

Oxydationsdauer kann erheblich verringert werden, wenn die Aceton-Lösung des Aconitins mit Permanaganat auf der Maschine geschüttelt wird. Ist Entfärbung eingetreten, wird jeweils ein weiteres Fünftel des Oxydationsmittels zugegeben. In dieser Weise konnten 5 g Aconitin in 20 Stdn. oxydiert werden. Zers.-Pkt. des reinen Präparats 275—277°.

9.90, 8.966 mg Sbst.: 2.99, 2.98 ccm $n/_{100}$ -NaOH. — 8.596, 8.791 mg Sbst.: $v_0 = 1.23$ ccm CH_4 (95%), $v_0 = 1.27$ ccm CH_4 (95%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{N}$ (633.34). Ber. $\text{CH}_4(\text{C}) 4.74$. Für 4 akt. H-Atome 0.64.

Gef. „ 4.53, 4.99. „ 4 „ „ 0.64, 0.65.

2.382 mg Sbst. (gelöst in 2.00 ccm Eisessig): 19.3 mg PtO_4 . Nach 50 Min. Endwert: 3.23 Mol. H_2 .

Aconin-Chlorhydrat.

Die totale Verseifung wurde mit Wasser im Einschmelzrohr durch 5-stdg. Erhitzen auf 160—170° erreicht¹⁾.

Aconin-Chlorhydrat wurde durch Einengen der wässr. Lösung im Exsiccator krystallin gewonnen und 2-mal aus Aceton, das 4% Wasser enthielt, umkristallisiert. Zers.-Pkt. 170—172°. Das so erhaltene Dihydrat wurde bei 100° über P_2O_5 im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet.

22.48 mg Sbst.: 2.81 ccm $n/_{100}$ -NaOH.

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl}$ (535.83). Ber. $\text{CH}_4(\text{C}) 2.80$. Gef. $\text{CH}_4(\text{C}) 1.88$.

4.390 mg Sbst. gelöst in 2.00 ccm Eisessig: 21.4 mg PtO_4 .

Nach 18 Stdn. keine Wasserstoffaufnahme.

356. Richard Piwonka: Zur Kenntnis der Hemimethyl-cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juli 1936.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ berichteten W. Traube, R. Piwonka und A. Funk über eine Hemimethyl-cellulose, die durch Einwirkenlassen von Alkylierungsmitteln auf die Normannsche Natrium-Cupri-cellulose erhalten worden war. Die Spaltung dieser Methyl-cellulose mit methylalkohol. Salzsäure nach dem Verfahren von Irvine und Hirst hatte etwa zu gleichen Teilen einfach methyliertes Methyl-glucosid und Methyl-glucosid selbst ergeben. Dieser Befund sowie die Wahrscheinlichkeit, daß das komplex gebundene Kupfer der Ausgangs-Cellulose-Verbindung eine gewisse orientierende Wirkung auf das Alkylierungsmittel ausüben konnte, machten es wahrscheinlich, daß eine bestimmte Hydroxylgruppe der Glucose-Einheiten besonders prädestiniert für die Umsetzung mit dem Methylierungsmittel war. Es gelang, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen.

Übereinstimmend war von mehreren Forschern²⁾ bei der glucosidischen Spaltung von Trimethyl-cellulose nur 2.3.6-Trimethyl-methyl-glucosid erhalten worden, dessen Konstitution durch oxydativen Abbau sichergestellt worden war. Es kam daher auch für den Eintritt der Methylgruppe bei der

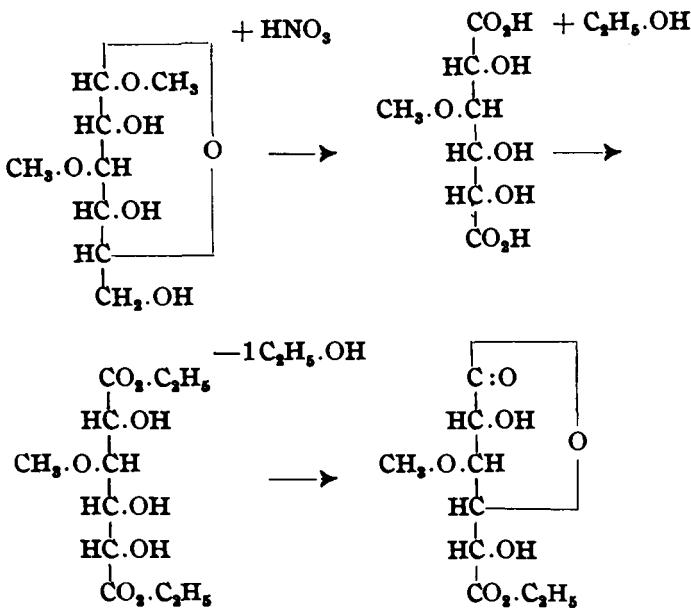
¹⁾ B. 68, 1483 [1936].

²⁾ Irvine u. Hirst, Journ. chem. Soc. London 123, 518 [1923]; Hess u. Weltzien, A. 442, 49 [1923].

Entstehung der Hemimethyl-cellulose nur eines dieser 3 Hydroxyle im Glucosemolekül in Frage.

Es ließ sich zunächst die Stellung 2 ausschalten durch die Isolierung eines einfach methylierten Osazons aus dem Spaltungsprodukt der Hemimethyl-cellulose. Um zwischen Stellung 3 und 6 zu entscheiden, wurde das Methyl-methyl-glucosid unter geeigneten Bedingungen der Oxydation unterworfen, wobei entweder das Methoxyl unter Bildung einer Carboxylgruppe abgesprengt oder aber eine methylierte Zuckersäure erhalten werden mußte. Meine Versuche ergaben, daß das letztere der Fall ist. Die Zuckersäure wurde in Gestalt sowohl ihres Diäthylesters wie auch des Lacton-monoäthylesters isoliert.

Die folgenden Projektionsformeln sind schematisch aufzufassen. Es ist nicht untersucht worden, ob es sich um ein γ -Lacton handelt, doch spricht die Entstehung sowie die geringe Hydrolysengeschwindigkeit sehr dafür.



Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Hemimethyl-cellulose dienten Ramiefasern, die mit Hilfe von 4.12-n. Natronlauge und feinstzerriebenem Kupferchlorid, das in einer Menge von 1 Mol. auf 1 Mol. Cellulose ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$) zugefügt war, in die Natrium-Cupri-cellulose übergeführt wurden. Durch Abpressen der überschüssig. Lauge wurde dann das Mol.-Verhältnis von Cellulose zu Natrium auf 1:10 gebracht. Die Methylierung geschah in der Weise, daß man 6.5 bis 6.8 Mol. Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur 60 Min. auf die sich in wässr. Aufschwemmung befindliche Cellulose-Verbindung unter Schütteln einwirken ließ. Die hierbei hellblau gewordenen Fasern wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 85-proz. Äthylalkohol gebracht, dem etwas mehr als die dem Kupfer des Ansatzes entsprechende Menge Salzsäure zugesetzt war. Nach Auflösung allen Kupfers

wurde das der Hemimethyl-cellulose anhaftende Kupferchlorid mit Alkohol ausgezogen und die reine Methyl-cellulose bei 105° getrocknet. Aus mehreren Versuchen ergaben sich Methyl-cellulosen, deren Methoxylgehalt immer zwischen 8.68 und 9.62% lag; für Hemimethyl-cellulose berechnen sich 9.17%. Die Spaltung wurde gemäß den Vorschriften von Irvine u. Hirst³⁾ vorgenommen, das methylierte Methyl-glucosid, das zu etwa 50% im Glucosidgemisch vorhanden war, durch Destillation im Hochvakuum isoliert und schließlich durch Rektifizieren völlig rein erhalten; Sdp._{0.1} 156°.

Methyl-glucosazon.

Es gelingt leicht, durch 50 Min. langes Kochen des Methyl-methyl-glucosides mit 5-proz. wäbr. Salzsäure die glucosidisch gebundene Methylgruppe abzuspalten und nach Entfernung der Säure mit Hilfe von Silbercarbonat den methylierten freien Zucker zu erhalten. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf 80° schied sich dann recht bald ein Osazon ab, das nach dem Reinigen und Trocknen, übereinstimmend mit den Literaturangaben bei 178—180° schmolz; Ausbeute 52%. Da eine Osazongewinnung meist nicht quantitativ zu gestalten ist, wurde, zur Kontrolle der möglichen Ausbeute und um die Abwesenheit einer Methylgruppe in Stellung 2 auch in einem Bruchteil des glucosidischen Spaltungsproduktes wahrscheinlich zu machen, ein Parallelversuch zur Herstellung des Osazons der Glucose selbst durchgeführt. Unter gleichen Bedingungen wurden hier 54% der theoret. Ausbeute gewonnen. Gegen das Vorliegen eines Gemisches von in verschiedenen Stellen methylierten Glucosiden in dem obigen Spaltungsprodukt spricht auch der vorher erwähnte einheitliche Siedepunkt des letzteren.

Methoxylbestimmung nach Vieböck^{4).}

0.0762 g Sbst.: 12.1 ccm n_{10} -Na₂S₂O₈. Ber. für C₁₅H₂₄O₄N₄ 12.28.

Methyl-zuckersäure-diäthylester und Methyl-zuckersäure-lacton-monoäthylester.

Zur Oxydation des Methyl-methyl-glucosides wurde Salpetersäure (*d* 1.2) benutzt. Als Vorversuch führte ich eine Oxydation an 8 g Methyl-glucosid durch, die in Anlehnung an Angaben von Irvine u. Hirst⁵⁾ bei 65° vorgenommen wurde. Nach 5 Stdn. war die Oxydation beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der größte Teil der Säure durch Abdestillieren bei 60 bis 70° und 12 mm Druck unter gleichzeitiger kontinuierlicher Zugabe von etwa 600 ccm Wasser entfernt. Nach dem Neutralisieren mit Kaliumcarbonat und Ansäuern mit Essigsäure krystallisierte über Nacht das saure Kaliumsalz der Zuckersäure aus, woraus sich auch leicht das Silbersalz gewinnen ließ. Bei dem methylierten Glucosid, das in gleicher Weise der Oxydation unterworfen wurde, gelang es jedoch nicht, auf diese Art die methylierte Zuckersäure zu isolieren. Das Kaliumsalz krystallisierte nicht und das Silbersalz, das aus dem zur Trockne gebrachten Salzgemisch erhalten wurde, zersetzte sich trotz guter Kühlung.

Es wurde nunmehr darauf verzichtet, die Zuckersäure als Salz zu identifizieren, sondern versucht, sie als Diäthylester zur Analyse zu bringen.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **128**, 518 [1923].

⁴⁾ B. **68**, 3207 [1930].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1213 [1922].

Die Überführung in den Ester gelang, nachdem aus dem Oxydationsprodukt auf vorher beschriebene Weise der größte Teil der Säure entfernt war, durch Zugabe und gleichzeitiges Abdestillieren von absol. Äthylalkohol, das man solange fortsetzte, bis die Substanz keine Salpetersäure mehr enthielt. Zum Schluß wurde noch 2 Stdn. im Vakuum auf 100° erhitzt, um u. U. noch vorhandene Spuren von Wasser zu entfernen, und der erhaltene hellgelbe Sirup der Destillation unterworfen.

Mehrere Versuche, die in dieser Weise durchgeführt wurden, ergaben jeweils als erste Fraktion Methyl-zuckersäure-diäthylester, der bei 161°/2 mm siedete. Ein kleiner Vorlauf erwies sich ebenfalls als dieser Ester. Während der Destillation ging aber ein Teil des Esters unter Abspaltung eines Alkoholmoleküls in das methylierte Lacton des Zuckersäure-monoäthylesters über, so daß die zweite Fraktion, die bis 186°/1.8 mm aufgefangen wurde, aus einem Gemisch des Diesters und des Lactons bestand. Bei 184°/1.5 mm destillierte schließlich das reine Lacton, das nach einigen Tagen zu einem krystallinen Brei erstarrte. Es ließ sich aus Äther gut umkrystallisieren und fiel vornehmlich in 6-seitigen harten Prismen an; Schmp. 103—104°, $[\alpha]_D^{20} : +8.1^\circ$.

Vor der Destillation überzeugte ich mich durch eine Gesamtalkoxyl-Bestimmung daß nicht etwa ein Gemisch von Methyl-zuckersäure-diäthylester und methylfreiem Ester vorlag. In einigen Fällen wurde ein etwas zu niedriger Wert gefunden, doch ließ sich zeigen, daß dieser Fehler auf den Verlust von Äthylalkohol infolge Lactonbildung zurückzuführen war. Diese Abspaltung von Äthylalkohol wurde ja auch bei der Destillation und zwar in weit stärkerem Maße beobachtet.

Methyl-zuckersäure-diäthylester.

Gesamtalkoxyl-Bestimmung: 0.0274 g Sbst.: 17.45 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ber. 17.60.

Methoxyl-Bestimmung nach Verseifung der beiden Äthylester-Gruppen mit Barytlauge.

0.0528 g Sbst.: 11.30 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ber. 11.32.

0.1312 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₈ (280.2). Ber. C 47.12, H 7.18. Gef. C 47.46, H 7.09.

Methyl-zuckersäurelacton-monoäthylester.

Gesamtalkoxyl-Bestimmung: 0.0230 g Sbst.: 11.75 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ber. 11.80.

Methoxyl-Bestimmung nach Verseifung der Äthylestergruppe mit Barytlauge. 0.059 g Sbst.: 14.90 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ber. 15.10.

0.0685 g Sbst.: 0.1157 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₉H₁₄O₈ (234.1). Ber. C 46.13, H 5.99. Gef. C 46.1, H 6.03.

Aus diesen Ergebnissen folgt in Verbindung mit den oben angestellten theoretischen Erwägungen, daß die beiden analysierten Zuckersäure-Derivate die Methylgruppe in Stellung 3 enthalten. Hieraus folgt aber weiter, daß bei der Methylierung der Natrium-Cupri-cellulose in obigen Versuch der Eintritt des Methyls in die Glucosegruppen der Cellulose in Stellung 3 erfolgte und zwar offenbar ausschließlich in dieser Stellung.