

dann, wie in Versuch 4 vorgeschrieben, tropfenweise etwa 3 ccm einer 16-proz. Natronlauge zu und verrührt schließlich in der entstandenen gallertartigen klaren Lösung 1.5 g fein gepulvertes Cupri-tetrammin-sulfat. Die hochviscose, gleichmäßig fließende Endlösung enthält etwa 4.1% Ammoniak und 5.4% Cellulose.

Nach der im voranstehenden Beispiel gegebenen Vorschrift gelingt es sogar mit Hilfe eines nur 3.5-proz. Ammoniaks eine, wenn auch nur verdünnte Auflösung von Linters herzustellen.

Versuch 6: Man löst 2.0 g Kupferchlorid in 36 ccm 3.5-proz., auf 0° abgekühltem Ammoniak und trägt in die fortdauernd gekühlte Lösung 1.4 g Linters ein. Dem ständig kräftig durchgearbeiteten Gemisch fügt man in kleinen Anteilen eine konzentrierte Lösung von 0.9 g NaOH und darauf unter weiterer Kühlung 1 ccm einer 16-proz. Natronlauge zu. Die nach dem Zusatz der ersten Natronlauge noch unvollkommene Cellulose-Lösung wird dann klar und zähflüssig. Um sie auf normale Viscosität zu bringen, verrührt man sie mit 0.5 g Kupfer-tetrammin-sulfat.

270. Wilhelm Traube, Richard Piwonka und Albert Funk: Über das Verhalten der Salze der Cupri-cellulose zu Alkylierungs- mitteln (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Seit den Arbeiten von O. Leuchs und von L. Lilienfeld, die erstmalig die Alkylierung der Cellulose durchführten, ging man für die Herstellung von Cellulose-äthern immer von der Natron-Cellulose aus, die man mit Alkylierungsmitteln behandelte. Nach allgemeiner Annahme ist die Natron-Cellulose ein Anlagerungsprodukt von Natriumhydroxyd an Cellulose und sie enthält höchstens Spuren einer alkoholat-ähnlichen Natrium-Verbindung der Cellulose. Bei der Einwirkung der Alkylierungsmittel auf die Natron-Cellulose entstehen zunächst unvollständig alkylierte Cellulosen; nach mehrfacher Wiederholung des Alkylierungsprozesses werden sämtliche Hydroxylwasserstoffatome durch Alkyle ersetzt. Wenn in der Natron-Cellulose, zufolge ihrer Natur als Anlagerungsprodukt, keines der Cellulose-Hydroxyle in nennenswertem Betrage durch Alkalimetall substituiert ist, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die 3 Hydroxyle, die jeder Glucose-Rest der Cellulose aufweist, in etwa gleicher Weise der Alkylierung zugänglich sind und daß infolgedessen der Eintritt der Alkyle im ersten Stadium des Alkylierungsprozesses bis zu einem gewissen Grade regellos erfolgen wird.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf die Normannsche Natrium-Cupri-cellulose und auf die in der voranstehenden Abhandlung von W. Traube und A. Funk beschriebene Thallium(1)-Cupri-cellulose. Diese beiden Verbindungen sind im Gegensatz zur Natron-Cellulose zweifellos Verbindungen von salzartigem Charakter. Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, wird die für sich geringe Acidität einer Polyoxy-Verbindung durch den Eintritt komplex gebundenen Kupfers

¹⁾ B. 68, 2095 [1930].

so weit gesteigert, daß den Alkalisalzen der kupfer-substituierten Polyoxy-Verbindung eine erhebliche Stabilität zukommt. Dies gilt natürlich auch für die eben erwähnten beiden Salze der Cupri-cellulose, von denen das Thalliumsalz der Formel $[C_{12}H_{17}O_{10}Cu]Tl$ entspricht, während die Zusammensetzung des Natriumsalzes, je nach seiner Herstellung, zwischen $[C_{12}H_{17}O_{10}Cu]Na$ und $[C_{12}H_{16}O_{10}Cu]Na_2$ schwankt. Aus mehreren Gründen war zu erwarten, daß die Einwirkung von Alkylierungsmitteln — zunächst einmal der schon bei niedriger Temperatur wirksamen Methylierungsmittel — auf diese beiden salzartigen Verbindungen einen anderen Verlauf nehmen würde als auf die Natron-Cellulose. Erstens war anzunehmen, daß das komplex gebundene Kupfer an der Umsetzung mit dem Methylierungsmittel sich nicht beteiligen und deshalb ein Drittel der Eintrittsstellen für das Methyl gesperrt sein würde. Ferner mußte das ionogen gebundene Natrium bzw. Thallium eine gewisse orientierende Wirkung auf das Methylierungsmittel ausüben. Hinzu kommt, daß die Überführung der Cellulose in ihre Natrium- bzw. Thallium-Kupfer-Verbindung mit einem vollständigen und gleichmäßigen Durchreagieren der Cellulosemoleküle verbunden ist, womit günstige Vorbedingungen geschaffen sind für ein dementsprechendes Durchreagieren jener Salze mit dem alkylierenden Agens. In der Tat führt die Methylierung der Natrium- und der Thallium-Cupri-cellulose zu anderen unvollständig methylierten Cellulosen, als sie durch Methylierung der Natron-Cellulose erhalten werden. Die auf den beiden verschiedenen Wegen entstehenden unvollständig methylierten Cellulosen unterscheiden sich, wie weiterhin gezeigt wird, durch die abweichende Verteilung der Methyle über die Glucosegruppen der Cellulose, und dies bedingt natürlich auch eine Verschiedenheit der Eigenschaften der nach beiden Verfahren zu erhaltenden unvollkommen methylierten Cellulosen, z. B. in bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse.

Für die Methylierung wurde niemals von völlig trockner Natrium- oder Thallium-Cupri-cellulose ausgegangen, sondern man ließ die Umsetzung mit dem Methylierungsmittel in Gegenwart von Wasser sich vollziehen, dem man gewisse Mengen Alkali- bzw. Thalliumhydroxyd zufügte. Die Gegenwart eines Überschusses dieser Hydroxyde erwies sich für die Methylierung als notwendig, denn er wirkt der Hydrolyse der Natrium- und Thallium-Cupri-cellulose entgegen, der diese, als Salze einer immerhin noch schwachen Säure, in Gegenwart reinen Wassers unterliegen. Wird z. B. die dunkelblaue Natrium-Cupri-cellulose in Wasser suspendiert, so färbt sie sich — offenbar unter Abspaltung von Kupferhydroxyd — heller, während sie, in Natronlauge suspendiert, auch noch bei 100° ihre dunkelblaue Farbe nicht einbüßt. Die Menge des für die Methylierung zuzufügenden überschüssigen Alkalis richtet sich danach, ob die Herstellung einer niedriger oder höher methylierten Cellulose beabsichtigt ist. Die Menge des Methylierungsmittels ist in bezug auf diejenige des Alkalis so zu bemessen, daß nach Beendigung der Umsetzung das Reaktionsprodukt alkalisch reagiert. Eine quantitative Ausnutzung des Alkylierungsmittels findet nicht statt, ein Teil wird immer durch das überschüssige Alkali verseift.

Wird Thallium-Cupri-cellulose, in verdünnter Thalliumhydroxydul-Lösung suspendiert, mit Methyljodid geschüttelt, so erfolgt bei Raumtemperatur langsam, rascher bei 50° Umsetzung. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem wäßrigen, noch Thalliumhydroxydul enthaltenden Anteil

und einer grünlich-blauen, von Thallojodid durchsetzten Masse. Die entstandene Methyl-cellulose wird durch Auflösen in Schweizerischem Reagens vom Thallojodid getrennt und durch Säure wieder ausgefällt. Die Analysen des in einer Ausbeute von etwa 80% erhaltenen, weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln löslichen Produktes ergab in zahlreichen Versuchen, daß in ihm auf eine 12-C-Gruppe der Cellulose 0.70—0.96 Methylene kommen, bzw. daß Methoxyl- und Cellulose-Kohlenstoff im Verhältnis von 1.0:12.0—16.0 stehen. Dieses Verhältnis ergab sich auch dann, wenn die Methyl-cellulose fraktioniert gefällt wurde und man die einzelnen Fraktionen analysierte. Auch im Rohprodukt, das noch das Thallojodid enthielt, ergab sich das gleiche Verhältnis. Bereits hieraus konnte man schließen, daß in diesen Methyl-cellulosen im wesentlichen einheitliche Verbindungen und nicht etwa Gemische unveränderter mit höher methylierter Cellulose vorliegen. Den schlüssigen Beweis hierfür, d. h. über die wirkliche Verteilung der Methylene über die Glucose-Reste der Cellulose, erbrachte hier sowie bei den weiterhin hergestellten methyldreichereren Cellulosen die Spaltung mit methylalkohol. Salzsäure nach der Vorschrift von Irvine und Hirst. Bei dieser Spaltung werden die nicht methylierten Glucosegruppen in Methyl-glucosid übergeführt und die teilweise bzw. vollkommen methylierten Glucosegruppen der Cellulose in mono- bzw. di- bzw. trimethyliertes Methyl-glucosid. Alle diese Glucoside sind im Hochvakuum destillierbar und deshalb voneinander trennbar und quantitativ bestimmbar. Die Anwendung des Verfahrens auf die obigen Methyl-cellulosen ergab, falls deren Methylgehalt gering war, neben Methyl-glucosid nur dessen Monomethyl-Derivat, d. h. es war in keinen Glucose-Rest mehr als ein Methyl eingetreten. Bei der Spaltung etwas methyldreicherer, ebenfalls mit Hilfe der Thallo-Cupri-cellulose hergestellter Präparate wurde auch etwas Dimethyl-methyl-glucosid erhalten, doch niemals mehr als etwa 3.0% der Gesamt-Glucoside. Wir bezeichnen im folgenden Methyl-cellulosen, die auf 12 Cellulose-Kohlenstoffe ungefähr ein Methyl enthalten, als Hemimethyl-cellulosen. Für die Beziehung derartiger Hemimethyl-cellulosen zur Ausgangs-Cellulose ist zu berücksichtigen, daß sowohl die letztere — nämlich bei ihrer Überführung in das Thallo-Cupri-Salz — wie auch die erstere — nämlich bei ihrer Isolierung — einen Auflösungsprozeß durchmachen, was sicher nicht ohne einen gewissen Abbau des Cellulosemoleküls abgeht. Man vermeidet diesen 2-fachen Auflösungsprozeß, wenn man für die Methylierung von der Natrium-Cupri-cellulose ausgeht, die man aus Cellulose herstellen kann, ohne letztere dafür auflösen zu müssen. Wir stellten das Salz zuerst durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Cellulose und Kupferhydroxyd her, fanden dann aber das folgende einfachere Verfahren. Man stellt ein inniges Gemisch von Cellulose mit fein gepulvertem Kupfersulfat oder -chlorid her, wobei auf eine $C_{12}H_{20}O_{10}$ -Gruppe ein Mol. Salz zu nehmen ist, und arbeitet dieses Gemisch mit überschüssiger 16—18-proz. Natronlauge gut durch. Das in feinsten Verteilung sich abscheidende Kupferhydroxyd wird im Entstehungszustand unter dem Einfluß des Alkalis sofort mit großer Energie von der Cellulose gebunden. So hergestellte Präparate zeigen unter dem Mikroskop ein vollkommen einheitliches Aussehen.

Die auf diesem Wege aus Watte, Ramie, Linters oder Zellstoff hergestellte Natrium-Cupri-cellulose zeigt Faserstruktur und reagiert, wie mit Methylhalogeniden, auch mit Methylsulfat. Insbesondere bei Verwendung

des letzteren kann man durch verschiedene Dosierung der Reagenzien sehr leicht sowohl die obige Hemimethyl-cellulose gewinnen, wie methylreichere Präparate, deren Methoxygehalt etwa dem einer Monomethyl-cellulose entspricht. Die Umsetzungen vollziehen sich ziemlich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur, also bei weitgehender Schonung der Cellulosefaser. Steigt bei so hergestellten Präparaten der Methylgehalt über den der Hemimethyl-cellulose, so zeigen sie die Eigenschaft zu quellen, ohne aber sich aufzulösen. Bei einem Gehalt von 13.0% Methoxyl sind so hergestellte Methyl-cellulosen bereits größtenteils, bei einem Gehalt von 14.0—16.0%, vollständig in kaltem und heißem Wasser löslich, also bei einem Methoxygehalt, der noch unterhalb dem einer Monomethyl-cellulose (ber. 17.6% Methoxyl) liegt. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil — soweit aus der Literatur zu ersehen ist — die nach den bisher üblichen Verfahren hergestellten Methyl-cellulosen erst bei einem Methoxygehalt von 22.0—23.0% die Eigenschaft der Wasserlöslichkeit gewinnen. Zwischen den wäßrigen Lösungen der einerseits aus Natrium-Cupri-cellulose, andererseits aus Natron-Cellulose hergestellten wasserlöslichen Methyl-cellulosen besteht aber insofern ein bemerkenswerter Unterschied, als die Lösungen der ersteren, wie erwähnt, kochbeständig sind, während diejenigen der anderen beim Erhitzen bekanntlich die Methyl-cellulose vollständig wieder abscheiden. Die Kochbeständigkeit der Lösungen der über die Natrium-Cupri-cellulose hergestellten Methyl-cellulose ist nicht etwa auf einen Abbau des Cellulosemoleküls in diesen zurückzuführen, da die Präparate gerade unter sehr milden Reaktionsbedingungen hergestellt werden, ferner immer eine weit unter 1.0 liegende Kupfer-Zahl zeigen und hochviscose Lösungen liefern. Meist übertrifft die Viscosität der Lösungen dieser Methyl-cellulosen, z. B. in Schweizerischem Reagens, diejenige der Ausgangs-Cellulose in letzterem Lösungsmittel.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Spaltung unserer teilweise oder völlig wasserlöslichen Methyl-cellulosen nach dem Verfahren von Irvine und Hirst erhalten wurden. Die erste Spalte gibt den Methoxygehalt der gespaltenen Präparate an, die nächsten Spalten zeigen, wie hoch der Gehalt an nicht methylierten, 1-, 2- und 3-fach methylierten Glucosegruppen in der untersuchten Methyl-cellulose war. Diese Werte errechneten sich aus den bei der Spaltung entstandenen Mengen des Methyl-glucosids und seiner verschiedenen Methyl-Derivate²⁾.

Methoxygehalt der Methyl- cellulose in %	Nicht methylierte Glucose-Reste in %	1-fach methylierte Glucose-Reste in %	2-fach methylierte Glucose-Reste in %	3-fach methylierte Glucose-Reste
13.0	30.2	61.8	8.0	Nicht nachweisb.
14.1	25.6	63.2	11.1	„
16.1	23.1	62.3	14.6	„
16.6	23.9	57.3	18.8	„

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Eintritt der Methyl- in die Glucosegruppen der Cellulose bei über die Stufe der Hemimethyl-cellulose fortschreitender Methylierung nicht mehr so gleichmäßig erfolgt wie bis zur Entstehung der letzteren. Nach Erreichung dieser Stufe tritt Methyl nicht

²⁾ Weitere Ergebnisse sind in der Dissertat. von A. Funk mitgeteilt (Berlin 1935).

nur in die nicht methylierten, sondern in erheblichem Betrage auch in die schon einfach methylierten Glucosegruppen ein. Die analytische Untersuchung zeigt aber deutlich, daß bis zum Eintritt völliger Wasserlöslichkeit, d. h. bis die Methyl-cellulose annähernd den Methoxylgehalt einer Monomethyl-cellulose erreicht hat, kein Glucose-Rest 3-fach methyliert wird. Ein Hydroxyl jedes Glucose-Restes ist offenbar für den Eintritt von Methyl gesperrt.

Zum Vergleich seien die Ergebnisse angeführt, die bei der Spaltung einer im Handel befindlichen, unvollkommen methylierten, wasserlöslichen, in der Hitze aus der Lösung ausflockenden Methyl-cellulose (Tylose) erhalten wurden. Die Methoxylgehalte dieser Methyl-cellulosen liegen, wie schon erwähnt, erheblich höher als diejenigen unserer über die Natrium-Cupri-cellulose hergestellten Präparate. Das von uns untersuchte Handelsprodukt, das einen Methoxylgehalt von 24.4% aufwies, lieferte bei der Glucosid-Spaltung ein Glucosidgemisch, das zu 14.7% aus nicht methyliertem, zu 34.7% aus 1-fach, zu 41.2% aus 2-fach und zu 9.3% aus 3-fach methyliertem Methyl-glucosid bestand.

Man könnte hier den Einwand machen, daß diese technischen methylreicheren, wasserlöslichen Methyl-cellulosen nicht ohne weiteres mit unseren methylärmeren Präparaten verglichen werden können. Aus dem Umstande, daß keines der im Handel befindlichen wasserlöslichen, aus Natron-Cellulose hergestellten Präparate einen so niedrigen Methylgehalt zeigt wie unsere wasserlöslichen Methyl-cellulosen, kann aber wohl kein anderer Schluß gezogen werden, als daß bis zur Erreichung der Wasserlöslichkeit die Methylierung der Natron-Cellulose einen anderen Weg nimmt, wie diejenige der Natrium-Cupri-cellulose. Dies muß auch aus den folgenden Parallel-Versuchen geschlossen werden. Es wurde ein Cellulose-Präparat unter Beiseite-lassung von Kupferhydroxyd gleich lange mit der gleichen Menge Alkali vorbehandelt, wie es für die Herstellung von Natrium-Cupri-cellulose erforderlich ist. Die so vorbehandelte Cellulose wurde dann unter genau gleichen Bedingungen, d. h. in Gegenwart gleicher Alkalimengen mit Methylsulfat umgesetzt wie in einem Parallel-Versuch ein Präparat der Kupfer-Verbindung. Hierbei ergab sich, daß das kupferfreie Cellulose-Präparat nur etwa halb soviel Methyl aufgenommen hatte, wie das kupferhaltige. Versuchte man die so aus Natron-Cellulose erhaltene Methyl-cellulose mit methylalkoholischer Salzsäure zu spalten, so ging sie nur zum vierten Teil in Lösung, während die aus der Kupfer-Verbindung entstandene Methyl-cellulose bei der gleichen Behandlung bis auf wenige Prozente sich auflöste.

In einem einzigen Methylierungsgange gelangten wir nur zu Methyl-cellulosen, deren Methoxylgehalt nicht viel über dem einer Monomethyl-cellulose lag. Diese Methyl-cellulosen konnten aber nach dem gleichen Verfahren weiter methyliert werden. So wurde eine wasserlösliche Methyl-cellulose mit 15.0% Methoxyl in ihre Natrium-Kupfer-Verbindung verwandelt und diese mit einem großen Überschuß von Methylsulfat und Alkali umgesetzt. Als das Endprodukt, das 34.6% Methoxyl enthielt, mit alkohol. Salzsäure gespalten wurde, ergab sich, daß in ihm nicht methylierte Glucosegruppen nicht mehr enthalten waren, und daß es 21.0% 1-fach, 52.5% 2-fach und 26.5% 3-fach methylierte Glucosegruppen enthielt. Die wäßrigen Lösungen dieses nach seinem Methylgehalt etwa einer Dimethyl-cellulose entsprechenden Präparates waren nicht mehr kochbeständig, sondern flockten in der Hitze

aus. Die Annahme ist hiernach naheliegend, daß die Flockbarkeit wasserlöslicher Methyl-cellulosen beim Erhitzen ihrer Lösungen durch einen gewissen Gehalt an 3-fach methylierten Glucosegruppen bedingt ist. Daß im letzten Versuch, im Gegensatz zu den vorher mitgeteilten Versuchen, in zahlreiche Glucosegruppen auch 3 Methylgruppen eingeführt wurden, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in der zur Fortführung der Methylierung dienenden, aus fertiger Monomethyl-cellulose neu hergestellten Natrium-Cupri-Verbindung das Kupfer an einer anderen Stelle gebunden ist, wie in der Natrium-Cupri-cellulose selbst. Vielleicht enthält das erstere Salz, das wir nicht analysierten, überhaupt auch weniger komplex gebundenes Kupfer.

Es war von Interesse festzustellen, an welcher Stelle eines Glucose-Restes der Cellulose das Methyl zuerst eintritt. Dazu war eine Untersuchung des Monomethyl-methyl-glucosids erforderlich, das bei der Spaltung der Hemimethyl-cellulose in einer Gewichtsmenge von etwa 50% der Spaltungsprodukte entsteht. Diese Untersuchung, über die demnächst berichtet werden wird, wurde von dem einen von uns (R. Piwonka) ausgeführt. Sie ergab, daß es sich hier um ein in Stellung 3 methyliertes Methyl-glucosid handelt, daß also bei der Methylierung der Natrium-Cupri-cellulose zunächst etwa jeder 2. Glucose-Rest der Cellulose ein Methyl in Stellung 3 aufnimmt. Nach diesem Ergebnis hätte die Schlußfolgerung wohl am nächsten gelegen, daß der Eintritt der Methylgruppen in der Weise symmetrisch erfolgt, daß jeder der in der Cellulose präformierten Cellobiose-Reste gerade ein Methyl aufnehmen und die Hemimethyl-cellulose aus Ketten monomethylierter Cellobiosen bestehen würde. Dies ist aber nicht der Fall. Aus später an dieser Stelle zu veröffentlichenden Versuchen von Hrn. H. J. Schenck ergibt sich vielmehr, daß die hier beschriebene Hemimethyl-cellulose noch zahlreiche Cellobiose-Reste enthält, die frei von Methyl sind.

Beschreibung der Versuche.

Hemimethyl-cellulose.

1) 10 g Thallo-Cupri-cellulose³⁾ wurden mit 35 ccm 14-proz. Thallohydroxyd-Lösung und 10 g Methyljodid 4 Stdn. im Sieden erhalten. Das schleimige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser, Alkohol und Aceton ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gepulvert.

0.4544 g Sbst.: 0.2284 g CO₂ = 13.7% C; 0.4400 g Sbst.: 0.0752 g AgJ (Zeisel-Best.) = 0.859% Methyl-Kohlenstoff. Methyl-C: Cellulose-C = 1.0: 14.9.

Aus 7 g dieses analysierten, Thallojodid enthaltenden Rohproduktes wurde die Methyl-cellulose durch Schweizersches Reagens herausgelöst und durch Säure wieder gefällt.

Analysen der getrockneten Methyl-cellulose: 0.1322 g Sbst.: 0.2258 g CO₂ = 46.2% C; 0.1332 g Sbst.: 0.0702 g AgJ = 2.69% Methyl-C. Methyl-C: Cellulose-C = 1.00: 16.10.

Von den Analysen zahlreicher weiterer, auf gleiche Weise erhaltener methylierter Cellulosen seien noch die folgenden mitgeteilt, wobei zu bemerken ist, daß, da es sich hier nur um die Gewinnung von Verhältniszahlen (Methyl-Kohlenstoff zu Cellulose-Kohlenstoff) handelte, die zu analysierenden Substanzen nicht immer bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Die Werte, die sich für den Gesamt-Kohlenstoff bei der Analyse dieser meist noch wasserhaltigen Produkte ergaben, zeigen also nicht den

³⁾ Die Herstellung dieses Salzes ist in der voranst. Abhandl. von W. Traube u. A. Funk näher beschrieben.

wahren Kohlenstoffgehalt an, der sich nur aus den Analysen völlig getrockneter Substanzen ergeben kann.

2) 5 g Thallo-Cupri-cellulose wurden mit 12 ccm 14-proz. Thallohydroxyd-Lösung und 5 g Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, die Methyl-cellulose mit Schweizerischem Reagens herausgelöst, nach dem Wiederausfällen sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1448 g Sbst.: 0.2358 g CO₂ = 44.39% C; 0.1478 g Sbst.: 0.0786 g AgJ = 2.72% Methyl-C. Methyl-C: Cellulose-C = 1.0:15.3.

3) Gleicher Ansatz wie bei 2). Für die Methylierung wurde der Ansatz 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt.

0.1407 g Sbst.: 0.2295 g CO₂ = 45.03% C; 0.4049 g Sbst.: 0.2670 g AgJ = 3.3% Methyl-C. Methyl-C: Cellulose-C = 1.0:12.6.

4) Ansatz und Methylierung wie bei 3). Beim erstmaligen Auswaschen bzw. Aufschwemmen der Methyl-cellulose mit viel Wasser ließ man nur die größeren Flocken sich absetzen und goß die die feiner verteilten Bestandteile der Methyl-cellulose enthaltende Flüssigkeit ab. Die so erhaltenen Fraktionen des Reaktionsproduktes wurden, jede für sich, weiter gereinigt und auf die im vorigen Versuch beschriebene Weise analysiert. Methyl-C:Cellulose-C = 1.0:15.0 (grobflöckiges Produkt) bzw. 1.0:16.3 (feinflöckiges Produkt).

5) Zu den Versuchen dienten 15.5 g Methyl-cellulose, die aus 19.0 g Watte über das TI-Cu-Salz gewonnen und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren.

0.1467 g Sbst.: 0.2469 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.0534 g Sbst.: 8.5 ccm *n*/₂₀-Na₂S₂O₃ (Methoxylbest. nach Vieböck u. Brecher).

Cellulose C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ .	Ber. C 44.44, H 6.23.
Hemimethyl-cellulose C ₁₃ H ₂₂ O ₁₀ .	Ber. „ 46.10, „ 6.64, Methoxyl 9.7.
	Gef. „ 45.90, „ 7.21, „ 8.20.

Methyl-C: Cellulose-C = 1.0:13.4. Die Werte einer nach diesem Verhältnis zusammengesetzten methylierten Cellulose berechnen sich zu 46.12% C u. 7.10% H. Die Kupfer-Zahl dieser Methyl-cellulose wurde zu 4.1 bestimmt.

Spaltung der Hemimethyl-cellulose mit methylalkohol. Salzsäure.

a) In 2 Rohren wurden je 4 g Hemimethyl-cellulose (hergestellt über das TI-Cu-Salz) mit je 53 ccm 1-proz. wasserfreier methylalkohol. Salzsäure 65 Stdn. auf 132° erhitzt, wobei bis auf Spuren alles in Lösung ging. Die Verarbeitung der Rohrinhalte erfolgte nach Irvine und Hirst⁴⁾. Der anfallende hellgelbe Syrup (7 g) wurde sehr langsam im Hochvakuum fraktioniert, wobei der Druck zwischen 0.3 und 0.8 mm schwankte.

1. Fraktion (übergehend zwischen 100 und 170°) 1.319 g; 2. Fraktion (bis 190°) 0.916 g. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde direkt analysiert.

1. Fraktion 0.1260 g Sbst.: 0.2108 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.1319 g Sbst.: 0.3019 g AgJ.

Monomethyl-methyl-glucosid.	Ber. C 46.15, H 7.70, OCH ₃ 29.80.
Dimethyl-methyl-glucosid.	Ber. „ 48.68, „ 8.48, „ 41.89.
	Gef. „ 45.64, „ 7.35, „ 30.40.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 529 [1923].

2. Frakt. 0.1250 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 0.2646 g AgJ. d. h. 45.40% C u. 8.37% H; 26.40% OCH₃.

Rückstand. 0.1400 g Sbst.: 0.1978 g AgJ d. h. 18.80% OCH₃ (ber. für Methylglucosid 16.03% OCH₃).

b) Erhalten durch Spaltung von 8.0 g aus dem Tl-Cu-Salz hergestellter Hemimethyl-cellulose: 7.0 g Glucosidgemisch. In diesem war das Verhältnis Methyl-C:Cellulose-C = 3.0:11.7 (für Hemimethyl-cellulose ber. = 3.0:12.0).

Aus 6.3 g Glucosidgemisch ..	1. Frakt.	2. Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	Rückstd.
Erhalten in g	0.20	2.01	1.06	1.58	1.00
Methoxygehalt in %	34.5	29.8	24.6	16.10	14.0

Hieraus berechnet sich, daß im Glucosidgemisch 1.3% Dimethyl-glucosid enthalten waren, bzw. daß in nur etwa 1.3% der Glucosegruppen der Cellulose mehr als ein Methyl eingeführt worden war⁵⁾.

c) Tl-Cu-cellulose, die etwa 19.0 g Cellulose enthielt, wurde mit 150 ccm etwa 7-proz. Thallohydroxyd-Lösung und 50 g Methyljodid 6 Stdn. bei 37° geschüttelt und die Methyl-cellulose auf dem oben angegebenen Wege isoliert. Die aschefreie, bei 110° getrocknete Methyl-cellulose wog 15.5 g (Ausbeute etwa 82.0% d. Th.). Bei der Spaltung wurden aus 8.0 g Substanz 7.9 g Glucosidgemisch erhalten, das unter einem Druck von 0.1—0.2 mm fraktioniert wurde.

1. Frakt. (Sdp. bis 152°):	0.994 g;	Methoxygehalt	32.4%.
2. Frakt. (Sdp. 153°):	1.352 g;	„	28.9%.
Rückstand:	5.55 g;	„	22.6%.

Hieraus berechnet sich, daß das Glucosidgemisch zu 55.0% aus Methylglucosid, zu 42.0% aus monomethyliertem und zu 2.9% aus dimethyliertem Methylglucosid bestand.

d) 10 g Filtrierpapierschnitzel wurden mit 3.0 g Cuprihydroxyd vermischt und dem Gemisch 200 ccm 18-proz. Natronlauge zugefügt. Das Ganze blieb unter öfterem Umschütteln einige Stdn. sich selbst überlassen, worauf die gleichmäßig blauen Blättchen der Na-Cu-cellulose durch Abpressen so weit von der Lauge befreit wurden, bis das Verhältnis von 6.2 Natriumatomen⁶⁾ auf eine 12-C-Gruppe der Cellulose erreicht war. Das Salz wurde in nicht zu viel Wasser verteilt und der lebhaft geschüttelten und ab und zu gekühlten Flüssigkeit in kleinen Anteilen 24.3 g Methylsulfat zugefügt, die nach etwa 27 Min. verschwunden waren. Die zuerst mehrfach mit Wasser ausgewaschenen Schnitzel wurden in absol. Alkohol

⁵⁾ Bei den hier mitgeteilten Versuchen wurde davon abgesehen, die Glucoside durch Fraktionierung vollkommen voneinander zu trennen. Für die Zwecke dieser Arbeit genügte es, den Methoxygehalt jeder Fraktion zu ermitteln. Da die Methylglucoside, je höher sie methyliert sind, um so niedriger siedend, das Methylglucosid selbst aber den höchsten Siedepunkt besitzt, so mußten beim langsamen Destillieren die höchst methylierten Verbindungen immer schon in der ersten Fraktion enthalten sein und diese mußte von Methylglucosid frei bleiben. Andererseits konnten die höher methylierten Verbindungen nicht in die letzten Fraktionen gelangen, die nur Methylglucosid selbst und sein Monomethyl-Derivat enthalten konnten. Unter diesen Voraussetzungen können aus den Methoxygehalten der einzelnen Fraktionen deren Gehalte an den verschiedenen Glucosiden errechnet werden.

⁶⁾ Dieses Natrium ist im Preßkuchen teils in Gestalt von Na-Cu-cellulose, teils als Natriumhydroxyd enthalten.

gebracht, dem dann 20.0 ccm konz. Salzsäure zugefügt wurden. Nachdem alles Kupferhydroxyd gelöst war, wurde die Methyl-cellulose mit Alkohol kupfer- und säurefrei gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausbeute 8.4 g, d. h. etwa 80.0%. Das Produkt enthielt 8.7% Methoxyl. Die Gesamtmenge wurde gespalten, wobei 0.53 g = 6.6% von der Salzsäure nicht gelöst und 8.2 g Glucosidgemisch erhalten wurden. Der unangegriffene Rückstand enthielt 4.3% Methoxyl.

Die Fraktionierung	1. Frakt.	2. Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	Rückstd.
unter 0.1—0.2 mm lieferte in g	1.478	1.5300	2.340	0.785	1.800
Sdp.	bis 161°	bis 178°	bis 194°	bis 210°	—
Methoxylgehalt in %	31.5	29.3	23.8	16.2	12.4

Aus diesen Werten berechnet sich 1), daß 2.68% des Produktes höher als zu Hemimethyl-cellulose methyliert worden waren, 2), daß die Anzahl der Glucosegruppen, in die Methyl eingetreten war, sich zur Anzahl der nicht methylierten wie 1.0:1.1 verhält.

e) 6.8 g Hemimethyl-cellulose, hergestellt wie im vorigen Versuch aus Na-Cu-cellulose, 9.74% Methoxyl enthaltend, wurden gespalten. Erhalten 5.7 g Glucosidgemisch, während 0.35 g, die einen Methoxylgehalt von 5.5% aufwiesen und die 5.4% des Ausgangsmaterials ausmachten, unangegriffen blieben.

Die Fraktionierung unter	1. Frakt.	2. Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	Rückstd.
0.08 mm lieferte in g	0.599	1.170	2.160	0.614	0.829
Sdp.	bis 150°	bis 152°	bis 186°	bis 196°	—
Methoxylgehalt in %	32.6	30.8	24.2	19.0	13.8

Hiernach waren in 4.6% der Glucosegruppen mehr als ein Methyl und in 55.0% je ein Methyl eingeführt worden, während 40.4% der Glucosegruppen von der Methylierung nicht betroffen worden waren.

Glucosid-Spaltungen wasserlöslicher etwa 14.0—17.0% Methoxyl enthaltender Methyl-cellulosen.

a) 20 g Ramiefasern wurden durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln mit 6.0 g Cu(OH)₂ und 400 ccm 17-proz. Natronlauge in Na-Cu-cellulose übergeführt und letztere so weit abgepreßt, bis in der feuchten Substanz das Verhältnis von Cellulose (als C₁₂H₂₀O₁₀ berechnet) zu Natrium wie 1.0:9.7 geworden war. Der Rückstand wurde dann in 1400 ccm Wasser verteilt, dazu auf einmal 74.0 g Methylsulfat gefügt und das Gemisch 80 Min. geschüttelt. Das abgesaugte blaue Reaktionsprodukt wurde 2-mal mit je 2 l Wasser aufgeschwemmt, wieder abgesaugt und in 800 ccm absol. Alkohol gebracht, dem 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt wurden. Der farblos gewordenen Methyl-cellulose wurden, nachdem sie abgesaugt worden war, durch Extraktion mit Alkohol die in ihr noch enthaltenen Salze entzogen und sie bei 110° getrocknet. Ausbeute fast theoretisch. Die Kupfer-Zahl des Produktes lag bei 0.1; sein Methoxylgehalt betrug 14.07%. Die Methyl-cellulose löste sich bis auf Spuren in kaltem Wasser zu einer hochviscosen Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen zum Sieden klar blieb. In Alkohol war das Präparat wenig, in Benzol und Benzin kaum löslich. Bei der Spaltung mit methylalkohol. Salzsäure hinterließen 8.0 g einen nicht aufgeschlossenen Rückstand

von 0.25% des Ausgangsmaterials. Die Fraktionierung des 8.6 g betragenden Glucosidgemisches ergab:

1. Frakt. (bis 151°):	1.27 g;	Methoxylgehalt	36.28 %.
2. Frakt. (bis 155°):	2.14 g;	„	31.38 %.
Rückstand:	5.01 g;	„	23.96 %.

Hieraus errechnet sich, daß 25.6% der Glucose-Reste nicht methyliert, in 63.2% je ein Methyl und in 11.1% je 2 Methylene eingeführt worden waren.

b) Zur Spaltung verwendet 8.0 g einer in heißem wie kaltem Wasser klar löslichen, 17.1% Methoxyl enthaltenden Methyl-cellulose, hergestellt aus Ramie. Der durch die methylalkohol. Salzsäure nicht angreifene Anteil betrug 0.2% des Ausgangsmaterials.

1. Frakt. (135—143°; 0.06 bis 0.1 mm):	0.4633 g;	Methoxylgehalt	39.1 %.
2. Frakt. (bis 160°; 0.1 bis 0.16 mm):	3.3963 g;	„	34.2 %.
Rückstand:	4.605 g;	„	23.2 %.

Die Methyl-cellulose enthielt 18.8% doppelt, 57.3% einfach und 23.9% nicht methylierte Glucose-Reste.

Methylierung der Natrium-Cupri-cellulose mit Methylchlorid.

Cellulose wird in der oben angegebenen Weise in das Natrium-Kupfersalz übergeführt und dieses so weit von der Lauge abgepreßt, daß im Preßkuchen das Verhältnis Cellulose zu Natrium (teils in der Na-Cu-cellulose gebunden, teils als freies Natriumhydroxyd im Preßkuchen enthalten) etwa gleich 1:4 ist. Der wieder aufgelockerte Preßkuchen wird in ein während des Versuches auf 100° erhitztes Rohr gebracht, durch das Methylchlorid — einer Bombe entströmend — streicht. Durch eine in entsprechender Höhe vorgelegte Quecksilbersäule, die das aus dem Rohr tretende Gas zu überwinden hat, wird im Rohr ein Überdruck von etwa 1.5 Atmosphären erzeugt. Entweicht ebensoviel Methylchlorid als in das Rohr eintritt, so ist die Umsetzung beendet. Das durch Kupferoxyd gleichmäßig braun gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Hilfe von methylalkohol. Salzsäure entkupfert und mit Methanol extrahiert. So hergestellte Methyl-cellulosen waren bei einem Methoxylgehalt von 14.0—15.0% in Wasser zu hitzebeständigen Lösungen gut löslich.

Abgekürztes Verfahren zur Herstellung der in Wasser von jeder Temperatur löslichen Methyl-cellulose.

Stellt man die in Wasser von jeder Temperatur lösliche Methyl-cellulose mit Hilfe von Methylsulfat in Gegenwart von verhältnismäßig viel Wasser nach den obigen Vorschriften her, so kommt es bisweilen vor, daß gegen Ende der Methylierung das Reaktionsprodukt anfängt zu quellen, ja sogar sich aufzulösen. Dies erschwert natürlich sehr erheblich die Aufarbeitung des Ansatzes. Das Eintreten des obigen Übelstandes wird dadurch vermieden, daß man dem Methylierungsansatz als flockend wirkendes, d. h. hier die Quellung und Auflösung der entstehenden Methyl-cellulose verhinderndes Agens einige Prozent Natriumsulfat zufügt.

Die Herstellung der fraglichen Methyl-cellulose kann dadurch sehr vereinfacht werden, daß man, wie schon erwähnt, die für das Verfahren nötige Natrium-Cupri-cellulose nicht mit Hilfe von Kupferhydroxyd, sondern eines Kupfersalzes herstellt. Verwendet man hierbei Kupfersulfat, so entsteht beim Zusatz von Natronlauge zu dem Gemisch von Cellulose und diesem Kupfersalz so viel Natriumsulfat, daß ein weiterer Zusatz dieses oder eines anderen flockend wirkenden Salzes zu dem Methylierungsansatz sich erübrigt. Dies ist besonders auch dann der Fall, wenn man — was eine weitere Vereinfachung bedeutet — von vornherein für die Herstellung der Natrium-Cupri-cellulose nicht mehr Natronlauge verwendet, als für die sich anschließende Methylierung gerade nötig ist. Es hat sich nämlich ergeben, daß man für die Überführung der Cellulose in ihre Natrium-Kupfer-Verbindung mit nur soviel Lauge durchaus auskommt. Beschränkt man auf diese Weise gleich zu Anfang die Menge der Lauge, so ist das spätere sehr unbequeme Abpressen der überschüssigen Lauge — wobei auch ein Teil des flockend wirkenden Natriumsulfats verloren gehen würde — nicht mehr erforderlich. Statt ferner das Reaktionsprodukt zur Entkupferung mit alkohol. Salzsäure zu behandeln, kann man es auch mit Hilfe heißer, angesäuertes, verdünnter Magnesiumsulfat-Lösung entkupfern; denn in dieser ist die Methyl-cellulose völlig unlöslich. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände ergibt sich für die Herstellung der Methyl-cellulose folgende Vorschrift: 19.6 g zerfaserter Zellstoff werden mit 14.4 g gepulvertem kryst. Kupfersulfat gemischt, dazu 108 ccm 18-proz. Natronlauge gegeben und das Gemisch 1 Stde. gut durchgeschüttelt. Nachdem dieser Ansatz in verschlossenem Gefäß einige Zeit gestanden hat, werden ihm 43 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen zugefügt, wobei durch zeitweilige Kühlung zu starke Erwärmung der Flüssigkeit hintangehalten wird. Nach Zufügung allen Methylsulfats muß noch 1 Stde. weiter geschüttelt werden. Die feste blaue Masse wird nun abgesaugt, abgepreßt und in mindestens 80° heiße 8—10-proz. Magnesiumsulfat-Lösung eingetragen, der zur Auflösung des Kupferhydroxyds 5.9 g Schwefelsäure oder besser 14.8 g wasserfreies Natriumbisulfat zugesetzt werden. Nachdem alles Hydroxyd sich gelöst, wobei man möglichst rasch arbeitet, und wobei die Flüssigkeit sich nicht erheblich abkühlen darf, wird die Methyl-cellulose auf heißer Nutsche mit heißer Magnesiumsulfat-Lösung bis auf Freiheit von Kupfer und Säure ausgewaschen, scharf abgepreßt und im Hochvakuum nicht zu scharf getrocknet. Das dem Präparat noch anhaftende Magnesiumsalz, das, sofern es noch etwas wasserhaltig ist, in Methanol löslich ist, wird der Methyl-cellulose durch Extraktion mit Methanol entzogen.