

132. Kurt Hess und Fritz Neumann: Zur Kenntnis der „Endgruppen“-Methode bei Polysacchariden von W. N. Haworth und H. Machemer.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. März 1937.)

W. N. Haworth und H. Machemer¹⁾ haben erkannt, daß durch den Nachweis von Tetramethyl-glucose in den Hydrolysenprodukten der Methyl-cellulose eine Entscheidung darüber herbeigeführt werden kann, ob in dem Cellulosemolekül eine offene Kette (Tetramethyl-glucose als Endgruppe) oder eine ringförmige Anordnung der Glucosegruppen vorliegt, und daß im Falle einer offenen Kette durch quantitative Bestimmung der Tetramethyl-glucose eine Möglichkeit zur Ermittlung der Kettenlänge gegeben ist.

Haworth und Machemer kommen zu dem Ergebnis, „daß durch die Festlegung der einen endständigen Gruppe des Cellulosemoleküls zwischen den beiden Möglichkeiten einer offenen Makro-Molekül-Kette und eines in sich geschlossenen großen Ringes experimentell“ zugunsten der Kette entschieden ist und „daß das Cellulosepräparat nicht weniger als 50 und nicht mehr als 100 Cellulose-Reste enthalten kann“²⁾. Die Haworthschen Folgerungen sind allgemein anerkannt³⁾ und mit bestätigenden Feststellungen anderer Art über die Konstitution der Cellulose in Zusammenhang gebracht worden.

Wir beabsichtigten, diese offenbar übersichtliche und elegante Methode für einen exakten Vergleich von Cellulosepräparaten verschiedener Herkunft und Vorbehandlung heranzuziehen. Dabei sind grundsätzliche Schwierigkeiten aufgetreten, die die von Haworth und Machemer befolgte Arbeitsweise für eine Behandlung der Endgruppen-Frage als nicht zweckmäßig erscheinen lassen. Die bei der Nacharbeitung ihrer Angaben gemachten Erfahrungen führten uns zu Abänderungen, die unter Beibehaltung des an sich wertvollen Grundgedankens der englischen Autoren gestatten, das Problem der Endgruppe bei den Polysacchariden und den damit zusammenhängenden Fragen erneut aufzurollen.

Zur Durchführung des Verfahrens diente Haworth und Machemer ein aus Baumwolle hergestelltes, für die Methylierung bevorzugt geeignetes Cellulose-acetat, aus dem durch Hydrolyse und nachfolgende Glucosidifizierung mit Methanol Tetramethyl-glucose als Methyl-glucosid durch Destillation nachgewiesen und „quantitativ“ bestimmt werden konnte.

Unsere Einwände gegen die Arbeitsweise von Haworth und Machemer beziehen sich zunächst auf folgende Punkte:

1) Das Ausgangsmaterial, eine acetonlösliche Acetyl-cellulose (Cellit) ist für eine Entscheidung, ob Ring oder Kette, gänzlich ungeeignet, da bei seiner Darstellung (Acetylierung von Baumwolle mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Sulfurylchlorid nach dem Verfahren von Barnett⁴⁾)

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2270.

²⁾ W. N. Haworth, zusammenfassender Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft, B. 65 (A) 60 [1932].

³⁾ vergl. z. B. Tollens-Elsner, Handb. d. Kohlenhydrate, Leipzig 1935, S. 548.

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 40, 8 [1921]; J. C. Irvine u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London 121, 1585 [1922]; vergl. dazu K. Hess, Chemie der Zellulose, Akad. Verlag Leipzig 1928, S. 390.

und nachfolgende teilweise Verseifung der Essigsäuregruppen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure) Spaltung der Cellulose in gewissem Umfange nachweislich nicht zu vermeiden ist und die entstandenen Spaltungsprodukte auch durch die von Haworth und Machermer dafür ergriffenen Maßnahmen nicht völlig abgetrennt werden können. Infolgedessen bleibt unbekannt, inwieweit der ermittelte Endgruppengehalt der Cellulose durch diese Spaltungsprodukte vorgetäuscht ist.

2) Eine quantitative Abtrennung von Tetramethyl-methyl-glucosid von den übrigen Spaltzuckern ist unter den von Haworth und Machermer angegebenen Bedingungen nicht möglich. Es findet nur eine in gewissen Grenzen erfolgende Anreicherung des Pentaäthers in den Spitzenfraktionen bei der fraktionierten Destillation statt, während nicht unwesentliche Anteile in den Mittelfraktionen verbleiben. Diese können durch den Brechungsindex oder den Methoxylgehalt deshalb nicht erfaßt werden, weil in diesen Mittelfraktionen neben Tetraäther unvermeidliche Anteile niedriger Methyläther enthalten sind, die die Kennzahlen des Pentaäthers überlagern bzw. kompensieren.

Es war daher notwendig, ein chemisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Pentaäthers auszuarbeiten, über das in der folgenden Mitteilung berichtet wird und das, wie aus der dritten Mitteilung hervorgeht, geeignet ist, auch die Frage exakt zu prüfen, ob in der natürlichen Cellulose eine Endgruppe enthalten ist.

Wir berichten zunächst über die Nachprüfung der Haworthschen Angaben, wobei wir uns auf eine beispielsweise Wiedergabe unserer umfangreichen Versuchsreihen⁵⁾ beschränken müssen.

Acetonlösliche Acetyl-cellulose nach Haworth (Haworth-Cellit).

W. N. Haworth und H. Machermer⁶⁾ geben an, daß der handelsübliche Cellit sich nicht so vollständig methylieren läßt wie ein nach einer neuen Vorschrift gewonnenes acetonlösliches Präparat. Wir haben uns daher dieses Cellulose-acetat genau nach Vorschrift hergestellt⁷⁾. Da das Acetat nach seinen Löslichkeitseigenschaften in die Cellitgruppe gehört, mit handelsüblichem Cellit aber nicht identisch ist, bezeichnen wir es im folgenden einfachheitshalber als Haworth-Cellit. Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Eigenschaften unseres Präparates mit denen der englischen Autoren übereinstimmen.

Tabelle 1. Eigenschaften des Haworth-Cellits.

Autoren	Ausbeute % d. Th.	% CH ₃ .CO ₂ H	$[\alpha]_D^{20}$ CHCl ₃	Fehling- Reaktion	η_{rel}
Haworth und Mitarbeiter	70—80	56—58	—18 ^o	0	„very viscous“
Hess u. Mitarbeiter	76	59.3	—17.9 ^o	0	3.39*)

*) 1% in Aceton; die Angabe der englischen Autoren „very viscous“ ist selbstverständlich unzureichend. Wir führen dies lediglich in Ermangelung anderer Angaben an, da die Autoren bemerken, daß „products less viscous“ für die weitere Prüfung ungeeignet seien.

⁵⁾ An den Destillationsversuchen zur Trennung der Spaltzucker waren wesentlich auch Hr. Dr. E. Garthe u. später vorübergehend Hr. Dr. C. Trogus, die die Versuchsergebnisse gegenseitig kontrolliert haben, beteiligt.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2275.

⁷⁾ l. c. S. 2273.

Triacetat aus Haworth-Cellit und dessen Reinigung.

Auch bei diesem Acetat, das H. und M. zur Kontrolle der Einheitlichkeit (einmalige Fraktionierung mit Aceton-Alkohol) ihres Cellitpräparates aus diesem mit Essigsäure-anhydrid-Natriumacetat bereitet haben, hielten wir uns an ihre Vorschrift, allerdings mit der notwendigen Abänderung eines Zusatzes von Eisessig⁸⁾ (90 g wasserfreies Natriumacetat in 160 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung in 900 ccm Essigsäure-anhydrid eingetragen); Eigenschaften in Tab. 2.

Tabelle 2. Eigenschaften des Triacetates aus Haworth-Cellit.

Autoren	Ausgangs- menge in g	Reaktions- produkt in g	$[\alpha]_D$ CHCl_3 *)	η_{rel} 1% in CHCl_3 *)
Haworth und Mit- arbeiter	200	?	—18/19°	?
Hess und Mitarbeiter	120	112	—22°	1.62

*) Bei Gegenwart von etwas Alkohol.

Zur Reinigung wurde das Präparat zweimal mit je 2 l Aceton ausgekocht, wobei 12.3 g in Lösung gingen (Frakt. a, weitere Verarbeitung s. S. 713). Dieser Anteil hatte denselben Drehwert wie das rohe Präparat, $[\alpha]_D$: —22.1° (Chloroform-Äthanol). Durch zweimaliges Auskochen des verbliebenen Rückstandes mit je 1 l reinem Chloroform gingen 8.8 g in Lösung, $[\alpha]_D$ ebenfalls —22.1°. Da eine Aufteilung in dieser Weise nicht zu erzielen war, nach früheren Erfahrungen⁹⁾ dieses Ergebnis aber nicht zur Annahme einer Einheitlichkeit des Präparates berechtigt, wurde eine fraktionierte Extraktion in Anlehnung an die früher beschriebene Feinfraktionierung der Grendextrin-acetate durchgeführt. Das Präparat (88 g) wurde nach der oben beschriebenen Behandlung mit Aceton und Chloroform in Chloroform suspendiert, die Lösung zum Sieden erhitzt und unter fortgesetztem Sieden allmählich mit soviel Methanol versetzt, daß (nach vorübergehender vollständiger Auflösung) nur sehr geringe Anteile in Lösung blieben. Der gelöste Teil enthielt entsprechend dem niedrigen Drehwert angereichert die abgebauten Bestandteile. Die Operation wurde so oft wiederholt, bis die Eigenschaften des gelösten Anteiles mit denen des Bodenkörpers übereinstimmten. Da die Löslichkeit des Acetates mit Abnahme der dextrinartigen Anteile abnimmt, ist es notwendig, bei wiederholter Extraktion das Verhältnis Chloroform-Methanol bzw. das Flottenverhältnis so zu verändern, daß noch genügende (aber nicht zu große!) Substanzmengen in Lösung verbleiben. In Tab. 3 sind die für das untersuchte Präparat geeigneten Mengenverhältnisse sowie die Drehwerte der extrahierten Anteile zusammengestellt. Der Drehwert des Rückstandes ($[\alpha]_D^{20}$: —22.7°) stimmte mit dem der letzten Extraktion (Nr. 8) praktisch überein.

⁸⁾ Da eine Auflösung des Natriumacetats in reinem Essigsäureanhydrid nicht eintritt, die englischen Autoren aber angeben, daß nach 5 Min. vollständige Lösung erfolgt sei, vermuten wir, daß auch sie Eisessig zugesetzt haben.

⁹⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491. 60 [1931].

Tabelle 3. Fraktionierte Extraktion von Triacetat aus Haworth-Cellit.

Nr. der Extraktion	Rückstand in g	Chloroform in ccm	Methanol in ccm	gelöster Anteil g	$[\alpha]_D^{20}$ (Chloroform)
	88 *)	900	1100	0.41	—16.0
1	87.6	900	1100	0.17	—16.6
2	87.4	950	1050	1.5	—21.3
3	85.9	2250	2750	0.20	—19.0
4	85.7	2250	2750	0.06	—20.0
5	85.6	1850	2150	0.08	—21.3
6	85.5	975	1025	0.2	—21.8
7	85.4	2430	2570	0.42	—22.0
8	84.9	1475	1525	1.24	—22.5

*) Ausgangsmaterial.

Wenn auch nach dieser Behandlung die Gegenwart von restlichen geringen Mengen dextrinartiger Anteile gewiß noch nicht ausgeschlossen ist, so ist diese Art der Reinigung doch der von den englischen Autoren befolgten Zerlegung in größere Teilfraktionen unbedingt überlegen. Dies ist für den vorliegenden Fall durch die oben beschriebene Vorbehandlung mit Aceton-Chloroform bewiesen, die zu Fraktionen führt, in denen nach Drehwert und Reduktionsvermögen eine Abtrennung bzw. die Gegenwart dextrinartiger Bestandteile überhaupt nicht bemerkt wird. Auch in den oben zunächst erfolglos abgetrennten Fraktionen ist die Anwesenheit reduzierender Dextrinanteile nachweisbar, wenn man die Methode der Abtrennung geringer Spitzenfraktionen befolgt. Frakt. a von S. 712 (12.3 g, $[\alpha]_D^{20}$: —21.1°) wurde mit 500 ccm Aceton-Äthanol (1:1) 2 Stdn. ausgekocht und abzentrifugiert. Die Lösung enthielt 0.54 g Substanz vom Drehwert $[\alpha]_D^{20}$: —16.4°, die Fehlingsche Lösung deutlich reduziert.

Nach diesen Ergebnissen müssen wir folgern, daß die von H. und M. für die Endgruppen-Bestimmung herangezogenen Cellit-Präparate noch keineswegs einheitlich und frei von bei der Herstellung des Cellits entstandenen Hydrolysen-Produkten waren.

Methyl-cellulose aus Haworth-Cellit.

Auch bei der Methylierung bielten wir uns an die Angaben von Haworth und Mitarbeitern¹⁰⁾. 120 g Cellit wurden zu 5 Vol.-% in Aceton gelöst und jeweils 400 (bzw. 200) ccm Lösung bei etwa 55° unter energischem Rühren in der Weise mit 240 (bzw. 120) ccm Dimethylsulfat und 600 (bzw. 330) ccm 30-proz. Natronlauge methyliert, daß in Abständen von 10 Min. $\frac{1}{10}$ dieser Reagensmengen gleichzeitig zugegeben wurden (Rückflußkühler). Nach Beendigung der Reaktion Aceton abdestillieren, heiß filtrieren, mit heißem Wasser die anorganischen Salze auswaschen und mit Aceton-Äther das Wasser verdrängen. Das feine weiße Pulver zunächst an der Luft, dann im Exsiccator über Chlorcalcium trocknen.

23 in dieser Weise durchgeführte Methylierungsversuche ergaben in keinem Falle eine Methyl-cellulose mit den theoretischen von Haworth¹¹⁾

¹⁰⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London **1931**, 821.

¹¹⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, l. c. 822, 1. Absatz.

angegebenen Methoxylgehalt (vergl. Tab. 4). Entsprechend den bekannten Erfahrungen erreichen auch die nach diesem Verfahren dargestellten Präparate bei einmaliger Methylierung sehr selten 43% OCH_3 , niemals 45.6%. Der durchschnittliche Wert einer größeren Zahl von Ansätzen ist etwa 40–41% OCH_3 , wenn gelegentlich ausfallende, wesentlich tiefere Werte (Vers. Nr. 9 und 23 in Tab. 4) unberücksichtigt bleiben. Eine Erhöhung des Methoxylgehaltes ist nur durch Wiederholung der Methylierung zu erreichen, wobei die unlängst festgestellten Einschränkungen gelten¹²⁾. Unsere Erfahrungen stehen in Übereinstimmung mit denen anderer Autoren¹³⁾, denen es auch nicht gelungen ist, die Ergebnisse von Haworth und seinen Mitarbeitern zu reproduzieren.

Tabelle 4. Methylierung von acetonlöslicher Acetyl-cellulose (Cellit) mit Dimethylsulfat und 30-proz. Natronlauge bei 55°.

Vers. Nr.	Cellit-Art	Ausbeute in % d. Th.	% OCH_3	
1	Haworth-Cellit aus Linters	85	39.1	
2		87	42.2	
3		85	39.5	
4		89	40.7	
5		87	40.2	
6		86	39.4	
7		86	41.2	
8		72	40.2	
9		78	33.9	
10		93	38.5	
11		—	41.7	
12		—	40.4	
13		—	39.5	
14		91.3	41.7	
15	Haworth-Cellit aus Ramie	93	43.5	
16		94	42.5	
17		95	41.8	
18		82	39.6	
19		73	41.5	
20		81	38.3	
21		—	36.4	
22		69	39.1	
23		69	33.0	
24		Handels-Cellit (I.-G. Farben- industrie, Werk Dormagen)	79	39.1
25			89	38.7
26	—	35.8		

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß es für die Methylierung keinen Vorteil bringt, den von Haworth eigens hergestellten Cellit zu verwenden.

¹²⁾ K. Hess, G. Abel, W. Schön u. W. Komarewsky, *Cellulosechem.* **16**, 69 [1935]; vergl. dort auch Fußn. 8 auf S. 70, in der bereits kurz über das ungünstige Ergebnis bei der Wiederholung der Haworthschen Versuche berichtet worden ist.

¹³⁾ Man vergl. z. B. die unlängst erschienene Arbeit von P. Karrer u. E. Escher (*Helv. chim. Acta* **19**, 1196 [1936]), denen es auch nicht gelungen ist, den hohen Methoxylwert bei der Arbeitsweise von Haworth zu erreichen, sondern nur 41.8% OCH_3 ; vergl. auch I. Barsha u. H. Hibbert, *Journ. Amer. chem. Soc.* **58**, 1006 [1936].

In Tab. 4 sind unter Vers.-Nr. 24 bis 26 die Ergebnisse bei Verwendung von Handels-Cellit angegeben, woraus hervorgeht, daß der durchschnittlich nach einer Methylierung erreichte Methoxylgehalt etwas unterhalb des Durchschnittswerts für Haworth-Cellit liegt. Die Versuche Nr. 15 bis 23 sind mit einem Haworth-Cellit ausgeführt, der aus käuflicher Ramiefaser dargestellt war. Die Ergebnisse sind dieselben wie bei Verwendung von Linters.

Versuche zur Hochmethylierung.

a) Mit Dimethylsulfat und Alkali: Die Hochmethylierung der entsprechend Tab. 4 erhaltenen Präparate erfolgte nach den Angaben von K. Hess und F. Neumann¹⁴⁾. Aus Tab. 5 geht hervor, daß der hierbei erreichte maximale Methoxylgehalt 42.9% nicht überschreitet. Bei fortgesetzter Methylierung nimmt er in Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Versuchsergebnissen¹⁵⁾ ab.

b) Mit Dimethylsulfat und Alkali bei Gegenwart von Aceton: 77.5 g eines Präparates, entspr. Vers. Nr. 14 in Tab. 4, wurden in 500 ccm Aceton zu einer feinen Suspension aufgeschlämmt und bei 55° mit 600 ccm 30-proz. Natronlauge und 240 ccm Dimethylsulfat in Portionen wie oben methyliert. Der Methoxylgehalt war nur wenig verändert (41.85%). Nach Wiederholung dieser Operation erhöhte er sich auf 42.6%. Um die Methylaufnahme zu beschleunigen, wurde jetzt nach dem früher ausgearbeiteten Tropfverfahren¹⁶⁾ weitermethyliert. Die Substanz wurde zu diesem Zweck nach längerem Verweilen in 45-proz. Natronlauge (1 l) mit 100 ccm Dimethylsulfat bei 50° im Verlaufe von 7 Stdn. gleichmäßig tropfenweise unter Rühren versetzt. Aufarbeitung wie üblich. Eine Wiederholung der Operation ergab 75.5 g (entspr. 90% d. Th. bezogen auf den ursprünglich verwendeten Cellit) eines Präparates mit 44.0% OCH₃.

Tabelle 5. Hochmethylierung.

Zusammengefaßte Präparate Vers.-Nr. entspr. Tab. 4	g Subst.	% OCH ₃		
		Zahl der Nachmethylierungen*)		
		1	2	3
3—6	51.3	41.0	42.9	42.3
7, 8, 24, 25	48.2	42.0	42.3	42.6
9—12	50.2	43.2	42.9	—

*) Bei jeder Methylierung (Zimmertemperatur) 100 ccm Dimethylsulfat und etwa 750 ccm 45 gew.-proz. Natronlauge.

¹⁴⁾ B. 68, 1364 [1935].

¹⁵⁾ K. Hess, G. Abel, W. Schön u. W. Komarewsky, Cellulosechem. 16, 74 [1935]. Auf die Erfahrungen dieser Untersuchung sei auch gegenüber der Mitteil. von P. Karrer u. G. Escher (Helv. chim. Acta 19, 1192 [1936]) hingewiesen, daß die maximale Methylaufnahme von natürlichen Fasern bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali hinter der Theorie merklich zurückbleibt. In der Mitteil. von Hess, Abel, Schön u. Komarewsky sowie der anschließenden von G. Abel u. K. Hess (Cellulosechem. 16, 78 [1935]) findet sich die experimentelle Begründung für diese Erscheinung, die nicht konstitutioneller Natur, sondern durch den heterogenen Charakter der Reaktion bedingt ist, bei der die Micelle der Faser trotz oftmaliger Nachbehandlung nicht gleichmäßig durchreagieren. Nach den Fraktionierungsverfahren von Hess u. Mitarb. (vergl. auch schon K. Hess u. H. Pichlmayr, A. 450, 29 [1926]) gelingt es ohne besondere Schwierigkeiten, aus den faserigen Präparaten Fraktionen mit einem Methoxylgehalt nahe dem theoretischen Wert zu gewinnen.

¹⁶⁾ K. Hess, G. Abel, W. Schön u. W. Komarewsky, l. c., S. 75.

In Tab. 6 ist das hochmethylierte Präparat mit 44.0% OCH₃ in Drehwert und Schmelzpunkt mit verschiedenen anderen bekannten Methylierungsprodukten und dem von Haworth und Mitarbeitern erhaltenen Präparat verglichen. Aus dem Vergleich geht hervor, daß sich die Eigenschaften der Methylierungsprodukte mit Ausnahme des Haworthschen Präparates trotz des nicht unerheblichen Unterschiedes im Methoxygehalt kaum unterscheiden. Das stimmt auch mit anderen Erfahrungen überein¹⁷⁾, nach denen Schmelzpunkt und Drehwert wenig charakteristisch für die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Methyl-cellulosen sind. Umso auffallender ist die Abweichung in dem von Haworth und Mitarbeitern angegebenen Drehwert. Wir sind einem derartig hohen Drehwert für Trimethyl-cellulose in Benzol bei unserem vielseitigen Versuchsmaterial niemals begegnet und halten ihn für irrtümlich.

Im übrigen sei bemerkt, daß bei Methyl-cellulosen mit einem oberhalb etwa 42% liegenden Methoxygehalt Schmelzpunkt und Methoxylzahl sich durchaus nicht immer in dem Sinne ändern, daß zunehmendem Methoxygehalt ein abnehmender Schmelzpunkt entspricht. Es handelt sich bei derartigen Präparaten im allgemeinen um ein nicht sehr charakteristisches, mehr oder weniger großes Erweichungs-Intervall, das gelegentlich auch für Präparate mit niedrigem Methoxygehalt (z. B. 42.3% OCH₃¹⁸⁾, Schmp. 237—242⁰) tiefer liegen kann als für Präparate mit höherem Methoxygehalt (44.0%, Schmp. 243—245⁰, vergl. Tab. 6).

Tabelle 6. Eigenschaften der höchstmethylierten Methyl-cellulose aus Haworth-Cellit im Vergleich mit anderen Methylierungs-Produkten aus Cellulose.

Autoren	$[\alpha]_D^{20}$ (Benzol)	Schmp.	% OCH ₃	Ausbeute an Methylat
Hess und Mitarbeit. *)	—17.1 ⁰	243—245 ⁰	44.0	90% d. Th. bezogen auf Cellit
K. Hess und H. Pichlmayr **)	—18.5 ⁰	223—225 ⁰ ***)	45.1/45.7	40—50% d. Th. bezogen auf Cellulose
K. Freudenberg †)	—17.5 ⁰ (18 ⁰)		42.3	93% d. Th. bezogen auf Cellulose
Haworth und Mitarbeiter ††)	—24 ⁰ (17 ⁰)	215—216 ⁰	45.6	80—95% d. Th. bezogen auf Cellit

*) diese Versuche wurden von Hrn. Dr. E. Garthe durchgeführt.

**) A. 466, 80 [1928]; vergl. besonders S. 94.

***) bestimmt von Hrn. Dr. G. Abel.

†) K. Freudenberg u. E. Braun, A. 460, 299 [1928]; Hess, Trogus u. Friese, A. 466, 88 [1928].

††) W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, S. 823.

Methyl-cellulose aus gereinigtem Triacetat.

80 g des feingepulverten Präparates (Kugelmühle) wurden in 1.6 l Aceton suspendiert und in 8 Ansätzen zu je 200 ccm in gleicher Weise wie der in Aceton gelöste Haworth-Cellit methyliert, d. h. mit je 120 ccm Dimethyl-

¹⁷⁾ K. Hess, C. Trogus u. G. Abel, Cellulosechem. 16, 80 [1935].

¹⁸⁾ K. Hess, C. Trogus u. G. Abel, l. c., S. 80, Tab. 2.

sulfat und 300 ccm 30-proz. Natronlauge bei 55°. Die Ansätze wurden vereinigt und gemeinsam aufgearbeitet. Methoxylgehalt des Reaktionsproduktes 33.5%. Die gesamte Menge, unmittelbar nach dem Auswaschen in 300 ccm Aceton mit 240 ccm Dimethylsulfat und 600 ccm 30-proz. Natronlauge bei 55° weitermethyliert, zeigte einen Methoxylgehalt von 39.1%. Nach noch zweimaliger Wiederholung unter denselben Bedingungen 42.1% OCH₃. Die weitere Methylierung erfolgte nach dem Tropf-Verfahren: 1.5 l 45-proz. Natronlauge, 100 ccm Dimethylsulfat, 8 Stdn. 55°; Methoxylgehalt 42.13%. Eine Wiederholung hatte besseren Erfolg: 44.5% OCH₃, Ausbeute 54.2 g, d. i. 96% d. Th. bezogen auf Triacetat.

Hydrolyse der Methylierungsprodukte und Fraktionierung der Methyl-zucker.

Die Methylierungsprodukte wurden in bekannter Weise mit bei —20° mit HCl gesättigter wäbr. Salzsäure gespalten (vergl. die Erfahrungen bei K. Hess und F. Neumann, l. c., S. 1365). Um bei der späteren fraktionierten Destillation der Methyl-glucoside möglichst dieselben Verhältnisse wie bei den englischen Autoren vorzufinden, hielten wir uns auch bei der Aufarbeitung genau an deren Vorschriften. Nach dem Entfernen der Salzsäure wurde die konzentrierte Chloroformlösung der Spaltzucker aus 70 g Methylierungsprodukt aus Haworth-Cellit mit etwa der 15-fachen Menge Petroläther versetzt, wobei sich Trimethyl-glucose und die mindermethylierten Glucosen als Sirup (Sirup A) ausschieden, während die Hauptmenge der Tetramethyl-glucose mit einem geringen Rest von Trimethyl-glucose in der überstehenden Lösung (Rückstand: Sirup B) verblieb. Nach der Glucosidifizierung mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure (15 Stdn., Rückfluß) ergab Sirup A 70 g, Sirup B 7 g Glucosidgemisch. Glucosidgemisch A wurde durch Hochvakuumdestillation in folgende Fraktionen zerlegt:

Frakt. Nr.	Dest.-Dauer in Min.	Bad-Temp.	Dampf-Temp.	Druck in mm	Menge in g
1	11	118°	106°	0.13	8.5
2	46	119°	104—106°	0.13	42.0
3	35	125—170°	115—147°	0.13	4.1

Fraktion Nr. 1 wurde mit dem Glucosid-Gemisch aus Sirup B gemeinsam destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Frakt. Nr.	Dest.-Dauer in Min.	Bad-Temp.	Dampf-Temp.	Druck in 10 ⁻⁴ mm	Menge in g	$n_D^{20.0}$
1	70	90—92°	74—76°	15	7.4	1.45449
2	85	92—97°	76—80°	8	11.1	1.45636
3	90	97—125°	80—93°	7	8.7	1.45735

Der letzte Tropfen im Kühlrohr zeigte 1.45879.

Bei zahlreichen in dieser Weise durchgeführten fraktionierten Destillationen ergab sich immer wieder, daß in der ersten Fraktion durchaus keine reine Pentamethyl-glucose vorlag, ja, daß nicht einmal eine sehr erhebliche Anreicherung daran stattgefunden hatte. Das Ergebnis änderte sich auch nicht, als wir in systematischen Versuchen durch Abänderung von Bad-

Temperatur und Destillationsgeschwindigkeit sowie der Dimensionen des Destilliergefäßes im besonderen auch der Länge der von Haworth vorgeschlagenen Widmer-Kolonnen dem Ziele näherzukommen suchten. Die Anreicherung an Pentamethyl-glucose in der Spitzen-Fraktion hielt sich vielmehr in den Grenzen, in die die Genauigkeit der Methoxylbestimmung bei methoxyreichen Zuckern fällt.

Bekanntlich werden bei derartigen methoxyreichen Zuckern 1 bis 2% OCH_3 zu wenig gefunden¹⁹⁾. So zeigte z. B. ein Präparat vor der Fraktionierung einen Methoxylgehalt von 50.3% (für Pentamethyl-glucose berechnen sich 62.0%, für Tetramethyl-glucose 52.5). Eine daraus durch sehr vorsichtige Destillation gewonnene Spitzen-Fraktion ergab bei der Methoxylbestimmung 52.2%, ein Wert, der noch etwas unter dem berechneten für reines Trimethyl-methyl-glucosid liegt.

Unter diesen Umständen ist die Methoxylzahl als Maß für den Gehalt an Pentamethyl-glucose ungeeignet. Wir haben daher das Brechungsvermögen herangezogen.

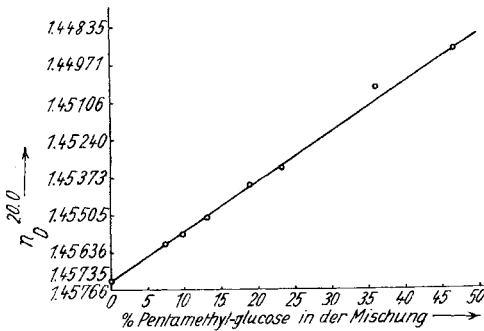


Fig. 1.

n_D^{20} bei Mischungen von $\frac{2}{3}$ 2.3.6-Trimethyl-methyl-glucosid und $\frac{1}{3}$ 2.3.4.6-Tetramethyl-methyl-glucosid.

Brechungsindices dieser Präparate mit den im Schrifttum angegebenen verglichen.

Tabelle 7. Brechungsindices*) für Tetra- und Pentamethyl-glucosen.

Methyl-glucoside	n_D	
	Neumann	Haworth
2.3.6-Trimethyl-(α,β)-methyl-glucosid	1.45735 (20.0°)	1.4570**)
2.3.4.6-Tetramethyl-(α,β)-methyl-glucosid	1.44156 (20.0°)	1.4459**)
2.3.4.6-Tetramethyl-(β)-methyl-glucosid	1.43989 (20.6°)	1.4455***)
	(überschmolzen)	

*) Bestimmt mit dem Eintauchrefraktometer von C. Zeiß-Jena.

***) W. N. Haworth u. Machemer, l. c. S. 2276.

****) W. N. Haworth u. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **113**, 194 [1918]; hergestellt durch Methylierung von *d*-Glucose mit Dimethylsulfat und Alkali.

¹⁹⁾ vergl. dazu F. Neumann, B. **70**, 734 [1937].

Die erheblich abweichenden Werte der Präparate der englischen Autoren sind auf einen Gehalt an mindermethylierten Anteilen zurückzuführen, die den Brechungsindex erhöhen. Diese Fehlerquelle wird nur dann ausgeschlossen, wenn man für die Herstellung der Glucoside, wie oben angegeben, von reinen kristallisierten Methyl-zuckern ausgeht. Die von H. und M. bei der Endgruppen-Bestimmung erhaltene Spitzen-Fraktion von angeblich reiner Pentamethyl-glucose, für die sie $n_D = 1.4459$ angeben, enthält demnach noch mindermethylierte Anteile.

Ermittelt man auf Grund der Eichkurve den Gehalt an Endgruppen in der oben beispielsweise angeführten Spitzen-Fraktion (52.2% OCH_3 , $n_D^{20.5} = 1.45418$), so erhält man 18.5% Pentamethyl-glucose. Berücksichtigt man, daß bei der Methoxylbestimmung hochmethylierter Zucker etwa 2% zu wenig gefunden werden, dann liegt der Methoxylgehalt für diese Spitzen-Fraktion um den Betrag von $52.2 - 50.5 = 1.7\%$ über dem für reines Trimethyl-methyl-glucosid gefundenen, was einem Gehalt von etwa 18% Pentamethyl-glucose entspricht, in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Brechungsindex ermittelten Wert.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß durch Heranziehung des Brechungsindex eine Möglichkeit besteht, den Gehalt an Pentamethyl-glucose in einer Spitzen-Fraktion mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln.

Die für die Endgruppen-Bestimmung notwendige Erfassung der Gesamtmenge der Pentamethyl-glucose ist auf diesem Wege aber nur dann möglich, wenn in allen Pentamethyl-glucose enthaltenden Fraktionen außerdem nur noch Trimethyl-methyl-glucosid anwesend ist. Dies mag für kleine Spitzen-Fractionen wie im vorliegenden Beispiel zutreffen. Für die Hauptmenge des Destillates aber ließ sich immer wieder die Gegenwart von Anteilen mit einem unterhalb des Wertes für Trimethyl-methyl-glucosid liegenden Methoxylgehalt nachweisen. So führte zwar die fortgesetzte Fraktionierung bald zu mittleren Fraktionen, die nach Methoxylgehalt und Brechungsindex auf reines Trimethyl-methyl-glucosid schließen ließen. Begnügt man sich aber nicht mit dieser Feststellung, sondern unterwirft gerade diese scheinbar einheitlichen Fraktionen einer weiteren Destillation in eine kleine Spitzen- und eine kleine End-Fraktion, so erkennt man, daß die Einheitlichkeit durch eine Überlagerung (Kompensierung) des Brechungsvermögens von noch vorhandenen Anteilen von Pentamethyl-glucose mit solchen von mindermethylierten Zuckern (Dimethyl-methyl-glucoside) vorgetäuscht ist.

Der Brechungsindex der Methyl-hexosen hängt von der Zahl der Methoxylgruppen in dem Sinne ab, daß mit fallendem Methoxylgehalt der Brechungsindex zunimmt, so daß in einer Fraktion, die vorwiegend aus Trimethyl-methyl-glucosid besteht, ein etwaiger Gehalt an Pentamethyl-glucose durch mindermethylierte Anteile verdeckt werden kann. Diese Verhältnisse seien durch nachstehendes Beispiel gekennzeichnet. Frakt. 3 des Destillationsversuches von S. 717 (Sirup B + Frakt. 1 von Sirup A) wurde in folgende Fraktionen zerlegt:

Frakt. Nr.	Dest.-Dauer in Min.	Bad-Temp.	Dampf-Temp.	Druck in 10^{-4} mm	Menge in g	$n_D^{20.0}$
1	75	82—95°	(kein Sieden)	1	1.4	1.45717
2	120	95—110°	bis 92°	2	1.8	1.45745
3	—	—	Kolbenrückstand		4.1	1.46038

Wenn auch nicht bestritten werden soll, daß durch fraktionierte Destillation grundsätzlich eine Aufteilung in reine Komponenten oder wenigstens in Gemische aus nur zwei Komponenten, die durch Brechungsindex und Methoxylzahlen analysierbar wären, möglich ist, so kommt dieses Verfahren unter den gegebenen Umständen nicht in Betracht, weil hierzu außerordentlich viele Destillationen mit unvermeidlichen Verlusten notwendig sind, die indes für eine erfolgreiche Behandlung der vorliegenden Frage ausgeschlossen sein sollten²⁰⁾.

Aus systematischen Aufteilungsversuchen an bekannten Mischungen von Penta- und Tetramethyl-glucose durch Verdampfen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, die Hr. Dr. Trogus ausgeführt hat und deren Wiedergabe zusammen mit Dampfdruckmessungen an den reinen Verbindungen bei späterer Gelegenheit nachgeholt werden soll, geht hervor, daß eine quantitative Aufteilung der beiden Substanzen in der von Haworth und Machemer angegebenen Weise überhaupt nicht möglich ist.

Ergebnis der „Endgruppen-Bestimmung“ an den Methyl-cellulosen aus a) Haworth-Cellit, b) Triacetat aus Haworth-Cellit.

a) Haworth-Cellit. Wie auf Seite 717 beschrieben, wurde der aus 70 g Methyl-cellulose (43.9% OCH₃ nach 5-maligem Methylieren, 0.11% Asche, $[\alpha]_D^{20}$: —17.14° in Benzol) erhaltene Sirup destilliert und Fraktion 1 davon nach der Vereinigung mit Sirup B so oft destilliert, bis auch bei den Mittelfractionen eine Fortführung des Verfahrens nicht mehr lohnte. Der Endgruppengehalt wurde aus folgenden Fraktionen berechnet, die sich auf Grund ihres Brechungsindex als pentamethylglucose-haltig erwiesen hatten.

Frakt. Nr.	Menge in g	$n_D^{20.0}$	Pentamethyl-glucose	
			%	g
1	1.6	1.45315	24.46	0.39
2	2.6	1.45584	8.80	0.23
3	1.6	1.45613	7.14	0.11
4	2.4	1.45664	4.08	0.10
5	0.8	1.45678	3.32	0.03
			zusammen	0.86 g

Pentamethyl-glucose aus 70 g Methyl-cellulose entspr. 1.23% Endgruppen und einer „Kettenlänge“ von ~80 C₆.

Aus den oben angegebenen Gründen (Verwerfung der End- und Mittelfractionen) stellen diese Zahlen nur Mindestwerte dar. Für die beiden Präparate sind sie immerhin vergleichbar, da wir uns bemüht haben, die Herausarbeitung der Pentamethyl-glucose in beiden Fällen möglichst gleichartig zu gestalten. In Übereinstimmung mit den auf Seite 712/713 beschriebenen Reinigungsversuchen an dem Triacetat-Präparat ergibt sich, daß der von Haworth und Machemer für die Methylierung verwendete Cellit noch mit

²⁰⁾ W. Traube, R. Piwonka u. A. Funk (B. **69**, 1490 [1936], Fußnote) haben in dem Zuckergemisch aus Methyl-cellulose den Gehalt an den einzelnen verschiedenen hoch methylierten Glucosen auf Grund der Annahme zu ermitteln versucht, daß die von ihnen durch einmalige Destillation erhaltenen Fraktionen jeweils aus nur zwei Komponenten bestehen. Diese Annahme trifft nach den obigen Erfahrungen nicht zu.

b) Triacetat aus Haworth-Cellit. Arbeitsgang wie unter a).

Frakt. Nr.	Menge in g	$n_D^{20,0}$	Pentamethyl-glucose	
			%	g
1	2.35	1.45568	9.74	0.229
2	1.3	1.45644	5.33	0.069
3	1.0	1.45665	4.08	0.041
4	0.42	1.45688	2.72	0.011
5	0.18	1.45712	1.34	0.002
			zusammen 0.352 g	

Pentamethyl-glucose aus 50 g Methyl-cellulose entsprechend 0.70 % Endgruppen und einer „Kettenlänge“ von $\sim 140 C_6$.

Acetolysenprodukten verunreinigt war, die im Falle des Cellits eine höhere Endgruppenzahl vortäuschen als im Falle des gereinigten Triacetats. Da auch für das von uns besonders gereinigte Triacetat keine Gewähr gegeben ist, daß es frei von Hydrolysenprodukten ist, so läßt selbst der für dieses Präparat gefundene Endgruppenwert auch nicht näherungsweise einen Schluß auf das Molekulargewicht der Cellulose zu.

Wir danken der I.-G. Farbenindustrie A.-G. für Unterstützung dieser und der folgenden Untersuchungen.

F. Neumann spricht der Justus v. Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für die Gewährung eines Stipendiums seinen aufrichtigen Dank aus.

133. Fritz Neumann und Kurt Hess: Nachweis kleinster Mengen endständiger Gruppen bei Polysacchariden.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 4. März 1937.)

Nachdem in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ gezeigt worden ist, daß eine quantitative Abtrennung von permethyliertem Zucker aus dem bei der Hydrolyse des methylierten Kohlenhydrates anfallenden Spaltzucker-Gemisch durch Destillation nicht möglich ist, wurde versucht, das Ziel auf chemischem Wege zu erreichen.

Eine Veresterung der hydroxylhaltigen Bestandteile mit organischen Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure, Benzoesäure u. a. hatte nicht den gewünschten Erfolg. Die Eigenschaften der Veresterungsprodukte erwiesen sich gegenüber denen des permethylierten Zuckers als noch nicht verschieden genug, um eine glatte, vollständige Trennung zu ermöglichen. Im besonderen stellte sich heraus, daß sogar in den Fällen, in denen die Veresterungsprodukte praktisch nicht destillierbar waren (*p*-Tosyl-Ester), Anteile des Pentaäthers selbst bis zur Zersetzungstemperatur des Esters vom Rückstand festgehalten wurden, so daß eine quantitative Erfassung unmöglich war. Es wurde daher versucht, die Komponenten so zu verändern, daß sie auf Grund ihrer Löslichkeits-eigenschaften getrennt werden konnten.

¹⁾ K. Hess u. F. Neumann, B. **70**, 710 [1937].