

358. L. Schmid: Methylierungsversuche bei Polysacchariden.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die große Bedeutung der Anwendung der Methylierungsmethode im Gebiet der Polysaccharide und Zucker zwecks Konstitutionsermittlung dieser polymeren Gebilde geht deutlich aus den so erfolgreichen Arbeiten von Denham, Irvine, Haworth, Heß, Karrer und Woodhouse hervor. Im Hinblick auf die relativ große Empfindlichkeit der Kohlenhydrate in stereochemischer Beziehung versuchte ich, mit möglichst schonenden Mitteln eine Methylierung auszuführen. Zu diesem Zwecke verwendete ich das Diazo-methan. Bei Cellulose, mit der ich die ersten Versuche ausführte, zeigte es sich, daß überhaupt keine Reaktion mit Diazo-methan eintritt. In der Folge kamen Lichenin, Inulin und die wasser-lösliche Stärke zur Verwendung. Die Ausgangsmaterialien waren im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Diazo-methan wurde in absolutem Äther gelöst zur Reaktion gebracht. Bei den ersten Versuchen, bei denen der Zutritt von Luft-Feuchtigkeit durch Quecksilber-Verschluß völlig ausgeschaltet war, zeigte sich eine Gasentwicklung, die bei Stärke und Inulin bald, bei Lichenin aber kaum merklich einsetzte; die Reaktion ließ bald nach. Bei Zugabe geringer Mengen Wassers begann neuerlich eine Stickstoff-Entwicklung, und innerhalb weniger Stunden waren die gelben Diazo-methan-Lösungen entfärbt. Das neuerliche Zugeben von Diazo-methan-Lösung wurde solange wiederholt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhörte, was nach 7-maliger Operation der Fall war.

Das aus Stärke auf diese Weise gewonnene Produkt ließ sich durch absol. Alkohol in zwei Fraktionen, eine alkohol-lösliche und eine alkohol-unlösliche zerlegen. Beide zeigten annähernd gleichen Methoxyl-Gehalt, die unlösliche Fraktion 21.51% und die lösliche Fraktion einen solchen von 22.24%. Die Methylierung ist also hiernach über die Monoäther-Stufe, für die sich 17.60% Methoxyl berechnen würde, hinausgegangen, ließ sich aber über jenen Wert hinaus nicht bringen. Die entstandenen Produkte reduzieren Fehlingsche Lösung nicht und geben mit Jodlösung eine dunkelrote Färbung. Das alkohol-lösliche Produkt ist leicht wasser-löslich, das alkohol-unlösliche schwerer.

Das aus Lichenin und Diazo-methan erhaltene Produkt ließ sich ebenfalls durch Behandlung mit absol. Alkohol in zwei Fraktionen zerlegen. Die alkohol-unlösliche Fraktion zeigte einen Methoxyl-Gehalt von 17.37%, was einem Monomethyl-lichenin entspricht, während der alkohol-lösliche Teil einen Methoxyl-Gehalt von 21.62% aufweist, also einen Wert, der ungefähr dem Methylierungsgrad entspricht, der bei der Stärke zu erreichen war. Auch die Lichenin-Präparate reduzieren Fehlingsche Lösung nicht.

Das Reaktionsprodukt aus Inulin und Diazo-methan ist sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Polymethylen, $[\text{CH}_2]_x$, das sich nach längerem Stehen von Diazo-methan-Lösungen bildet, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst. Der Rückstand dieser wäßrigen Lösung wurde einmal aus Alkohol umgefällt. Der Methoxyl-Gehalt dieses Produktes betrug 25.24 %, was darauf schließen läßt, daß auf 2 Komplexe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 3 Methoxyl-Gruppen verteilt sind. Auch der Inulin-äther reduziert Fehlingsche Lösung nicht; er ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Die zur Analyse verwendeten Produkte waren alle bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 105–110° über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Es ist einigermaßen merkwürdig, daß die alkohol-löslichen Anteile von Stärke und Lichenin einen höheren Methylierungsgrad zeigen, als es dem Monoäther entspricht. Man könnte daher den Einwand machen, daß der höhere Methoxyl-Gehalt durch etwa vorhandenes Polymethylen vorgetäuscht werde. Das scheint aber deshalb nicht der Fall zu sein, weil Polymethylen nicht wasser-löslich ist und die wäßrige Lösung des alkohol-löslichen Stärkeprodukts vollständig klar war. Der exakte Beweis für den Grad, bis zu welchem die Methylierung vorgeschritten ist, soll dadurch erbracht werden, daß die Produkte dem hydrolytischen Abbau unterworfen werden, um dann aus den Methyl-zuckern Rückschlüsse ziehen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Die verwendete Stärke war die sogenannte „wasser-lösliche“ von Kahlbaum. Sie wurde zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100–105° getrocknet. Ich überzeugte mich auch durch eine Methoxyl-Bestimmung, daß das Ausgangsmaterial beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) kein Jodmethyl abspaltet. Von dieser getrockneten Stärke wurde 1 g in einer Waschflasche mit absol. Äther überschichtet. In den Äther wurde nun das Diazo-methan destilliert.

Um die Selbstzersetzung von Diazo-methan zu Polymethylen, $[\text{CH}_2]_x$, möglichst zu verhindern, stellte ich möglichst reines Diazo-methan so dar, daß ich es, nachdem das Nitroso-methylurethan mit alkoholischer Lauge zersetzt war, im Stickstoff-Strom in absol. Äther, der mit Eis gekühlt war, destillierte; aus der ätherischen Lösung wurde das Gas neuerdings destilliert und wieder unter Eiskühlung in der Waschflasche kondensiert, in der sich die Stärke mit Äther befand.

Für 1 g Stärke, die in etwa 40 ccm absol. Äther suspendiert war, kamen zur einmaligen Methylierung 4–5 ccm Nitroso-methylurethan in Verwendung, was ungefähr 0.4 g Diazo-methan lieferte. Bei Stärke begann etwa 15 Min. nach Zugabe des Diazo-methans eine Stickstoff-Entwicklung, die aber ständig abnahm und sich nach neuerlichem Zusatz von Diazo-methan nicht mehr wiederholte. Erst nach Zugabe von einigen Tropfen Wasser setzte die Reaktion lebhaft ein. Das Diazo-methan wurde in oben erwähnter Menge zu 1 g Stärke 7-mal zugesetzt. Dann war, nach neuerlichem Zusatz von Diazo-methan, auch bei neuerlichem Wasserzusatz keine Stickstoff-Entwicklung mehr wahrzunehmen. Nunmehr wurde der Äther dekantiert und nochmals mit absol. Äther nachgewaschen. Um etwa noch vorhandenes Polymethylen zu entfernen, wurde die Stärke 2-mal mit wenig warmem absol. Alkohol digeriert, worauf der Alkohol abgesaugt wurde. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit viel absol. Alkohol so lange auf dem Wasserbad digeriert, als der Alkohol noch etwas aufnahm. Der Alkohol wurde im Va-

kuum entfernt. Der alkohol-unlösliche Anteil ist in Wasser unter vorheriger Quellung löslich; er gibt mit Jod eine dunkelrote Färbung und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

In Alkohol unlöslicher Teil. 3.740 mg Sbst.: 6.715 mg CO₂, 2.376 mg H₂O.

Ber. (für Stärke-monomethyläther) C 47.71, H 6.87, OCH₃ 17.62.

Gef. „ 48.98, „ 7.11, „ 21.49.

In Alkohol löslicher Teil. 4.735 mg Sbst.: 8.514 mg CO₂, 3.139 mg H₂O. —

Gef. C 49.05, H 7.42, OCH₃ 22.64.

Das verwendete Lichenin wurde ebenfalls im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 105⁰ bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es zeigte Fehlingscher Lösung gegenüber keine Reduktion und gab mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) kein Methoxyl. Es wurde in gleicher Weise wie Stärke mit ätherischer Diazo-methan-Lösung behandelt. In der Reaktionsgeschwindigkeit stand das Lichenin der Stärke und dem Inulin gegenüber bedeutend zurück. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in gleicher Weise wie bei der Stärke; es ergab sich ebenfalls ein alkohol-löslicher und ein alkohol-unlöslicher Anteil. Letzterer betrug ungefähr die Hälfte des alkohol-löslichen Teiles. Reduktion von Fehlingscher Lösung wurde nicht beobachtet. Die Produkte sind in Wasser löslich.

In Alkohol unlöslicher Teil. 4.285 mg Sbst.: 7.378 mg CO₂, 2.730 mg H₂O.

Ber. (für Lichenin-monomethyläther) C 47.71, H 6.87, OCH₃ 17.62.

Gef. „ 46.97, „ 7.13, „ 17.27.

In Alkohol löslicher Teil. 4.342 mg Sbst.: 7.822 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

Gef. C 49.15, H 7.22, OCH₃ 22.62.

Das Inulin wurde, wie bei der Stärke schon geschildert, vorbehandelt und in gleicher Weise in Reaktion gebracht. Da das Reaktionsprodukt aber in Alkohol sehr leicht löslich ist, wurde es zur Entfernung von vorhandenem Polymethylen in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Darauf wurde es aus Alkohol umgelöst und im Vakuum bei 105⁰ getrocknet.

4.163 mg Sbst.: 7.520 mg CO₂, 2.764 mg H₂O.

Ber. (für 3OCH₃ in 2C₆H₁₀O₅) C 49.18, H 7.15, OCH₃ 25.41.

Gef. „ „ „ „ „ 49.28, „ 7.43, „ 25.24, 24.98.