

RÉSUMÉ.

1) Il se confirme, comme l'ont déjà reconnu *Evans* et *Smith*, que l'ordre de la réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium est voisin de 2.

2) Il se confirme également, comme l'a montré *Smith*, que les sels neutres n'ont qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction.

3) Entre 0° et 30°, la réaction s'accélère conformément à la formule d'*Arrhénius*.

4) L'énergie d'activation est égale à 22600 cal.-gr.

5) La vitesse de la réaction est environ 10^3 fois plus grande que la théorie ne le fait prévoir.

6) Le mécanisme de la réaction n'est pas simplement bimoléculaire.

Laboratoires de la Société pour l'industrie chimique à Bâle,
Usine de Monthey.

IX. Beiträge zur Kenntnis substituierter nativer Cellulose sowie regenerierter Cellulose

von R. Haller und A. Heckendorn.

(14. X. 41.)

Schon vor längerer Zeit haben in der Technik Fasern eine gewisse Verwendung gefunden, welche durch chemische Modifikation in ihren färberischen Eigenschaften gegen die verschiedenen Farbstoffgruppen weitgehend verändert worden sind. Durch Substitution der Hydroxylgruppen im Sinne von Veresterung und Verätherung konnte tatsächlich die Aufnahme von Farbstoffen weitgehend beeinflusst werden, ohne dass bisher die Ursache dieser Erscheinung offenbar geworden wäre.

Es würde zu weit führen, alle Fasern von dem geschilderten Verhalten in den Kreis der vorliegenden Untersuchungen zu ziehen, da dasselbe bei allen derartigen Gespinsten färberisch mehr oder weniger übereinstimmt. Wir wollen uns darauf beschränken, zwei von uns dargestellte Produkte in der gekennzeichneten Richtung zu untersuchen, und zwar in erster Linie den auf eine Anregung von *G. Engi* hin mit Cyanurchlorid dargestellten Ester¹⁾, die Cyanurcellulose, und dann im Gegensatz dazu einen Äther, den Allyläther der Cellulose.

¹⁾ Die Cyanurcellulose wird hier als Ester bezeichnet, obwohl sie das Derivat eines cyclischen Imino-äthers ist. Ihr Verhalten bei den vorliegenden Untersuchungen hat ergeben, dass sie sich wie ein Ester verhält. Vgl. S. 92 E.

Die Methoden, welche zu diesen Produkten geführt haben, sollen untenstehend beschrieben werden. Für die vorliegenden Untersuchungen beschränken wir uns auf die Derivate aus nativer Cellulose, möchten aber betonen, dass sich naturgemäss auch regenerierte Cellulose zur Herstellung dieser Cellulosederivate eignet.

Herstellung eines Cellulosederivates aus nativer Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur mit Cyanurchlorid. (D.R.P. 554781.)

Man imprägniert Baumwolle oder eine andere pflanzliche Faser in 5—10-proz. alkoholischer Kalilauge während wenigstens 1 Stunde unter Bewegung, sei es der Faser oder der Lauge. Nachher wird die überschüssige Flüssigkeit durch Abpressen oder Schleudern entfernt und die alkoholfuchte Faser in eine 3—4-proz. Lösung von Cyanurchlorid in Xylol bei einer Temperatur von 25—40° C eingebracht. Es ist auch hier wiederum — zwecks Erzielung einer gleichmässigen Einwirkung — für gute Bewegung zu sorgen. Nach Beendigung der Umsetzung, d. h. nach etwa 1 Stunde, wird die Ware abgepresst, in warmem Wasser gründlich gespült, geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Die Faser unterscheidet sich äusserlich nicht vom Ausgangsmaterial, dagegen weist sie eine Gewichtszunahme von 5—10 % auf und wird von substantiven und sehr vielen Küpenfarbstoffen nicht mehr gefärbt.

Wird zum Beispiel ein baumwollenes Gewebe mit Effektfäden aus dem so erhältlichen Garn mit Direkt- oder Küpenfarbstoffen, z. B. Chlorantlichtgrün BLL oder Cibanonbraun GRO gefärbt, so bleiben die Effektfäden weiss. Hat man vor der Behandlung mit Cyanurchlorid die Effektfäden gefärbt, z. B. mit Cibanonblau RSN oder mit Direktcharlach SE, und färbt dann das fertige Gewebe mit Direktgelb T, so erhält man blaue oder rote Effekte auf gelbem Grund.

Herstellung von Allylcellulose. (D.R.P. 569020.)

Man imprägniert Baumwollfaser in 15-proz. alkoholischer Kalilauge unter guter Bewegung und entfernt die überschüssige Lauge durch Schleudern. Das so vorbereitete alkoholfuchte Material wird in einer Lösung von 20—30 Teilen Allylbromid in 270 Teilen Xylol auf dem siedenden Wasserbad während 2 Stunden erwärmt, hierauf in warmem Wasser und in Seifenlösung gründlich gespült und getrocknet. Die erhaltene Faser weist eine Gewichtszunahme von ca. 25 % auf, unterscheidet sich im übrigen aber äusserlich nicht vom Ausgangsmaterial.

Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man an Stelle von Allylbromid Allylchlorid verwendet und dann unter Weglassung des

Verdünnungsmittels die Behandlung während einigen Stunden unter Druck in geschlossenem Rohr bei 55—65° vornimmt.

Ebenso gelingt es, das Alkylierungsmittel in dampfförmigem Zustand in der Hitze auf mit 15-proz. wässriger Natronlauge mercerisierte native Cellulosefaser einwirken zu lassen.

Für die Erklärung der sogenannten Immunität der modifizierten Cellulose war es nun von Wert, festzustellen, welchen Umfang die Umwandlung der nativen Cellulose durch die Einwirkung der oben geschilderten Reagentien angenommen, ob dieselbe nur gewisse Schichten ergriffen hat oder ob die Substitution sich über die ganze Fasermasse erstreckt.

Aufschlussgebend wird vor allem das Verhalten dieser Fasern gegenüber Quellungsmitteln sein, dann ferner dasjenige gegen Jod-Reagentien und schliesslich gegen Jod und Schwefelsäure.

Untersuchen wir zunächst die Cyanurcellulose in ihrem Verhalten gegen Äthylendiamin-Kupfer(II)-hydroxyd, so zeigt die mikroskopische Verfolgung des Quellungsvorganges, dass der Angriff nicht unmittelbar nach Zutritt des Reagens erfolgt, sondern erst nach einiger Zeit. Man beobachtet eine kräftige Quellung, die aber nur sporadisch das Bild einer für die native Baumwollfaser so charakteristischen Kugelquellung zeigt. Man erkennt, dass die äusseren Schichten der Fasern weitgehend modifiziert sind und dass die zurückbleibenden Lamellen von nicht unbeträchtlicher Masse die äusseren Partien der Faser darstellen und der veresterten Schicht angehören. Der Kern, aus Cellulose bestehend, wird langsam gelöst. Auch in alkalischer Azoblaulösung¹⁾ erfolgt der Angriff nur nach längerer Einwirkungsdauer, woraus man schon schliessen kann, dass Cyanurcellulose auch Küpenfärbungen zu reservieren vermag.

In Kaliumtrijodid färbt sich die Cyanurcellulose gelbbraun; lässt man Schwefelsäure von 50° Bé. zufließen, so vergeht geraume Zeit, bis da und dort die Bildung blauer Emergenzen festzustellen ist (Fig. 1), und erst nach und nach zerfällt die ganze Faser unter Zurücklassung von Bruchstücken der veresterten Schicht.

Vergleichen wir — im Gegensatz zur Cyanurcellulose als Cellulose-ester — das entsprechende Verhalten eines Cellulose-äthers, der Allylcellulose. Behandelt man die Faser mit Äthylendiamin-Kupfer(II)-hydroxyd, so wird die Faser wohl die bekannten, auf Spannungen bei der Quellung beruhenden Bewegungen ausführen, zu perlschnurartigen Quellungsbildern kommt es indessen auch nach längerer Einwirkung nicht. Gegen alkalisches Azoblau bleibt die Faser lange Zeit ungefärbt. Mit Jod, dann Schwefelsäure bilden sich erst nach langer Zeit grüne, hierauf blaue Flecken; auf den Rissenden erkennt man

¹⁾ Vgl. Helv. 15, 1337 (1932).

deutlich, dass die Umwandlung in den Äther die gesamte Fasermasse erfasst hat.

Wir erkennen also zwischen diesen beiden Cellulosederivaten den einen prinzipiellen Unterschied, dass im einen Fall die Umwandlung der Fasersubstanz in den Ester sich lediglich auf die äusseren Faserschichten beschränkt, während sie sich im anderen Fall, der Verätherung, auf die ganze Faser erstreckt. Die Ursache dieser verschiedenen Lage der Substitutionsprodukte in der nativen Faser, einerseits die lediglich oberflächliche Umwandlung in den Ester, andererseits die sich auf die ganze Fasermasse erstreckende Substitution durch Verätherung, muss möglicherweise auf die verschiedene Behandlung der Cellulose während der Substituierung zurückgeführt werden. Im Falle der Veresterung erfolgt die vorausgehende Überführung der Faser in Alkalicellulose im alkoholischen Medium. Das Lösungsmittel für das Veresterungsmittel ist Xylol, eine Substanz, in welcher der Ester selber weder quellbar noch naturgemäss löslich ist. Was die Verätherung anbelangt, beispielsweise in unserem Falle mit Allylbromid, so ist bekannt, dass Xylol, das gleichfalls als Verdünnungsmittel für das Verätherungsmittel dient, für Cellulose-äther mindestens als Quellungsmittel, oft sogar als Lösungsmittel fungiert. In unserem Falle bewirkt es Quellung und bedingt dadurch eine Reaktion, welche die ganze Fasermasse erfasst. Man kann sich davon überzeugen, wenn man ein Lösungsmittel anwendet, welches dem entstehenden Äther gegenüber nicht als Quellungsmittel wirkt, indem man das Allylbromid beispielsweise in Benzinmedium auf die Alkalicellulose einwirken lässt. Im letzten Falle wird man in Schwefelsäure von 50° Bé. deutlich eine äussere widerstandsfähige Schicht und einen rasch der Auflösung anheimfallenden Kern differenzieren können (vgl. Figg. 2 u. 3). Man kann daher ganz allgemein die Ursache der einerseits äusserlichen Substitution und andererseits die der restlosen Substitution nativer Faserwandungen darin erblicken, dass im einen Fall eine Quellung während des Substitutionsvorganges ausbleibt, im anderen Fall eine solche statthat. Es ist also nicht so, dass einerseits Ester sich nur in Form einer äusseren Lamelle bilden, und die Ätherifizierung andererseits, im Gegensatz dazu, die ganze Fasermasse erfasst, denn wir kennen ja im Passivgarn, einem Essigsäure-ester nativer Cellulose, eine Faser, welche völlig acetyliert ist, und wir haben weiter gesehen, dass es gelingt, auch Äther bei Anwendung geeigneter Reaktionsmedien nur äusserlich entstehen zu lassen.

Was nun das färberische Verhalten der gekennzeichneten beiden Repräsentanten derartiger Faserkategorien anbelangt, so wissen wir, dass „grosso modo“ die substantiven Baumwollfarbstoffe keine oder nur sehr geringe Affinität zu diesen behandelten Fasern haben, dass aber die basischen Farbstoffe zum Teil sehr kräftig anfärben. Für

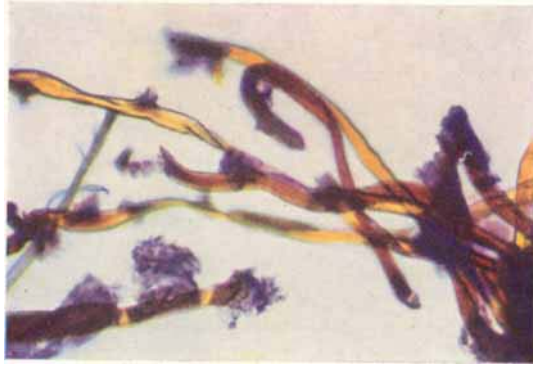


Fig. 1.



Fig. 2.
Allylcellulose in Xylol-Medium,
 H_2SO_4 50° Bé.

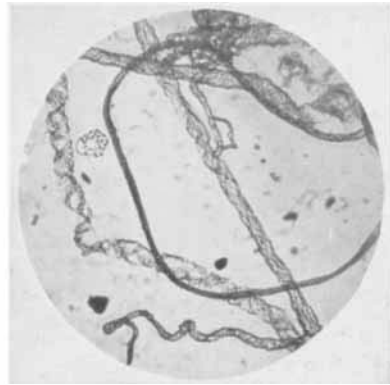


Fig. 3.
Allylcellulose in Benzin-Medium,
 H_2SO_4 50° Bé.

den letzten Fall könnte man besonders hinsichtlich der Cyanurcellulose die freien negativen Gruppen für das Zustandekommen der Färbung verantwortlich machen. Im Falle der Allylcellulose aber kann diese Erklärung nicht befriedigen.

Es ist ja zur Genüge bekannt, dass die Immunität sowohl der Ester als auch der Äther der Cellulose auch innerhalb der Gruppe der substantiven Farbstoffe nur eine relative ist. Wir wissen, dass nur für gewisse Farbstoffe das refraktäre Verhalten absolut ist; die Fasern bleiben im Färbegrad rein weiss. Für andere Repräsentanten wird sich eine mehr oder weniger kräftige Anfärbung feststellen lassen. Aber auch bei sehr guten Reserven kommt es vielfach auf die Konzentration des Färbegrades an; viele Farbstoffe geben gute Resultate bei 3-proz. Färbungen, andere wiederum können nur bis 1 % gefärbt werden. Bemerkenswert ist, dass die beste Reservierung in Farbstofflösungen erzielt wird, welche mit Elektrolyten, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, versetzt sind.

Wir kennen nun aber eine gewisse Klasse von Farbstoffen, welche in ihren Lösungen zwei hinsichtlich ihrer Dispersität prominente Phasen enthalten. Zu diesen Farbstoffen gehören vor allem das Diaminblau 3R¹⁾, das Kongorubin²⁾, das Primulin³⁾, während beispielsweise der Farbstoff Erika in der Reihe der substantiven Farbstoffe, seinem ganzen Verhalten nach, in Lösung eine sehr hohe Dispersität in seiner wässrigen Lösung besitzen muss.

Wenn man nun aber versucht, eine Reservewirkung in den Färbegraden dieser Farbstoffe zu erzielen, so wird man keinen Erfolg haben. Es wird in allen Fällen eine mehr oder weniger kräftige Anfärbung erfolgen, und diejenige von Diaminblau 3R zeigt uns deutlich, dass die Anfärbung in dem Farbton erfolgt, welcher der Phase höchster Dispersität entspricht; im Falle des genannten Farbstoffes färbt sich die substituierte Faser rot, in derselben Farbe, in der sich Wolle färbt.

Wir wissen nun aus früheren Untersuchungen⁴⁾, dass es gelingt, durch Bariumsulfat die Phasen verschiedener Dispersitäten durch selektive Adsorption zu trennen, und wir haben seinerzeit festgestellt, dass der höchste Zerteilungsgrad des Bariumsulfates ausschliesslich die höchst disperse Phase des in Lösung befindlichen Farbstoffes, im Falle von Diaminblau 3R, mit roter Farbe adsorbiert. Wir haben es also mit ausgesprochenen Oberflächenwirkungen zu tun, da bei dem chemischen Charakter des Adsorbenten keinerlei chemische Affinität angenommen werden kann. Wir wissen weiter aus früheren Untersuchungen, dass die substantive Baumwollfärbung ausgespro-

¹⁾ *Melliand's Textilber.* **1941**, 81.

²⁾ *Koll. Z.* **27**, 188 (1921); *Koll. Z.* **94**, 199 (1941).

³⁾ *Färber-Zt.* **1914**, 301.

⁴⁾ Vgl. *Koll. Z.* **29**, 95 (1921); *Melliand's Textilber.* **1941**, 81.

chen adsorptiven Charakter besitzt und können auf Grund des Verhaltens der oben gekennzeichneten Farbstoffe den Analogieschluss wagen, dass zweifellos das refraktäre Verhalten vieler substantiver Farbstoffe gegenüber den substituierten nativen Cellulosen auf Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Faser durch die chemische Substitution zurückzuführen ist.

*Rheiner*¹⁾ gibt auf Grund seiner Beobachtungen über das Färbvermögen acetylierter Baumwolle an, dass eine sich noch in gequollenem Zustande befindende acetylierte Faser deswegen noch Färbvermögen besitzt, weil die Micellarinterstitien in diesem Zustand noch so gross sind, dass aus den polydispersen Lösungen substantiver Farbstoffe gewisse Anteile ins Faserinnere dringen können. Nach dem Trocknen der Faser sollen sich die Intermicellarräume endgültig zusammenziehen und schliessen, so dass dann eine Färbung nicht mehr erfolgen kann. Die Faser ist vom aktiven in den passiven Zustand übergegangen. Diese Auffassung ist zweifellos zutreffend für eine Intussuszeptionsfärbung; diese Art spielt aber gerade bei den substantiven Färbungen eine untergeordnete Rolle; der Färbeeffekt selbst wird vorzugsweise von der intensiven Appositionsfärbung bestritten, auf welche nun allerdings die Micellarinterstitien keinerlei Einfluss mehr ausüben können.

Im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen ergaben sich nun weitere Befunde, welche es bis zu einem gewissen Grade von Sicherheit erlauben, zwischen veresterter bzw. durch Verseifung regenerierter und nativer Cellulose zu unterscheiden. Bei dieser Gelegenheit soll auch der Begriff regenerierte Cellulose schärfer erfasst werden. Unter diese Bezeichnung fallen heute eine Menge der verschiedensten Produkte, unter anderen neben den aus substituierten, nativen Cellulosen durch Verseifung entstehenden Körpern auch die auf Cellulosebasis hergestellten Kunstseiden, Viskosekunstseide, Kupferkunstseide und verseifte Acetatkunstseide. Kocht man beispielsweise Cyanurellulose mit *Fehling'scher* Lösung, so wird man auch mit dem Mikroskop auf der regenerierten Cellulose keinerlei Abscheidungen von Kupfer(I)-oxyd beobachten können. Acetatkunstseide unter denselben Bedingungen lässt schon makroskopisch an der intensiven Braunrot-Färbung sehr erhebliche Mengen von Kupfer(I)-oxyd erkennen. Dieselben Feststellungen wird man bei Viskosekunstseide und Kupferkunstseide machen, welche unter Desorganisation der Cellulose und Überführung in lösliche Produkte durch Fällung erhalten werden. Es ist bekannt, dass beim Reifeprozess der Natroncellulosen einerseits, dann auch bei der Lösung der Cellulose in Tetrammin-kupfer(II)-hydroxyd immer mehr oder weniger Celluloseabbauprodukte gebildet werden, die dann in das Gespinnst über-

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1933, 121.

gehen. Man hat also weitaus mehr Berechtigung, die Verseifungsprodukte der nativen Cellulose als regenerierte Cellulose zu bezeichnen, als die stark mit Abbauprodukten verunreinigten Fällungsprodukte aus Cellulosexanthogenat-Lösungen und aus solchen von Cellulose in Tetrammin-kupfer(II)-hydroxyd, ganz abgesehen von den Verseifungsprodukten der Acetatkunstseide. Es wäre daher zweckmässiger, mit regenerierter Cellulose nur die Verseifungsprodukte der aus der nativen Cellulose — unter Erhaltung der Faserstruktur — entstandenen Ester bzw. Äther zu bezeichnen, da dieselben der nativen Cellulose, besonders strukturell, viel näher stehen als die erwähnten Kunstseiden. Nun fehlt aber bis zur Stunde eine zuverlässige Differenzierungsmöglichkeit für native Cellulose einerseits und regenerierte Cellulose andererseits. Die bekannten Cellulosereaktionen mit Zinkchlorid-Jod, mit Jod und Schwefelsäure zeigen keinerlei Unterschiede. Einzig das Färbevermögen in substantiven Farbstoffen ist bei den regenerierten Cellulosen im Vergleich zum Ausgangsmaterial etwas gesteigert; dasselbe Verhalten beobachten wir aber bekanntlich auch bei der mercerisierten Cellulose.

Nun hat sich aber ergeben, dass man im Gold(III)-chlorid, dann in der Schwefelsäure von 50° Bé., Reagentien an Hand hat, welche eine Differenzierung von nativer Cellulose und regenerierter Cellulose ermöglichen. Bekanntlich fällt native Cellulose bei Behandlung mit Schwefelsäure von 50° Bé. nach längerer oder kürzerer Zeit der völligen Desorganisierung anheim, welcher bald der vollständige Abbau folgt. In 1-proz. Gold(III)-chloridlösung eingelegt, nimmt native Cellulose nur geringe Mengen dieser Substanz auf, so dass eine Nachbehandlung der damit imprägnierten und auf Filterpapier abgepressten Faser in einer Lösung von Phenylhydrazin-hydrochlorid nur eine hell-silbergraue Färbung zur Folge hat.

Eine veresterte, native Cellulose, beispielsweise die oben gekennzeichnete Cyanurcellulose, nimmt aus Goldchlorid (1-proz. Lösung) erhebliche Mengen der Substanz auf und ergibt in Phenylhydrazin-hydrochloridlösung eine dunkelgraue bis schwarze Färbung. In Schwefelsäure obengenannter Konzentration unterliegt der aus Cellulose bestehende Kern rasch der Desorganisation und es hinterbleibt die viel widerstandsfähigere veresterte, äussere Schicht der jeweiligen Faser.

Diese Verhältnisse zeigen sich sowohl bei der Baumwollfaser als auch beispielsweise bei der Ramiefaser.

Untersucht man nun aber mit heisser normaler Natronlauge verseifte, auf Basis von nativem Material hergestellte Cellulose-ester, so wird man überraschenderweise finden, dass vor allem die Affinität zu Gold(III)-chlorid nahezu erhalten bleibt. Die verseifte Faser färbt sich dunkelgrau, dann hat auch die vordem aus dem Ester bestehende

äussere Membran noch eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung der konz. Schwefelsäure erhalten. Es soll betont werden, dass die Intensität der Färbung abhängig ist von der Mächtigkeit der veresterten Schicht.

Die Verseifung hat also den „status quo ante“ nicht wieder hergestellt, wie logischerweise hätte erwartet werden können. Da es sich bei der Aufnahme von Gold(III)-chlorid, das übrigens auch zu Acetatkunstseide eine hohe Affinität zeigt, wahrscheinlich um einen rein adsorptiven Vorgang handelt, so kann aus dem Verhalten der regenerierten Cellulose geschlossen werden, dass in der submikroskopischen Struktur, möglicherweise in den Oberflächenverhältnissen, Veränderungen in der regenerierten Schicht erhalten geblieben sind, die sicherlich im Ester selbst vorgebildet waren.

Ergänzend soll hervorgehoben werden, dass sich ausser der besonders erwähnten Cyanurcellulose auch andere Ester auf Basis von nativer Cellulose analog verhalten. Untersucht wurden in dieser Richtung unter anderem das bekannte Immungarn, erhalten durch Verestern von nativer Cellulose mit p-Toluolsulfochlorid, dann der Phtalsäure-ester der Cellulose und ein Ester der Phosphorsäure. Von Cellulose-äthern zeigte beispielsweise der Benzyläther nativer Cellulose Übereinstimmung im Verhalten mit der Allylcellulose.

Die erhaltenen Resultate können demgemäss wie folgt zusammengefasst werden:

1. Das refraktäre Verhalten veresteter und verätherter nativer Cellulosen gegenüber substantiven Baumwollfarbstoffen ist ein relatives und eine Funktion des Dispersitätsgrades des Farbstoffes in wässriger Lösung. Wir haben es also mit einer ausgesprochenen Oberflächenwirkung zu tun.
2. Auf Grund von eindeutigen Reaktionen muss man heute zwischen regenerierten Cellulosen unterscheiden, welche aus unter Erhaltung der Faserstruktur erzeugten Estern hergestellt sind, und solchen Produkten, welche durch völlige Desorganisation der nativen Cellulose durch nachträgliche Fällung entstehen.
3. Es wird auf das Verhalten von Gold(III)-chlorid einerseits und Schwefelsäure 50° Bé. andererseits gegenüber substituierter Cellulose bzw. deren Verseifungsprodukten aufmerksam gemacht, welches gestattet, native und regenerierte Cellulose zu differenzieren.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel.
