

(Bezüglich der gewichtsmässigen Gehaltsangabe vgl. Fig. 2)

Fig. 5.

Standardkurve der Glycerin-dichlorhydrin-Reaktion mit Vitamin A.
Ausführung siehe Figur 4.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

154. Action de la soude caustique sur la cellulose en atmosphère exempte d'oxygène

par A. Banderet et B. Rånby.

(17 VI 47)

I.

Introduction

On admet actuellement que la cellulose est constituée par des groupes anhydro- β -glucose liés en 1,4 par des ponts semicyclo-acétaliques. Par ailleurs on sait que, de ces chaînons glucose, un certain nombre peuvent être modifiés; en particulier le groupe alcool primaire en 6 peut être oxydé.

Mais dès 1939 *Staudinger*¹⁾ émettait l'hypothèse que certains des groupes β -glucosidiques qui assurent la liaison d'un groupe glucose au suivant, donc la solidité de la chaîne, peuvent être remplacés par un autre groupe résistant à la nitration en milieu anhydre, mais pas aux traitements alcalins.

Ce point de vue a été confirmé tout récemment par *G. V. Schultz* et *Husemann*²⁾, qui ont remarqué que la vitesse d'hydrolyse de la cellulose, très grande au début, diminue tellement au bout d'un certain temps qu'il faut, pour expliquer la courbe obtenue, faire intervenir deux constantes de vitesse très notablement différentes. Pour expliquer ce résultat, les auteurs reprennent l'idée de *Staudinger* et supposent que certains groupes relativement peu nombreux dans la chaîne sont bien plus faciles à hydrolyser que la majorité des liaisons β -glucosidiques normales.

Il résultait de tous ces travaux que ces liaisons exceptionnelles — encore plus ou moins hypothétiques — devraient être peu résistantes, alors que des liaisons β -glucosidiques le seraient beaucoup plus.

C'est cette hypothèse que nous nous sommes proposé de vérifier en examinant l'action particulièrement intéressante de la soude sur la cellulose, mais dans des conditions expérimentales aussi bien définies que possible.

II.

Appareillage

A. — La voie était toute tracée. L'oxygène dépolymérisant fâcheusement l'alcali-cellulose, il faut donc opérer en atmosphère inerte soigneusement contrôlée.

Dans une étude sur les degrés d'oxydation inférieurs de l'uranium, *Flatt* et ses collaborateurs³⁾ avaient montré l'influence pernicieuse de toute pièce de caoutchouc dans un appareillage destiné à travailler en absence d'oxygène : l'oxygène diffuse très notablement à travers le caoutchouc de sorte qu'il convient de travailler dans un appareillage entièrement en verre.

A cette occasion, ils avaient mis au point un réactif extrêmement commode et très sensible à l'oxygène, et c'est sur la base de ces travaux que nous avons monté notre appareil.

L'azote, provenant de la distillation de l'air liquide, contient donc une certaine quantité d'oxygène. Il traverse d'abord un tube de $1\frac{1}{2}$ cm. de diamètre porté à 435° et rempli de CuO — de la qualité utilisée pour les dosages du carbone et de l'hydrogène selon *Liebig* — réduit à cette température et dans le tube même, par l'hydrogène. La colonne active mesure 30 cm. de long et l'expérience montre que quand cette colonne a été oxydée sur 10 cm. environ, l'oxygène commence à passer notablement aux vitesses de 2—5 l/h. A ce moment, on remplace l'azote par l'hydrogène et réduit à nouveau toute la colonne.

Ce tube était en verre de Bohème; on ne pouvait donc songer à le souder sur le verre ordinaire. Aussi le bouchon de caoutchouc à sa sortie est-il protégé du contact de l'air par une couche de Hg ou de dithionite alcalin enfermée dans un manchon en verre qui coiffe tout le joint. A partir de ce point, l'appareil est tout d'une pièce.

¹⁾ *Staudinger und Sohn*, B. **72**, 1709 (1939).

²⁾ *Z. Naturf.* **1**, 268 (1946).

³⁾ *Flatt et Hess*, *Helv.* **21**, 525 (1938).

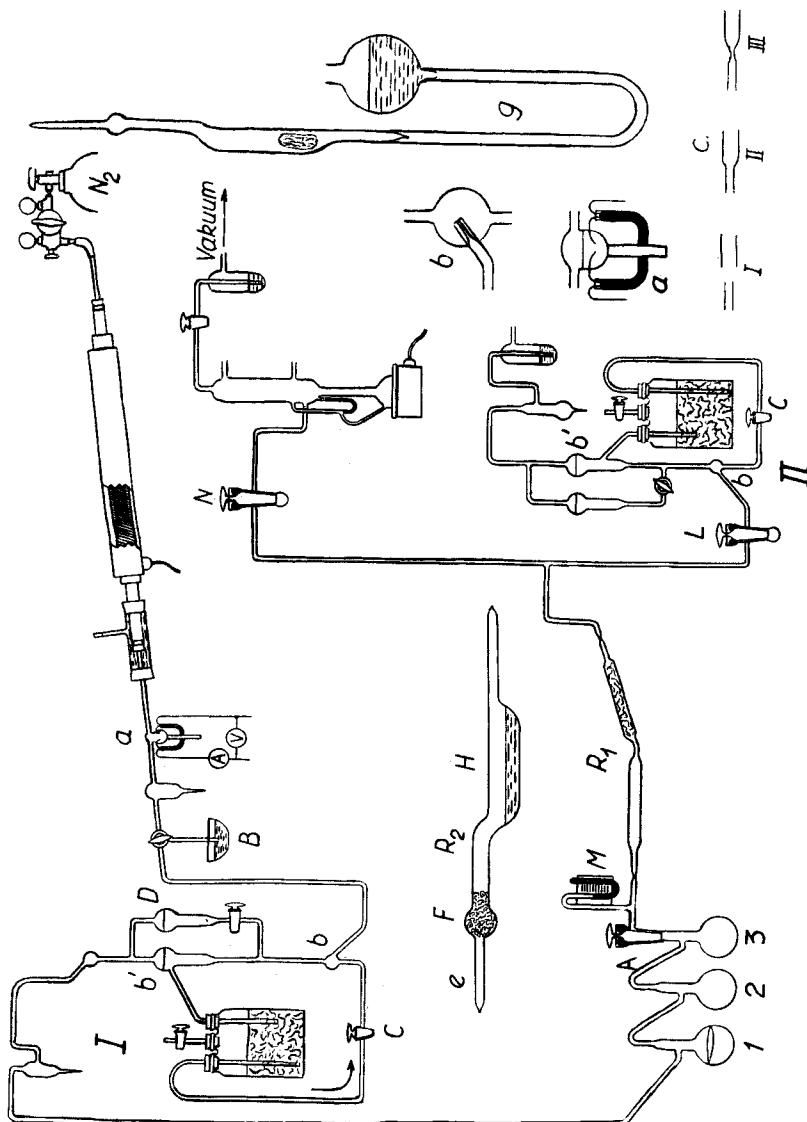


Fig. 1.

Au sortir du tube se place un microélectrolyseur contenant une solution alcaline (a)¹) qui permet de mêler au gaz des quantités connues d'oxygène — et d'hydrogène naturellement — évaluées selon *Faraday* grâce au microampèremètre A.

Le robinet à trois voies B permet de diriger les gaz sortis du tube directement dans l'atmosphère, en particulier l'H₂, au cours de la régénération du cuivre du four.

Le gaz passe alors dans le premier appareil de contrôle. C'est une petite modification de l'appareil de *Flatt*. L'appareil comprend un réservoir de 300 cm^3 à moitié rempli d'une

¹⁾ Voir le détail à droite de la fig. 1.

solution d'indigocarmine (6,6'-disulfo-indigo à 1/2%) en contact avec de la tournure de zinc. On constate que le pH se stabilise aux environs de 5 si l'on est parti d'une solution acide d'indigocarmine, et que celui-ci ne tarde pas à se réduire en leuco. A partir de ce point nous n'utilisons plus de robinets ordinaires, mais seulement des robinets à Hg.

Par l'ajutage b¹) on introduit le gaz divisé en bulles assez fines. Il monte dans le tube bb' et entraîne avec lui le liquide qui circule selon la flèche. La réduction en leuco est alors rapide. Quand elle est terminée et que le régime de circulation des gaz est stable on ferme le robinet C et le robinet à la base de la boule D. Celle-ci contient le leuco, et nous avons ainsi un témoin servant à constater de très faibles changements de nuance dans la portion de liquide comprise entre b et b', qui lave à présent le gaz sans être renouvelée.

Nous avons ensuite un flacon de garde pour le cas où du liquide coloré serait entraîné par la violence du courant gazeux.

1, 2, 3 représentent une série de ballons qui permet de distiller en atmosphère d'azote un solvant pour l'avoir bien exempt non pas de gaz mais d'oxygène dissous. Deux distillations successives doivent y arriver, et en chauffant le ballon 3 on charge l'azote de ces vapeurs qui iront se condenser dans le tube laboratoire R.

Au sortir de ce tube laboratoire, le gaz peut traverser un deuxième appareil de contrôle pareil aux précédents; on évite la diffusion de l'oxygène à contre-courant en séparant l'absorbeur principal de l'air par un piège rempli de pyrogallate de potassium.

On peut aussi faire communiquer le tube laboratoire R, avec une trompe à diffusion, elle-même protégée de l'infiltration de l'oxygène atmosphérique par un piège à pyrogallate tout pareil. Ainsi on sacrifie le vide préliminaire, mais ce défaut n'est pas trop grave comme nous allons le voir.

Une longue série d'essais a montré qu'une atmosphère contenant 10^{-6} parties d'oxygène pour 1 partie d'azote fait virer le leuco du jaune au vert sitôt que 30 litres ont passé. Pour une concentration de 5×10^{-7} , soit $5 \times 10^{-5}\%$, il faut faire circuler 130 l. Par ailleurs, si l'on ne mélange pas intentionnellement de l'oxygène au moyen du microélectrolyseur (a) au gaz sortant du four, on atteint le virage quand 460 l. ont passé. Une extrapolation, peut-être un peu hardie, donne 3×10^{-7} comme concentration de l'oxygène dans l'azote purifié sur Cu.

A titre de comparaison, rappelons qu'on peut détecter l'oxygène aux concentrations suivantes²⁾

P blanc	$10^{-5}\%$
Pyrogallate de Na	$10^{-3}\%$
Bactéries photogéniques	$10^{-8}\%$

Nous disposions ainsi de gaz dont le titre en oxygène ne pouvait dépasser une certaine limite grâce au contrôle continu que permettent les deux absorbeurs.

B. — Il restait à préparer une soude exempte d'oxygène, et à purger la cellulose de l'oxygène oclus ou adsorbé. Pour cela on place dans (fig. 1) le compartiment F du tube taré R₂ une quantité connue de cellulose, et dans l'autre compartiment H une quantité pesée de soude en pastilles. Le tube chargé dont le poids est ainsi connu, est soudé à sa place en R, dans l'appareil, et, avec un peu d'habitude, on réussit à former à l'endroit exact de la soudure un étranglement propre à être scellé sous vide par la suite. On purge alors tout l'appareil de l'air qu'il contient au moyen d'azote pur. On ferme le robinet A, puis soumet le tube laboratoire au vide de la trompe à Hg, mesuré, pour plus de sûreté, au delà des deux étranglements à souder. Cette trompe, à cause du flacon de garde dans le vide préliminaire, fonctionne dans des conditions déplorables, mais on réalise pourtant 1—2 millimètres de pression. Les pastilles de soude font fonction de desséchant et la cellulose dans ce vide sec subit d'importantes modifications morphologiques³⁾. Les canaux

¹⁾ Voir le détail à droite de la figure 1.

²⁾ K. P. Meyer, *Helv. phys. acta* **15**, 1 (1942).

³⁾ Ott, *Cellulose (High Polymers Serie V — Interscience Publishers, New York 1943)*, 252—285.

entre les fibres, peut-être même les canaux entre les fibrilles, sont considérablement aplatis, ce qui doit aider à l'expulsion de l'air qu'ils retiennent. On abandonne le contenu du tube laboratoire 24 heures dans ce vide sec, puis on refait circuler l'azote qui est évidemment très humide. La cellulose reprend sa structure normale et l'air expulsé hors de la cellulose est rejeté dans l'atmosphère. On refait cette opération encore deux fois, puis lave le tube avec 300 litres d'azote environ. L'humidité que charrie l'azote se condense sur la soude, et nous obtenons ainsi une lessive exempte d'oxygène.

Si nous voulons préparer une lessive plus diluée, ce processus est trop lent. Il faut distiller de l'eau du ballonnet 1 en 2, puis de 2 en 3 et de là sur la soude.

L'opération étant terminée, on évacue au moyen du vide préliminaire le tube laboratoire, scelle les deux étranglements et pèse. L'expérience montrant qu'on peut avoir, avant et après scellement, la tare du tube constante à 0,1 gr. près, on a donc, par différence, le poids de l'eau avec une précision bien suffisante, et, ainsi, la concentration de la soude.

C. — On fait couler la soude sur la cellulose en inclinant le tube qu'on agite vivement pour assurer une bonne imprégnation, et laisse réagir 24 heures.

Pour récupérer ensuite la cellulose sans qu'elle arrive, encore imbibée d'alcali, en contact avec l'air, on utilise l'appareil g (fig. 1)¹⁾.

On prépare de l'eau distillée exempte d'oxygène en la faisant bouillir 6 heures en courant d'azote, et en la laissant refroidir en courant d'azote également. On en remplit le tube de caoutchouc et la boule réservoir de g, et coiffe une des pointes au moyen du tube de caoutchouc en prenant soin qu'aucune bulle d'air ne reste emprisonnée là. On brise la pointe de verre sous le caoutchouc, l'eau se précipite dans le tube partiellement vidé et dilue la soude. On couple alors le caoutchouc à un gros réservoir d'eau distillée bouillie, place le tube en contre-bas, brise l'autre extrémité et vide le réservoir à travers le tube, monté ainsi en siphon. Quand l'eau de lavage n'est plus alcaline, on ouvre le tube et sèche la cellulose.

La méthode la plus sensible pour étudier l'altération subie par la cellulose est certainement l'étude de sa viscosité. La mise en solution peut se faire soit à l'aide de la liqueur de *Schweitzer*, soit après nitration. Les très récents travaux de Mme *Golova*²⁾ montrent que la cellulose dissoute dans le Cuoxam est extraordinairement sensible à l'oxygène. Par ailleurs nous nous sommes rendu compte qu'en nitrant dans des conditions rigoureusement identiques, on a des résultats reproductibles, de sorte que toutes les celluloses ont été examinées après nitration.

Pour comparer les deux produits ainsi obtenus, nous utilisons leur viscosité intrinsèque $[\eta]$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad \lim_{c \rightarrow 0} \{ \eta_{sp}/c \} = [\eta]. \quad (8)$$

Selon *Staudinger* on aurait

$$[\eta] = K_m \cdot DP.$$

Dans le domaine de poids moléculaire qui nous occupe, cette loi est bien certainement inexacte. Il n'en est pas moins certain que $[\eta]$ est une fonction croissante de DP et qu'une baisse de $[\eta]$ correspond à une dépolymérisation.

D. — Malgré tous nos soins, nous n'avons aucun renseignement sur le degré d'élimination de l'oxygène ainsi réalisé. On peut néanmoins se rendre compte de l'influence de l'oxygène restant (s'il en reste), en comparant une opération faite dans les conditions standard que nous venons de décrire avec une autre effectuée dans une atmosphère intentionnellement chargée de petites quantités d'oxygène.

C'est ainsi que nous avons mercerisé des linters américains dans notre azote réputé pur durant 24 heures, et, d'autre part, une autre prise en a été mercerisée 6 jours dans une atmosphère chargée au moyen du microélectrolyseur de 10^{-6} parties d'oxygène.

¹⁾ Voir le détail à droite de la figure 1.

²⁾ C. r. (Doklady) Acad. Sci. URSS, Nouv. série **29**, 582; C. A. **40**, 457 (1946).

Sur la fig. 2, B, on constate que le produit Mercerisé plus longtemps dans une atmosphère plus riche en O_2 (cercles blancs) a un $[\eta]$ légèrement supérieur à celui du produit traité en atmosphère dite pure (croix¹⁾). L'erreur est de l'ordre des erreurs expérimentales et par ailleurs il n'est pas impossible que la soude ait dissout un peu plus de β -cellulose au cours du mercerisage plus prolongé.

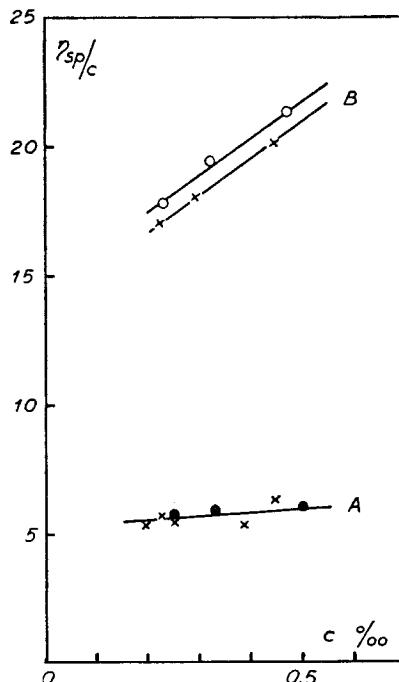


Fig. 2.

On peut, semble-t-il, dire que les faibles quantités d'oxygène qui restent peut-être malgré tout dans nos produits n'affectent guère l'alcali-cellulose.

III.

Résultats

A.—Au moyen de la technique décrite on a étudié assez longuement l'influence de quelques-uns des facteurs de ce traitement.

En mercerisant des linters américains bruts à la soude diluée, 6% p. ex. (bien au-dessous de la conc. limite de mercerisation) (fig. 3), on a une certaine dégradation, mesurée par la diminution de $[\eta]$ par rapport aux linters non traités nitrés dans les mêmes conditions (a), et une dégradation notablement plus importante (e) en utilisant une soude de 30—38% bien plus concentrée que les 18% représentant la concentration limite de mercerisage.

¹⁾ Toutes les concentrations c en gr. par 1000 gr. de solution.

Pour le calcul, il faut tenir compte du fait qu'au cours du mercerisage une partie de la cellulose passe en solution. On ne recueille que la fraction k qui représente le titre de la cellulose en α , k variant d'ailleurs avec la conc. de la soude employée. Soit c la conc. de nitrocellulose pesée. Elle correspond à la vraie valeur dans le cas des celluloses non traitées, mais à une valeur c/k de cellulose initiale dans le cas des celluloses mercerisées.

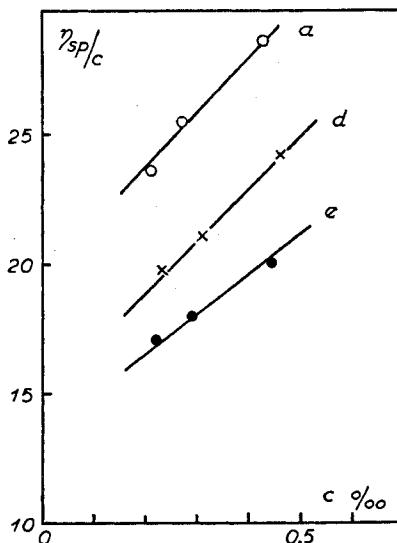


Fig. 3 (image 8).
Linters américains non blanchis.

Toutefois les portions dissoutes, étant de faible P. M., n'augmenteraient que faiblement la viscosité de la solution si elles étaient restées avec la portion insoluble et avaient été nitrées avec elle.

Un calcul d'erreur montre que l'effet de dépolymérisation éel doit être un peu plus fort que l'effet observé, mais cette différence est faible.

La nitration a été faite au mélange phosphonitrique selon *Davidson*¹).

Nous avons choisi une durée de mercerisation de 24 heures assez arbitrairement. Mais l'expérience prouve qu'une mercerisation de 10 jours (cellulose au sulfite blanchie) (Fig. 4A) (croix) ou de 20 jours (cellulose au sulfite non blanchie) (Fig. 4B) (croix) entraîne pratiquement la même dépolymérisation qu'une mercerisation de 24 heures (points).

Il semble donc que, en l'absence d'une quantité d'oxygène suffisante pour créer des dommages, la soude dépolymérise la cellulose à un certain taux, et ceci assez rapidement, après quoi la cellulose subit impunément le contact de la soude.

On observe une notable différence de dépolymérisation par des soudes plus ou moins concentrées.

¹⁾ J. Textile Inst. **29**, T. 195 (1938).

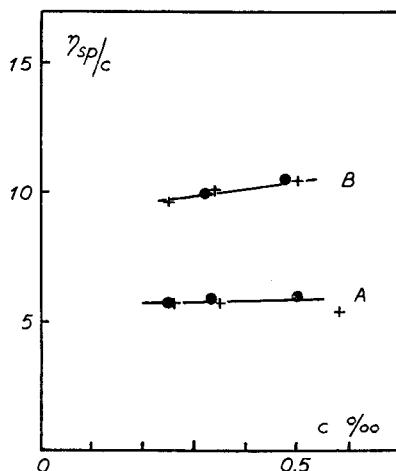


Fig. 4.
Cellulose au sulfite. (A) blanchie et (B) non blanchie.

Ces faits seraient conformes aux idées actuelles:

On sait que des cotons traités à la soude titrant moins de 18% gonflent sans doute, mais que l'étude du diagramme des rayons X semble prouver que le gonflement ne s'étend guère aux régions franchement cristallisées. Ces régions échappent à l'action de la soude, tout au moins partiellement, ce qui expliquerait la dégradation plus intense que provoque la soude concentrée qui, elle, mercerise et par conséquent atteint toutes les chaînes cellulosiques.

Il semble donc bien que les chaînes cellulosiques contiennent un certain nombre de groupes particulièrement peu résistants aux alcalis, la grande majorité des liaisons entre les restes de glucose étant, bien entendu, β -glucosidiques et, d'après ce qui vient d'être dit, au contraire très résistantes aux alcalis.

Ces conclusions seraient en accord avec les conclusions déjà publiées de *Staudinger* et de *G. V. Schultz*.

B. — Néanmoins l'action de la soude concentrée doit être considérée comme très brutale, et on peut se demander si une action plus modérée ne peut pas mettre ces «liaisons fragiles» hypothétiques en évidence.

L'étude, par la même technique de l'action de l'eau bouillante, permet d'arriver à certains résultats. Toutes les celluloses que nous avons étudiées, bouillies $\frac{1}{2}$ h. dans l'eau distillée, subissent une certaine dégradation, évaluée par la baisse de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des nitrates correspondants (Fig. 5, triangles noirs). Mais, chose curieuse, une cellulose ainsi débouillie, séchée puis rebouillie ne subit plus de dégradation (croix). Nous sommes arrivés à une limite nette, mais cette limite correspond à une dégradation inférieure à celle de la

soude diluée. Nous avons vérifié aussi que de la cellulose traitée à la soude diluée en atmosphère inerte n'est plus dégradée par l'eau bouillante.

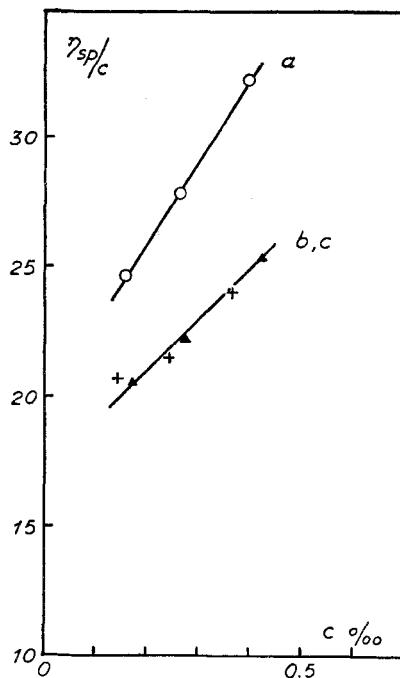


Fig. 5.
Linters américains non blanchis.

Nous avons étendu ces expériences à d'autres variétés de cellulose. L'étude d'une série de celluloses, au sulfite ou au sulfate, prélevées

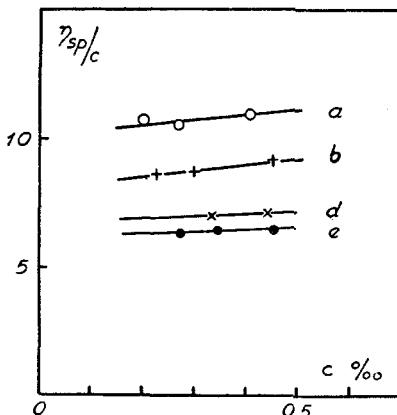


Fig. 6. Blanchie.

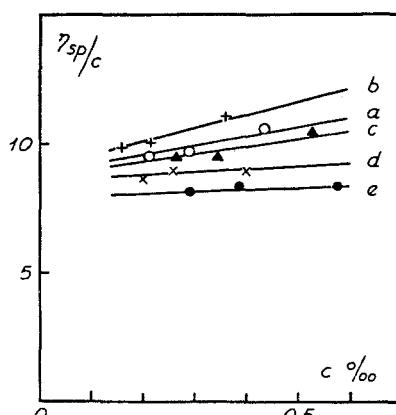


Fig. 7. Brute.
Cellulose au sulfate.

en cours de fabrication, a montré que la cellulose brute subit une dégradation alcaline relativement faible, mais que cette dégradation augmente, en même temps que le P.M. baisse au cours du blanchiment (Fig. 6, 7, 8 et 9).

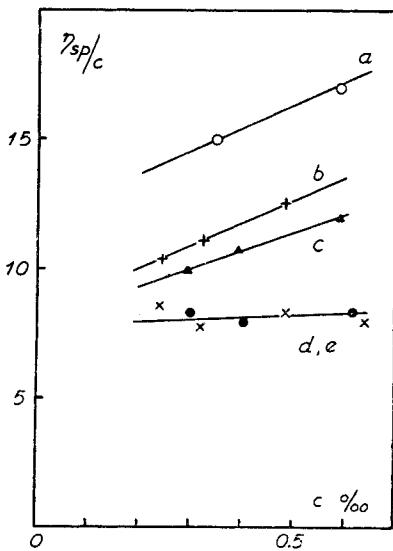
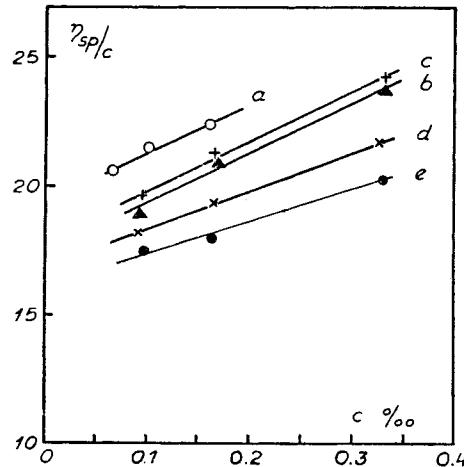


Fig. 8. Blanchie.



Cellulose au sulfite.

IV.

Nous ne méconnaissons pas que ces résultats sont peu commodes à interpréter, car la nitration apporte un élément d'incertitude regrettable. Elle est fort probablement accompagnée de brisures de chaînes importantes. Néanmoins il n'est peut-être pas trop hasardé de supposer que ces différents traitements diminuent la viscosité intrinsèque des nitrates correspondants parce qu'ils brisent des liaisons spécialement peu résistantes dans ces conditions, mais résistantes à la nitration seule. L'hypothèse de *Staudinger*, qui suppose qu'il s'agit là de groupes ester, n'est pas invraisemblable. On sait en effet que les esters aldoliques sont excessivement peu résistants à l'hydrolyse et on expliquerait bien ainsi l'augmentation du nombre de ces «*fehlerhafte Stellen*», comme dit *Staudinger*, dans les produits blanchis par des oxydants.

On peut se demander si le fait que l'eau donne une dégradation moindre que celle de la soude même diluée permet de conclure à l'existence de deux sortes différentes de liaisons fragiles. Il n'en est pas obligatoirement ainsi, et cela pour la même raison que celle qui explique la dégradation croissante avec la concentration de la soude. La soude, même diluée, gonfle davantage la cellulose que l'eau, même si elle ne gonfle pas les cristallites bien formés. On peut supposer qu'elle gonfle

des régions semi-cristallisées, dont l'architecture est trop serrée pour être gonflée par l'eau. Le nombre de chaînes cellulosiques exposées à l'hydrolyse est ainsi accru, et le nombre des coupures aussi.

CONCLUSION.

Il semble donc que ces quelques résultats confirment par une voie toute différente les conclusions de *Staudinger* et de *Schultz*, à savoir que les maillons glucose de la chaîne cellulosique sont en grande majorité liés par des liaisons β -glucosidiques mais aussi, de temps en temps, par un autre genre de liaison, peut-être un groupe ester.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Université d'Upsal avec le concours et l'appui des maisons *Uddeholms A. B.* et *Mo & Domsjö A. B.* Nous sommes heureux de saisir cette occasion pour remercier M. le Prof. *The Svedberg* pour l'accueil qu'il nous a réservé, ses précieux encouragements et tous les moyens de recherche qu'il a mis à notre disposition.

Institut de Chimie physique d'Upsal, Suède.

155. Zur Kenntnis von Nitrothiazolverbindungen I

von B. Prijs, J. Ostertag und H. Erlenmeyer.

(20. VI. 47.)

In der Literatur sind einige Nitroderivate des Thiazols beschrieben, welche die Nitrogruppe in 5- oder 4-Stellung des Thiazolkerns tragen und welche alle durch direkte Nitrierung erhalten wurden. In der folgenden Tabelle 1 sind diese bisher beschriebenen Nitrothiazol-derivate zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substituenten			Lit.	Smp.	Sdp.
2	4	5			
H	CH ₃	NO ₂	¹⁾	57,5°	
NH ₂	H	NO ₂	²⁾	203°	
NHCOCH ₃	H	NO ₂	²⁾	265°	
Cl (Br)	H	NO ₂	²⁾	61° (92°)	
NH ₂	CH ₃	NO ₂	²⁾	220°	
NHNO ₂	CH ₃	NO ₂	³⁾	185°, Zers.	
NHCOCH ₃	CH ₃	NO ₂	^{1) 2) 4)}	228°, Zers.	
CH ₃	CH ₃	NO ₂	^{1) 2)}		100°/1,5
OH	CH ₃	NO ₂	³⁾	159°	
NHCOCH ₃	NO ₂	CH ₃	¹⁾	249°	
CH ₃	NO ₂	CH ₃	¹⁾	56°,5	

¹⁾ F. Nagasawa, J. Pharmac. Soc. Japan **60**, 219 (1940); C. **1941**, II, 199.

²⁾ K. Ganapathi und A. Venkataraman, Proc. Ind. Acad. Sci. **22 A**, 343, 362 (1945).

³⁾ E. Ochiai und F. Nagasawa, J. Pharmac. Soc. Japan **59**, 43 (1939); C. **1941**, I, 1805.

⁴⁾ E. M. Gibbs und F. A. Robinson, Soc. **1945**, 925.