

sator befreit und ist nunmehr fast farblos. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Reduktionsprodukt krystallinisch ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es weiße Nadeln, Schmp. 289^o und ist identisch mit dem weiter oben beschriebenen Hydrochinon (LXII) aus Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinon. Ein Gemisch beider Stoffe zeigte keine Depression des Schmelzpunkts. Das Reduktionsprodukt wurde zur genauen Charakterisierung in sein Diacetat übergeführt, das sich ebenfalls als identisch mit dem oben beschriebenen Diacetat vom Schmp. 226^o erwies.

Umlagerung und Oxydation des Mono-cyclopentadien-chinons zum Dehydro-cyclopentadien-chinon (LXV).

1.5 g Mono-cyclopentadien-chinon werden in 4 ccm Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Unter deutlicher Erwärmung tritt allmählich Dunkelfärbung ein. Nach kurzem Stehen wird mit Wasser verdünnt, mit 15 ccm 20-proz. Eisenchlorid-Lösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die ersten Anteile des gelb gefärbten Destillats scheiden allmählich einen gelben, krystallinen Körper ab, dessen Menge sich beim Abkühlen in Eis beträchtlich vermehrt. Bleibt die Krystallisation ganz aus, so werden die gesammelten Destillate mehrerer Versuche ausgeäthert. Der Äther wird sehr häufig mit Wasser gewaschen, um jede Spur Lösungsmittel zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Äthers an der Luft hinterbleibt ein dunkelgelbes, charakteristisch riechendes Öl, das, abermals mit Wasserdampf destilliert, reichliche Mengen des oben beschriebenen Körpers liefert. Die Ausbeuten bei diesem Versuch sind ziemlich gering. Der Körper wird aus Petroläther durch Abkühlen in Kältemischung umkrystallisiert und bildet gelbe Nadeln, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind; Schmp. 70^o.

2.827 mg Sbst.: 7.900 mg CO₂, 1.19 mg H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.7, H 4.6. Gef. C 76.2, H 4.7.

374. Sir James Colquhoun Irvine, Hans Pringsheim und Andrew Forrester Skinner: Die Methylierung der α -Tetra-amylose.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten St. Andrews u. Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Die aus Glucose aufgebauten Polysaccharide verhalten sich bei der Methylierung ganz verschieden, wofür zweifellos ihre molekulare Struktur verantwortlich zu machen ist. Die Cellulose z. B. nimmt bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge stetig, wenn auch langsam, Methoxyl auf und geht schließlich in Trimethyl-cellulose über. Anders die Stärke, bei der sich unter den gleichen Methylierungs-Bedingungen eine ausgesprochene sterische Hinderung zuerst nach Erreichung der Dimethylo-Stufe und später nochmals nach Aufnahme von 37% OCH₃ beobachten läßt. Es ist bemerkenswert, daß der Grad der Methylierbarkeit eines Polysaccharids nicht einzig von der Wahl des Alkylierungsmittels abhängt, sondern auch von der

Reihenfolge, in der verschiedene Alkylierungsmittel gegebenenfalls hintereinander zur Anwendung kommen. Irvine und Macdonald¹⁾ methylierten z. B. die Stärke mit Dimethylsulfat und Natronlauge bis zu einem Methylgehalt von 27% und konnten diesen dann durch Nachbehandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd maximal auf 32.7%, d. h. auf den einer Dimethylstärke, erhöhen; wurde aber die Behandlung mit Dimethylsulfat bis zur Erreichung der Dimethylstufe fortgesetzt, so gelang es durch nachträgliche Anwendung von Silberoxyd und Jodmethyl schließlich 35% OCH_3 in die Stärke einzuführen.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Polyamylosen: β -Hexa-amylose²⁾ z. B. läßt sich allmählich zu der völlig substituierten Hexa-[trimethyl-amylose] methylieren; in die α -Tetra-amylose konnten dagegen von Pringsheim und Persch³⁾ mittels Dimethylsulfats und Natronlauge etwa 28% OCH_3 eingeführt werden, und die Nachbehandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd lieferte als Endprodukt der Methylierung nur eine krystallisierte Tetra-[dimethyl-amylose].

Wir haben inzwischen die Methylierung der α -Tetra-amylose erneut aufgenommen in der Hoffnung, mit der im Falle der Stärke erfolgreich angewandten Methodik in den Besitz einer permethylierten Tetra-amylose zu gelangen, deren Spaltung Aufklärung über die Konstitution bringen sollte. In einer 1. Versuchsreihe wurde α -Tetra-amylose 12-mal hintereinander mit Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert; die letzten 6 Methylierungen vermochten aber den Methoxylgehalt nur noch um 2% (von 35 auf 37%) zu steigern, so daß der Endwert der Methylierung offenbar schon erreicht war. Dies bestätigte uns das Ergebnis einer 2. Versuchsreihe, in der die Tetra-amylose nicht weniger als 20-mal hintereinander methyliert wurde. Auch hier erhielten wir den gleichen Endwert, der auch durch nachfolgende Anwendung von Jodmethyl und Silberoxyd nicht überschritten werden konnte. In ihrem Verhalten bei der Methylierung ist die α -Tetra-amylose der Stärke ähnlicher als die β -Hexa-amylose, was für einen engeren strukturellen Zusammenhang zwischen α -Tetra-amylose und Stärke spricht. Daß die Unmöglichkeit, zur Tetra-[trimethyl-amylose] zu gelangen, nicht auf das Fehlen von Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, zeigt das Ergebnis der Acetylierung. Auch erscheint es angesichts der Ergebnislosigkeit von Fraktionierungsversuchen, die mit verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen wurden, unwahrscheinlich, daß in der methylierten Tetra-amylose ein Gemisch von Körpern verschiedener Zusammensetzung vorliegt. Wie im Versuchs-Teil nachgewiesen wird, besitzt die nach den üblichen Methoden zu erhaltende höchstmethylierte α -Tetra-amylose stets die Zusammensetzung C 51.5, H 7.6, OCH_3 37.2%. Diese Zahlen, in Verbindung mit dem Resultat von Molekulargewichts-Bestimmungen, berechtigen dazu, im Molekül der methylierten Tetra-amylose einen Komplex aus 2 Trimethyl-glucosan- und 2 Dimethyl-glucosan-Resten anzunehmen.

Diese Annahme fand ihre Bestätigung bei der Hydrolyse der methylierten Tetra-amylose unter glucosidifizierenden Bedingungen: Man erhielt

1) Irvine und Macdonald, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1502.

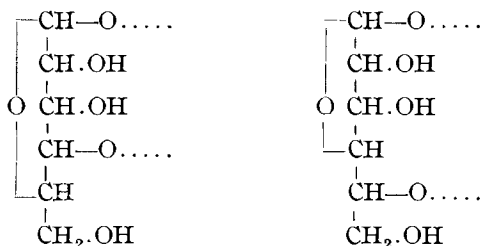
2) Irvine, Pringsheim und Macdonald, Journ. chem. Soc. London **1924**, 942.

3) Pringsheim und Persch, B. **54**, 3126 [1921].

2.3.6-Trimethyl-[methyl-glucosid] und ein Dimethyl-[methyl-glucosid] in äquimolekularem Verhältnis. Nach Umwandlung der Methyl-glucoside in die freien Methylo-zucker konnte 2.3.6-Trimethyl-glucose in kristallisierter Form erhalten werden. Ungeklärt ist noch die Stellung der beiden Methoxyle in der Dimethyl-glucose; da dieser Methylo-Zucker nicht kristallisiert, scheint er nicht das 2.3-Isomere vorzustellen. Andererseits liefert er ein γ -Methyl-glucosid, ist aber nicht zur Osazon-Bildung befähigt. Alles in allem könnte er noch mit der größten Berechtigung als 2.6-Dimethyl-glucose aufgefaßt werden.

In der vorstehend beschriebenen Methylo-tetra-amylose sind 10 von insgesamt 12 vorhandenen Hydroxylgruppen durch Methoxyl ersetzt. Wenn es nun auch unmöglich ist, beide restlichen Hydroxylgruppen zu methylieren, so ist uns das wenigstens für eine der beiden gelungen, und zwar durch Chlorierung und nachfolgende Umsetzung mit Natrium-methylat; als Reaktionsprodukt wurde die Hendekamethyl-tetra-amylose erhalten. Den direkten Beweis für die Anwesenheit von 11 Methoxylgruppen in jeder Tetra-amylose-Einheit lieferte wieder die Spaltung des Methylierungsproduktes, bei der diesmal Trimethyl-[methyl-glucosid] und Dimethyl-[methyl-glucosid] im molekularen Verhältnis 3:1 gewonnen wurde.

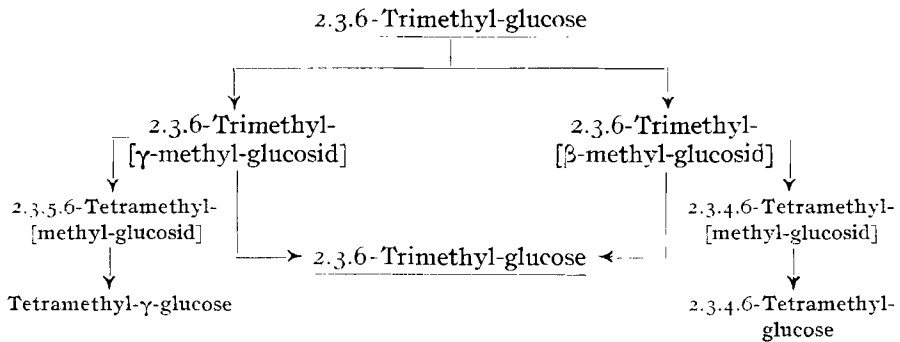
Es scheint nunmehr bewiesen, daß von 4 Glucosan-Resten der α -Tetra-amylose 3 symmetrisch sind, und eine der beiden nachstehenden Konstitutionsformeln besitzen, von denen jede die Bildung von 2.3.6-Trimethyl-glucose bei der Methylierung und nachfolgenden Spaltung zu erklären vermag:



Über die Struktur des 4. Glucosan-Restes, der einer völligen Methylierung widersteht, können keine endgültigen Angaben gemacht werden, da es nicht sicher ist, daß die nicht kristallisierende Dimethyl-glucose einen einheitlichen chemischen Körper darstellt.

Die Bildung der 2.3.6-Trimethyl-glucose aus den Polyamylosen schließt die Möglichkeit der Anwesenheit von γ -Glucose-Resten in diesen und anderen Polysacchariden in sich, wie durch folgende, noch unveröffentlichte Ergebnisse bewiesen wurde: Aus 2.3.6-Trimethyl-glucose wurde einerseits 2.3.6-Trimethyl- $[\gamma$ -methyl-glucosid] und andererseits 2.3.6-Trimethyl- $[\beta$ -methyl-glucosid] bereitet, welche bei gleichartiger Hydrolyse in kristallisierte 2.3.6-Trimethyl-glucose umgewandelt wurden. Der methylierte γ -Zucker geht also, wenn er in Freiheit gesetzt wird, in die stabile Form über, wenn die 5-Stellung nicht substituiert ist.

Nachstehendes Schema, das ferner das Verhalten der trimethylierten Glucoside bei der Permethylierung veranschaulicht, zeigt die Zusammenhänge:



Beschreibung der Versuche.

Methylierung der α -Tetra-amylose.

Die Methylierung wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge vorgenommen und so oft wiederholt, als noch Methoxyl-Aufnahme zu beobachten war. Zu einem typischen Versuch wurden z. B. 8.3 g α -Tetra-amylose in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst und mit 8 ccm 40-proz. Natronlauge versetzt; hierauf ließ man 33 ccm Dimethylsulfat (3 Mol.) und 73 ccm Natronlauge der gleichen Konzentration (6 Mol.) gleichzeitig so zutropfen, daß die Lösung stets alkalisch blieb. Die Temperatur wurde während der eigentlichen Reaktionsdauer von 3 Stdn. bei 65–70° gehalten und zum Schluß für 45 Min. auf 100° erhöht.

Während der Methylierung schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes unlöslich ab und wurde mechanisch entfernt. Man neutralisierte die Lösung mit Salzsäure und dampfte sie unter vermindertem Druck fast bis zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Extrakt zur Trockne eingedampft und in Chloroform gelöst. In gleicher Weise wurden auch die anorganischen Rückstände verschiedentlich mit Chloroform extrahiert. Das auf diese Weise erhaltene Methyloprodukt unterwarfen wir einer 2. Methylierung in der gleichen Weise. Bei den folgenden Methylierungen erwies es sich als unnötig, mit Chloroform zu extrahieren, da sich die methylierte Substanz am Ende jeder Methylierung als wachsartiger Körper abschied.

Die folgende Tabelle zeigt das Ergebnis zweier Versuchsreihen:

I. Gewicht der verarbeiteten Tetra-amylose = 8.3 g			
Zahl der Methylierungen	$[\alpha]_D$ in Chloroform	% OCH ₃	Ausbeute
1	+139.0°	28.11	7.5 g
3	+145.5°	33.8	7.2 g
6	+146.7°	35.0	6.9 g
12	+147.2°	37.1	6.5 g
II. Gewicht der verarbeiteten Tetra-amylose = 14 g			
3	+142.0°	30.9	11.8 g
20	+148.9°	36.1	9.9 g

Nach diesen Ergebnissen scheint der mit Hilfe der angewandten Methode zu erreichende maximale Methoxylgehalt bei 36–37% zu liegen, und das

folgende Experiment zeigt, daß auch die Anwendung von Jodmethyl und Silberoxyd keine weitere Methoxyl-Aufnahme zu bewirken vermag: 4.6 g des Endprodukts der Versuchsreihe I wurden in siedendem Jodmethyl (6 Mol.) gelöst und in der üblichen Weise mit Silberoxyd (3 Mol.) behandelt; das schließlich isolierte Methylo-Produkt wog 4.5 g und enthielt 36.8% OCH_3 gegenüber 37.1% im Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Thionylchlorid auf methylierte α -Tetra-amylose.

In jedem Versuch wurden 2 g der nach vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnenen Methylo-tetra-amylose ($\text{OCH}_3 = 36-37\%$) in 50 ccm Thionylchlorid gelöst und die Lösung am Rückflußkühler 40 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel so sorgfältig als möglich bei 40 mm entfernt worden war, nahmen wir den chlor-haltigen Rückstand in trockenem Methylalkohol auf und gaben Natrium-methylat bis zur alkalischen Reaktion zu. Nach 1-stdg. Kochen wurde der Alkohol wieder entfernt, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen und die Lösung durch eine Schicht von wasser-freiem Natriumsulfat filtriert. Der Rückstand nach Entfernung des Chloroforms wurde mit Silberoxyd und Jodmethyl methyliert, worauf die Analyse einen Methoxylgehalt von 40.8% anzeigte. Wiederholung der Thionylchlorid-Behandlung ergab keine Erhöhung über diesen Punkt hinaus. Die weitere Untersuchung der methylierten α -Tetra-amylose wurde deshalb an dem folgenden Material ausgeführt, das in jedem Fall eine weiße, amorphe Substanz darstellte:

A. $\text{OCH}_3 = 37.1\%$, B. $\text{OCH}_3 = 36.1\%$, C. $\text{OCH}_3 = 40.8\%$.

Fraktionierte Extraktion der methylierten α -Tetra-amylose⁴⁾.

Die Präparate A und B wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln in der folgenden Weise erschöpfend ausgezogen: Die fein gepulverte Substanz wurde zunächst einer längeren Behandlung mit siedendem Petroläther (Sdp. 40–60°) unterworfen, der in Lösung gegangene Anteil (36%) isoliert und im Vakuum bei 90° getrocknet; der Rückstand (60%) wurde mit kaltem Äther innig vermischt, worauf nur eine geringe Menge ungelöst zurückblieb (4%). Trotz dieser Unterschiede in der Löslichkeit zeigten die drei Fraktionen bei der Analyse die gleiche mittlere Zusammensetzung, nämlich C 51.55, H 7.60, OCH_3 37.15%; außerdem erwies sich die spezif. Drehung in Methylalkohol mit $+151.5^0$ innerhalb der Fehlergrenzen als für jede Fraktion gleich. In einer 2. Versuchsreihe, in der dieselbe Extraktionsmethode zur Anwendung kam, wurde wiederum die gleiche Zusammensetzung für jede Fraktion gefunden; die Werte waren hier C 51.30, H 7.50, OCH_3 37.5%. Diesen Werten zufolge kann das Material bestehen aus Trimethyl-glucosan- und Dimethyl-glucosan-Resten im Verhältnis von 1:1, 1:2 oder 1:3.

Es berechnet sich theoretisch:

für das Verhältnis	C	H	OCH_3	Mol.-Gew.
1:1	51.73	7.60	39.11	788
1:2	51.37	7.53	37.16	779
1:3	51.1	7.5	36.0	774

Für das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege in Benzol der Wert 788 ermittelt.

⁴⁾ vergl. Irvine, Pringsheim und Macdonald, l. c.

Hydrolyse der methylierten Tetra-amylose.

6 g des pulverisierten Präparats A wurden in 300 ccm trockner, 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst und bis zur Konstanz der Drehung zum Sieden erhitzt.

Zeit in Stdn.	$[\alpha]_D$	
0	+152°	Nach Neutralisation mit Silbercarbonat wurde das Lösungsmittel
1	+140°	im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen.
2	+129°	Nach Zusatz von Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion extrahierte man die Lösung mit
6	+79°	
7	+77.6°	
8	+77.1° (konstant)	

Chloroform; der Extrakt wurde getrocknet und eingengt, wobei 3.9 g eines Sirups ($n_D = 1.4679$) zurückblieben, der im Vakuum unter 0.1 mm Druck fraktioniert wurde. Der Destillationsrückstand (0.5 g), eine braune, glasige Masse, erwies sich bei der Analyse als unverändertes Material. Die Hauptfraktion (2.34 g) bestand aus reinem 2.3.6-Trimethyl- $[\beta$ -methyl-glucosid], das beim Animpfen in Nadeln vom Schmp. 57° und vom OCH_3 -Gehalt = 52.4% kristallisierte (ber. $OCH_3 = 52.5\%$). Eine Bestätigung brachte die in üblicher Weise vorgenommene Hydrolyse des Glucosids, die in fast theoretischer Ausbeute zur 2.3.6-Trimethyl-glucose (Schmp. nach dem Umkristallisieren: 110–112°) führte.

Die nach Extraktion des Trimethyl-[methyl-glucosids] zurückbleibende wäßrige Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton aufgenommen. Dieses Lösungsmittel extrahierte einen Sirup im Gewicht von 1.97 g, der der Analyse zufolge im wesentlichen aus Dimethyl-[methyl-glucosid] bestand. Allerdings war der OCH_3 -Gehalt (42.9) um 1% zu hoch, was auf die Anwesenheit von etwas Trimethyl-[methyl-glucosid] hindeutete. In der Absicht, ein reineres Glucosid zu gewinnen, wurde neues Material beschafft und zu diesem Zweck 6 g methylierter α -Tetra-amylose B hydrolysiert. Das dabei erhaltene Dimethyl-[methyl-glucosid] wurde in Wasser gelöst und wiederholt mit Chloroform extrahiert, um alles Trimethyl-[methyl-glucosid] zu entfernen. Auf diese Art gereinigt und anschließend unter 0.1 mm destilliert, wog das isolierte Dimethyl-[methyl-glucosid] 2.4 g, zeigte $n_D = 1.4738$ und besaß 40.0% OCH_3 . Berücksichtigt man die ganze Art der Versuchs-Anstellung, so deuten die Ergebnisse darauf hin, daß Tri- und Dimethyl-[methyl-glucosid] in äquimolekularem Verhältnis entstanden sind.

Untersuchung des Dimethyl-[methyl-glucosids].

Das Glucosid wurde auf dem üblichen Wege mit 8-proz. Salzsäure gespalten und lieferte dabei in fast theoretischer Ausbeute eine Dimethyl-glucose in Form eines zähen Sirups, der nicht kristallisierte. Der Methoxygehalt von 27.2% und die spezif. Drehung in Aceton von $[\alpha]_D = +57.8^\circ$ ließen erkennen, daß 7% einer Monomethyl-glucose beigemischt waren. Die Dimethyl-glucose lieferte kein Phenyl-osazon, besaß aber die Fähigkeit, ein linksdrehendes γ -Methyl-glucosid zu bilden. Jedoch wurden bei Versuchen, den Zucker mit Aceton zu kondensieren, keine definierten Reaktionsprodukte isoliert.

Untersuchung der methylierten Tetra-amylose C.

Die Spaltung dieses Präparats mit methylalkoholischer Salzsäure ließ sich genau in der vorstehend beschriebenen Weise durchführen. Es wurden wiederum Trimethyl-[methyl-glucosid] und Dimethyl-[methyl-glucosid] als einzige Spaltprodukte erhalten. Da jedoch die Ausbeuten fast genau im Verhältnis 3:1 zu einander standen, scheint die aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid und Natrium-methylat die Permethylierung eines 3. Glucose-Restes im Tetra-amylose-Molekül zur Folge gehabt zu haben.

375. H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan: Über Inulin (VIII. Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Berlin u. Cork, Irland.]

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Bekanntlich zeigt das Inulin in flüssigem Ammoniak die Molekulargröße von 2-mal $C_6H_{10}O_5$ ²⁾. Wir haben nun gefunden, daß sich das Polysaccharid in geschmolzenem Acetamid auflöst und darin bei der Kryoskopie dieselbe Molekulargröße besitzt; geprüft wurden Konzentrationen bis zu $2\frac{1}{2}\%$.

Aus dem Acetamid läßt sich das Polysaccharid mit Alkohol wieder ausfällen. Es zeigt dann die entsprechende elementare Zusammensetzung, stimmt mit dem Ausgangs-Inulin in der spezif. Drehung überein, hat jedoch seinen Ballungszustand erheblich vermindert. Denn durch Lösen in geschmolzenem Acetamid läßt sich das Inulin in ein Inulan verwandeln, das nun auch in kaltem Wasser leicht löslich ist und in diesem Lösungsmittel bei der Gefrierpunkts-Bestimmung wiederum eine Molekulargröße von 2-mal $C_6H_{10}O_5$ zeigt. Der Lösungsvorgang in Acetamid bei 80° hat also eine desaggregierende Wirkung wie das Erhitzen des Inulin-acetates in Tetralin auf weit höhere Temperaturen³⁾ oder die von uns kürzlich beschriebene⁴⁾ Kochung des Acetates mit Benzol-sulfonsäure in Chloroform-Lösung.

In einer Beziehung weicht jedoch der milde Abbau des Inulins in Acetamid von den beiden vorgenannten ab. Das durch ihn hergestellte Inulan ist nämlich nur in frisch bereitetem Zustande leicht löslich in kaltem Wasser. Das trockne Inulan wird jedoch schon nach 1–2 Tagen schwerer in Wasser löslich; in heißem Wasser gelöst, zeigt es nach der Abkühlung bei der Kryoskopie auch dann noch den unveränderten Verteilungszustand, nach etwa 8-tägigem Lagern hatte es eine mittlere Teilchengröße von $3 \times C_6H_{10}O_5$. Noch längere Zeit trocken aufbewahrt, wird es in kaltem Wasser ebenso unlöslich wie Inulin und ist von diesem nicht mehr zu unterscheiden. Ein 2 Monate trocken gelagertes Inulan zeigte bei der Kryoskopie, gelöst in heißem Wasser, eine Teilchengröße von mehr als 2000.

Wir sehen in diesen Versuchen den von Haworth und Hirst⁴⁾ geforderten Beweis, daß es sich bei den geschilderten Inulin-Abbau-Versuchen

¹⁾ VII. Mitteil.: H. Pringsheim und J. Reilly, B. 61, 2018 [1928].

²⁾ L. Schmid und B. Becker, B. 58, 1968 [1925]; H. Reihlen und R. Th. Nestle, B. 59, 1159 [1926]. ³⁾ H. Pringsheim und J. Fellner, A. 462, 231 [1928].

⁴⁾ W. N. Haworth und E. J. Hirst, Ann. Reports chem. Soc. London 25, 67, u. zw. 108 [1928].