amorphes Acetat gefunden worden, das durch Umlösen teilweise in mikroskopischen, strahligen Büscheln erhalten werden konnte und in Eisessig Molekulargewichts-Werte lieferte, die auf ein Biosan-acetat (Molgew. = 576) zutrafen. In der Folgezeit rückte dieses Biosan, ein Cellobiose-anhydrid, in den Vordergrund der Betrachtung⁶⁾, und zwar mit Recht, denn das interessante Acetat ist nebst der Cellobiose das einzige krystallisierte, zusammengesetzte Abbauprodukt der Cellulose;

Nachdem jedoch die Glucosan-Hypothese, die sich vor allem auf die Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig stützte, durch das Experiment widerlegt war⁷⁾, mußte auch die Beweiskraft der entsprechenden Messungen am Biosan-acetat in Zweifel gezogen werden — ganz abgesehen von den vielen Einwänden, die seit langem von uns abgeleitet waren aus präparativen Ergebnissen an der Cellulose selbst, von K. H. Meyer und H. Mark aus vorwiegend röntgenographischen Feststellungen, sowie von H. Standinger aus seinen Modellversuchen.

Aber wenn auch zwingende Gründe gegen das niedere Molekulargewicht der Cellulose und des Biosans angeführt werden konnten, so blieb doch die

¹⁾ 11. Mitteil. (Lignin): B. **62**, 1814 [1929]; letzte Mitteil. über Cellulose: B. **62**, 383, sowie 1554, Ann. [1929]; vergl. Naturwiss. **17**, November 1929.

²⁾ Cellulose, London [1918], S. 48.

³⁾ K. Hess, W. Weltzien, E. Messmer, A. **435**, 1 [1924]; K. Hess und G. Schultze, A. **448**, 99 [1926], **455**, 81 [1927]; K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 433 [1928].

⁴⁾ Reindarstellung: K. Freudenberg und E. Braun, A. **460**, 303 [1928]; vergl. F. Micheel und K. Hess, B. **60**, 1898 [1927]; K. Hess und F. Micheel, A. **466**, 100 [1928].

⁵⁾ A. **450**, 50 [1926]; ähnliche Produkte sind beschrieben von K. Hess, B. **54**, 2867 [1921]; M. Bergmann und E. Knehe, A. **445**, 1 [1925].

⁶⁾ K. Hess und C. Trogus, B. **61**, 1982 [1928]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1103 [1928].

⁷⁾ Wir verweisen auf die früheren Ausführungen, Freudenberg und Braun, l. c., und betonen erneut, daß außer dem von uns rein dargestellten Anhydrid der 2.3.6-Trimethyl-glucose aus zwingenden sterischen Gründen kein zweites möglich ist.

Tabelle I.

	Eisessig (wahrer Schmp. 16,5°)				Lösung von Biosan-acetat (0.180-proz.)				Extrapolation auf 16.5
	11°	13°	15.5°		11°	13°	15.5°		
Badtemperatur									
Dauer des Anstiegs (Min. im Mittel)	3	5.2	19 ¹		8.2	18.1	48		∞
Ablesung.	3.206—3.2095	3.2040—3.265	3.2095—3.2120		3.1760—3.1805	3.1800—3.1825	3.1910—3.1930		
(4—6-mal)	Mittel 3.2081	Mittel 3.2051	Mittel 3.2102		Mittel 3.1785	Mittel 3.1814	Mittel 3.1920		
Streuung	+ 0.0014	+ 0.0018	+ 0.0018		+ 0.0020	+ 0.0011	+ 0.0010		—
Depression	— 0.0019	— 0.0011	— 0.0007		— 0.0025	— 0.0014	— 0.0010		(0.013—0.016°)
Scheinbares Molekulargewicht	—	—	—		0.0296°	0.0237°	0.0182°		(417—512)

Depression der Acetate in Eisessig und der Methyläther in Wasser eine Erscheinung, die mit unserer Auffassung in Einklang gebracht werden mußte, wenn diese nicht scheitern sollte.

Die Richtigkeit der Messungen von K. Hess haben wir nicht bezweifelt, zumal sie an einem ähnlichen Biosan-Präparat von M. Bergmann und E. Knehe (l. c.) wiederholt waren, und wir können, um dies vor auszuschicken, die interessante Erscheinung auch unsererseits bestätigen.

Wir waren uns zwar von vornherein bewußt, daß zur Bestimmung des Molekulargewichts der Cellulose oder des Biosans das kryoskopische Verfahren ungeeignet ist, und daß es sich zunächst darum handeln mußte, die Versuche von Hess zu wiederholen, in der Hoffnung, hierbei eine Erklärung zu finden. Wir sind Hrn. Hess zu lebhaftem Dank verpflichtet, daß er uns, als wir ihm unsere Absicht mitteilten, eine seiner Apparaturen lieh und uns seine neuesten Vorschriften zur Herstellung des Biosan-acetats und schließlich eigene Präparate zur Verfügung stellte. Nur auf diese Weise waren wir, falls andere Ergebnisse angetroffen wurden, gesichert gegen den Einwand, wir hätten unter anderen Bedingungen gearbeitet.

Die Apparatur wurde in einem konstant auf einer Temperatur von 18° gehaltenen Raum aufgestellt. Der Magnet des Rührers wurde mit Wasser der gleichen Temperatur gekühlt und das Thermometer durch ein Fernrohr abgelesen; der Eisessig war nach den Angaben von K. Hess gereinigt. Im übrigen wurden seine Vorschriften befolgt.

Wenn der Eisessig eingefüllt und über Nacht bei Unterdruck gestanden hat, wird er teilweise zur Krystallisation gebracht und dann etwa 0.8—1° über den Schmelzpunkt erwärmt, wobei dafür gesorgt wird, daß einige Krystallflitter erhalten bleiben. Jetzt wird in das Kühlbad eingesetzt und gewartet, bis das Thermometer 0.05—0.1° über dem Schmelzpunkt steht. Nun wird der Rührer in Tätigkeit gesetzt. Das Thermometer sinkt und steigt alsdann wieder. Bei einiger Übung gelingt es, mit Regelmäßigkeit eine Unter-

kühlung von $0.08-0.1^{\circ}$ unter den Schmelzpunkt zu erzielen. Wenn die Unterkühlung weniger als 0.05° oder mehr als 0.17° beträgt, kann man keinen Schmelzpunkt von der erforderlichen Konstanz erhalten. Solche Versuche wurden verworfen. Vom Zeitpunkt des Anstiegs an wird minütlich die Temperatur notiert. Die Temperatur steigt höher, wenn die Unterkühlung groß gemacht wird. Die Ursache ist bei starker Unterkühlung: rasche Krystall-Bildung, viele kleine Krystalle, große Oberfläche und gute Wärme-Nachlieferung; bei schwacher Unterkühlung: langsame Krystall-Bildung, wenige große Krystalle, kleine Oberfläche, schlechte Wärme-Nachlieferung. Hier wird schon gezeigt, daß die langsame Krystallisation des Eisessigs eine Veränderlichkeit des Schmelzpunktes herbeiführt, d. h. eine Abhängigkeit von der zur Zeit der Ablesung vorhandenen Krystallmenge. Es ist zu folgern, daß alle Effekte, die die Krystallisations-Geschwindigkeit des Eisessigs weiter beeinflussen, die beobachtete Schmelztemperatur mit verändern. Dies gilt nicht nur für den Grad der Unterkühlung, sondern auch für die Temperatur des Kühlbades.

Die Ergebnisse am Eisessig allein sind in den 3 ersten Vertikalspalten der Tabelle I mitgeteilt. Selbst bei Einhaltung obiger Bedingungen zeigt der scheinbare Gefrierpunkt⁸⁾ des Eisessigs eine kleine, doch meßbare Abhängigkeit von der Temperatur des Kühlbades (bei 13° um 0.005° , bei 11° um 0.002° tiefer als bei 15.5°).

Tabelle II.

Triacetyl-laeovoglucosan in Eisessig (0.109-proz.).		
Badtemperatur 14.5° ; Streuung geringer als oben.		
	Eisessig	Lösung
Dauer des Anstiegs	7.5	9.2
Depression (Mittel von 4 Messungen) 0.0145°		
Mol.-Gew. ber. 288, gef. 278.		

Die stärkere Wärme-Abgabe des Eisessigs bei tiefer Bad-Temperatur wird aufgehoben durch die viel größere, durch keine Störung gehemmte Geschwindigkeit des Anstiegs und die reichlichere Krystallisation. Diese verschiedenen Faktoren — Wärme-Abgabe einerseits, Geschwindigkeit, Krystallmenge und wohl auch Krystallgröße andererseits — dürften in einem sehr komplizierten Gleichgewicht stehen, das keineswegs zu einem linearen Verlauf der Endwerte der bei den betreffenden Temperaturen erreichten scheinbaren Schmelzpunkte zu führen braucht⁹⁾. Vielleicht ist die verhältnismäßig große Depression bei 13° , die uns außerhalb der Fehlergrenzen zu liegen scheint, ein Anzeichen hierfür.

In den 3 folgenden Vertikal-Spalten sind die Messungen angegeben, die nach Einwurf (im Vakuum) von Biosan-acetat angestellt wurden. Die Lösung war 0.180-proz. Das Acetat war ein 2-mal mit Methylalkohol ausgekochtes Produkt, so wie es K. Hess und H. Friese bei ihren Bestimmungen verwendet haben. Die oben angegebenen Arbeits-Bedingungen

⁸⁾ W. Nernst, Theoret. Chemie, 8. Aufl., 1926, S. 302.

⁹⁾ Weitere Komplikationen, die eine quantitative Behandlung dieser verschiedenen Einflüsse unmöglich machen, sind: Außer der Größe der Krystalle ihr Anhaften an der Gefäßwand oder ihre freie Beweglichkeit in der Lösung; Adsorption an Wand und Krystall-Oberfläche; Wärme-Erzeugung durch die Rührbewegung; Wärme-Kapazität der Apparatur; Wärme-Zufluß aus dem Raum durch das Thermometer und die Gefäße. Sie werden auch durch Verwendung von Dewar-Gefäßen (R. Pummerer, B. 62, 2628 [1929]) nicht aufgehoben und kommen besonders bei Annäherung der Bad-Temperatur an den scheinbaren Schmelzpunkt in verstärktem Maße zur Geltung.

wurden streng eingehalten. Nach Zugabe der Substanz blieb die Lösung stets über Nacht stehen, ehe die erste Messung vorgenommen wurde.

Der Vergleich der Messungen ergibt, daß die Dauer des Anstiegs bei der Lösung rund 3-mal so groß ist wie beim Lösungsmittel allein. Bei Verwendung einer molekulardispers löslichen Substanz, des Triacetyl-laevoglucosans (Molgew. = 288), sind dagegen die Zeiten für Eisessig und Lösung innerhalb der Fehlergrenze dieselben (Tabelle II). Daß die Messung einer solchen niedermolekularen Substanz trotz größter Verdünnung zuverlässig ist, geht aus dem richtig gefundenen Molekulargewicht hervor.

Die Messungen der Lösung ergeben, daß die Depression mit sinkender Bad-Temperatur steigt¹⁰⁾. Trägt man die Depressionen gegen die Geschwindigkeiten des Anstiegs auf, also gegen die reziproken Werte der Zeiten des Anstiegs, so lassen sie sich auf einer logarithmischen Kurve vereinigen, die eine Extrapolation auf eine sehr große Anstiegszeit erlaubt, wie sie bei dem Schmelzpunkt des Eisessigs (16.5°) zu erwarten wäre. Die Depression würde hierbei auf 0.013° herabsinken. Trägt man die Depression gegen die Bad-Temperatur auf, so würde sie bei 16.5° 0.016° betragen. In diesen Zahlen ist die Eigendepression des Biosan-acetats enthalten. Bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3000–4000 würde sie 0.002° betragen. Hierzu kommt ein unvermeidlicher Gehalt an Methylalkohol oder Wasser. Wenn als Beimengung in der Substanz 1% des ersteren oder 0.5% des letzteren angenommen wird, so wird hierdurch gleichfalls eine Depression von 0.002° verursacht. Die restliche Depression von 0.009–0.012° ist daraus zu erklären, daß die verschiedene Krystallisations-Geschwindigkeit, also die längere Einwirkung des Kühlbades, eine vermehrte Abscheidung von reinem Lösungsmittel zur Folge hat und damit eine stärkere Anreicherung der im Eisessig enthaltenen Verunreinigungen. Dies führt im Falle der Biosan-acetat-Lösungen zu einer zu starken Depression.

Die Tatsache, daß die Depression einen Gang zeigt, genügt allein schon, sie für die Zwecke der Molekulargewichts-Bestimmung unbrauchbar zu machen.

An Lösungen von Kautschuk in Menthol hat H. Staudinger¹²⁾ gleichfalls Verzögerungen beobachtet und für die Depression verantwortlich gemacht. R. Pummerer¹³⁾, der dieser Verzögerung weniger Bedeutung beimißt, hat gefunden, daß aus solchen Kautschuk-Lösungen kein reines Lösungsmittel auskrystallisiert, und daß die Krystalle ein anderes Aussehen haben als im reinen Lösungsmittel. Wir haben etwas Ähnliches beobachtet. Aus reinem Eisessig scheidet sich die feste Phase in großen Flittern ab, die größtenteils an der Gefäßwand anhaften. Der Rührer kann sie nicht abstreifen, weil zwischen ihm und der Wand ein Spielraum gelassen ist, durch den das Schiffchen niederfallen kann. Bei der Krystallisation aus der Lösung scheidet sich die feste Phase anders ab. Sie bildet ein feinkrystallines, sandig aussehendes Pulver, das sich fast nicht an der Wand ansetzt und den Boden des Gefäßes bedeckt.

¹⁰⁾ Die Anregung, bei verschiedenen Temperaturen zu messen, gab Hr. Werner Kuhn, als wir die beobachtete Verzögerung mit ihm diskutierten.

¹¹⁾ Vergleiche die Bemerkung am Schlusse.

¹²⁾ H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy u. R. Signer, B. **61**, 2575 [1928]; vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 1946 [1928].

¹³⁾ R. Pummerer, A. Andriessen, W. Gündel, B. **62**, 2628 [1929].

Es läßt sich nicht entscheiden, welche der unter sich zusammenhängenden Erscheinungen am meisten für die Depression verantwortlich zu machen ist. Als Kriterium für die Brauchbarkeit einer Bestimmung ist die Kontrolle der Anstiegszeiten nötig, die im Lösungsmittel und der Lösung übereinstimmen müssen¹⁴⁾. Wegen des großen Einflusses der Temperatur ist darauf zu achten, daß gleichmäßig unterkühlt und die Bad-Temperatur genau konstant gehalten wird. Nach alledem kann es nicht überraschen, daß unsere Werte verschieden sind von den von K. Hess gefundenen. Im ganzen zeigen sie geringere „Molekulargewichte“ an, als einem Hexaacetyl-biosan zukommen würde, und sind gelegentlich sogar bedeutend unter den Wert eines Triacetyl-glucosans (Molgew. = 288) gesunken.

Es wäre erstaunlich, wenn Depressionen, die durch komplexe Vorgänge der geschilderten Art verursacht sind, der Substanzmenge proportional verliefen. Der Quotient Konzentration/Depression muß mit der Konzentration anwachsen, um asymptotisch einem Endwert zuzustreben, wenn bei höherer Konzentration die Solvation zurückgedrängt wird. Dieser erst rasche, dann verlangsamte Verlauf läßt sich tatsächlich beobachten, und zwar an der von K. Hess und H. Friese selbst mitgeteilten Versuchsreihe¹⁵⁾ die hierdurch verständlich wird.

Alle diese Feststellungen — die Versuche der Tabellen I und II sind nur ein Ausschnitt aus unseren sehr zahlreichen Messungen — widerlegen nicht nur das niedere Molekulargewicht des „Biosans“, sondern sie sind im Gegenteil überhaupt nur verständlich, wenn ein sehr hohes Molekulargewicht angenommen wird. Was hier unter Molekulargewicht zu verstehen ist, wird weiter unten erläutert.

Wir haben mit Absicht dieser Betrachtung eine Versuchsreihe zugrunde gelegt, bei der ein Biosan-Präparat verwendet wurde, das genau nach der Vorschrift von K. Hess und H. Friese dargestellt war. Es wurde ebenso wie früher¹⁶⁾ mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht. Der Acetylgehalt dieses Präparates — von einem anderen haben wir nicht gesprochen — liegt, wie K. Hess inzwischen gleichfalls festgestellt hat¹⁷⁾, bis zu 1% höher als es für ein Biosan-acetat zulässig ist. Wir haben daraus auf eine Kette von durchschnittlich 10–16 Glucose-Resten geschlossen und diese Zahl durch die Kupfer-Zahl gestützt, der wir im Gegensatz zu K. Hess die größte Bedeutung beimessen. Das durchschnittliche Molekulargewicht dürfte 3000–4000 sein, das wirkliche Molekulargewicht der einzelnen Anteile jedoch von etwa 1000 bis zu höchsten Werten schwanken. Die Anteile von größter Kettenlänge verursachen vor allem die Störungen bei der Molekulargewichts-Bestimmung. Cellobiose, Glucose oder eine Anhydro-glucose können wir in diesen Produkten nicht mehr nachweisen; sie werden, wie K. Hess selbst angibt¹⁸⁾, bei der Vorbehandlung entfernt. Es entspricht durchaus unseren früher geäußerten Vorstellungen¹⁹⁾, daß es durch Umlösen aus Chloroform-

¹⁴⁾ In diesem Sinne sind die analogen Messungen an den Acetaten der Stärke und des Inulins im höchsten Maße revisionsbedürftig. Wir haben sie in Angriff genommen.

¹⁵⁾ A. 450, 53 [1926]; dort muß in der ersten Zahlenreihe statt 0.07 stehen: 0.007.

¹⁶⁾ B. 62, 383, sowie 1554, Anm. [1929].

¹⁷⁾ B. 62, 927 [1929].

¹⁸⁾ B. 62, 926 [1929]. Die von K. Hess gefundene Cellochitose, eine reduzierende Anhydro-glucose, kann außer Glucose aus eingebauten Glucose-Molekülen, z. B. den mittleren der Tri-, Tetrasaccharide usw. entstehen.

¹⁹⁾ B. 62, 385 [1929].

Methylalkohol gelingt, Anteile von geringerer Kettenlänge von solchen mit erheblicher Gliederzahl abzutrennen. Die letzteren müssen eine Länge von der Größenordnung von 30 Glucosen und aufwärts haben, denn ihr Acetylgehalt stimmt innerhalb der Meßfehler mit $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)_3]_x$ überein²⁰⁾. Unterhalb 30 Kettengliedern sollte man den Mehrgehalt an Acetyl eben noch wahrnehmen können. Solche Produkte krystallisieren (Ausbeute etwa 30% des amorphen Biosans) und nähern sich damit bereits der Cellulose. Wie zu erwarten, konnten wir an ihnen (z. B. dem Originalpräparat von Hess) ebenfalls Verzögerungen bei der Bestimmung in Eisessig feststellen. Sie betragen jedoch nur etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache gegenüber dem reinen Lösungsmittel. Dies ist verständlich, weil diese Präparate einheitlicher sind, also auch keine extrem langen Ketten-Moleküle enthalten. Dafür ist aber die Depression viel geringer und das scheinbare Molekulargewicht bedeutend höher (800–900 für 0.11-proz. Lösung; Depr. 0.0046–0.0051⁰; berechnet für Biosan-acetat 576). In dem Maße also, wie die Verzögerung zurücktritt, vermindert sich die Depression und nähert sich das gefundene Molekulargewicht dem realen Werte, den wir jedoch auch hier noch über 8000 schätzen (Durchschnittswert). Das angewendete Verfahren ist, wie schon erwähnt, zur Bestimmung des wirklichen Molekulargewichts ungeeignet.

Die Ketten im Biosan dürften also noch erheblich länger sein, als wir früher angenommen haben. Erst von einer recht großen durchschnittlichen Gliederzahl an bis hinauf zur Cellulose vermögen sich die einzelnen, verschieden langen Ketten-Moleküle in krystallinischer Ordnung zusammenzufügen. Das Röntgen-Bild kann, aber braucht nicht, verschieden zu sein bei den Acetaten des Biosans und der Cellulose. Die ersteren treten aus der Lösung zum Krystall zusammen, während bei der Cellulose die Acetate aus den vorgebildeten Krystalliten der Faser entstehen. K. Hess hat die interessante Beobachtung gemacht, daß Acetyl-cellulose in Eisessig eine mit der Zeit ansteigende und dann wieder abfallende Depression verursacht. Sie braucht lange zur Solvation; wenn diese vollzogen ist, wird die höchste Depression wahrgenommen, die wieder nachläßt, wenn jetzt in der Lösung eine Ordnung der Moleküle, verbunden mit dem Rückgang der Solvation, einsetzt; die Acetyl-cellulose „reift“ oder „altert“. Die Moleküle des Biosan-acetats werden diesen Effekt schwächer oder nicht zeigen, denn als Bruchstücke der extrem großen Ketten-Moleküle von Acetyl-cellulose entwickeln sie untereinander in der Lösung geringere Gitterkräfte.

Wir danken der Zellstoff-Fabrik Waldhof für die Unterstützung unserer Arbeit.

²⁰⁾ Diese krystallinischen Produkte konnten wir erst untersuchen, nachdem wir die neuesten, unveröffentlichten Vorschriften von Hrn. Hess erhalten hatten. Bei unserer damaligen Veröffentlichung (B. 62, 385 [1929]) waren diese Präparate unzugänglich.