

135. Fritz Neumann: Methoxylbestimmung bei hochmethylierten Kohlenhydraten.

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

(Eingegangen am 4. März 1937.)

Methoxylreiche Kohlenhydrate machen nach den Erfahrungen zahlreicher Autoren bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes Schwierigkeiten, indem nicht nur bei den konstitutionell noch ungeklärten Polysacchariden wie Cellulose und Stärke, sondern auch bei wohldefinierten, krystallisierten Methyl-zuckern fast allgemein 1 bis 2% Methoxyl zu wenig gefunden werden. Dieser Fehler wird besonders dann unangenehm empfunden, wenn, wie gerade bei Cellulose und Stärke, nicht entschieden werden kann, ob dieser Mindergehalt an Methoxyl auf die Unzulänglichkeit der Analysenmethode oder auf eine unvollständige Methylierung zurückgeführt werden muß.

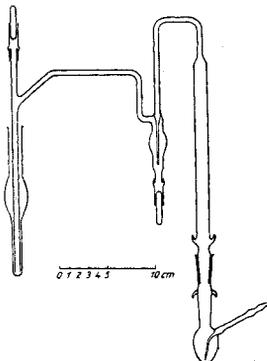
Bei der Methoxylbestimmung an diesen Stoffen ist zu berücksichtigen, daß bei der üblichen Ausführung das Reaktionsgefäß, d. h. das Kölbchen mit der Jodwasserstoffsäure und der Analysesubstanz über freier Flamme erhitzt wird, wodurch die Temperatur sehr rasch auf $\sim 140^{\circ}$ (Sdp. der Jodwasserstoffsäure) steigt. Die Folge davon ist, daß die verharzende Wirkung der Jodwasserstoffsäure sich bemerkbar macht, noch ehe die Abspaltung der Methoxylgruppen beendet ist¹⁾.

In dem verharzten Anteil der Substanz sind die Methoxylgruppen dem Angriff der Jodwasserstoffsäure entzogen, und da dieser Anteil bei jeder Analyse verschieden groß sein kann, erklären sich daraus die schwankenden Werte, die man bei der Analyse ein und derselben Substanz, besonders im Falle der hochpolymeren Kohlenhydrate erhält.

Es wurde beobachtet, daß die Abspaltung der Methoxylgruppen durch die Jodwasserstoffsäure schon bei Raumtemperatur erfolgt. So konnte z. B.

bei der Analyse von 2.3.6-Trimethyl-glucose bei 20° nach einer Stunde bereits $\frac{1}{4}$ des gesamten Methoxylgehaltes der Substanz in der Vorlage nachgewiesen werden. Erhitzen der Jodwasserstoffsäure bis zum Sieden kann also nur den Zweck haben, das bereits bei viel tieferer Temperatur sich bildende, indessen von der Säure zurückgehaltene Methyljodid auszu-treiben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände ließ sich die Arbeitsweise mit gutem Erfolg abändern.

In dem von F. Pregl²⁾ angegebenen Apparat zur Mikromethoxylbestimmung wurde das angeschmolzene Siedekölbchen durch ein, wie aus Fig. 1 hervorgeht, abnehmbares ersetzt, wobei das Einleitungsrohr für die



Vorrichtung zur Mikro-methoxyl-Bestimmung bei OCH_3 -reichen Kohlenhydraten.

¹⁾ vergl. dazu die Beobachtungen von K. Hess u. W. Weltzien, A. **442**, 48 [1925]; K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 58 [1932], Fußnote; K. Hess u. F. Neumann, B. **68**, 1366 [1935]; K. Freudenberg u. W. Rapp, B. **69**, 2044 [1936].

²⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1930, S. 198.

Kohlensäure bis dicht über den Boden des Gefäßes geführt wird. Da sich die in Frage stehenden Präparate in der Jodwasserstoffsäure ohne weiteres auflösen, wurde auf besondere Zusätze (Phenol, Essigsäure-anhydrid) verzichtet. Die Bestimmung des Methyljodids wurde maßanalytisch nach F. Vieböck und C. Brecher³⁾ ausgeführt.

Für die Durchführung der Analyse werden 3 bis 5 mg Substanz in einem Glasnöpfchen in das zur Hälfte mit Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) gefüllte Siedekölbchen (etwa 5 ccm Inhalt) gebracht und nach Abdichten des Schliffes durch einen aufgesetzten Wassertropfen nach Anstellen des Kohlensäurestromes im Ölbad im Verlaufe einer halben Stunde auf 60 bis höchstens 80° erwärmt. Während die Methyl-zucker sich im allgemeinen sofort bei Zimmertemperatur klar in der Säure lösen, benötigen die methylierten Polysaccharide hierzu längere Zeit. Es ist unbedingt erforderlich, mit der Temperatur-Steigerung über 60 bis 80° solange zu warten, bis sich die Substanz völlig gelöst hat. Zweckmäßig überzeugt man sich im durchscheinenden Licht einer Lampe, ob tatsächlich Lösung eingetreten ist. Dies dauert bei Methyl-cellulose oft noch etwas länger als 30 Min., je nach der Form des Präparates; faserige Methylate lösen sich meist schneller als umgefällte, körnige Präparate.

Ist alles klar gelöst, so erhitzt man langsam im Verlaufe einer weiteren halben Stunde bis zum Sieden. Nach weiteren 15 Min. ist sicher alles Methyljodid in die Vorlage übergetrieben. Im übrigen wird die Vorschrift von Vieböck und Brecher befolgt.

Präparat	mg Einwaage	ccm n ₃₀ - Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung	% OCH ₃		
			alte Methode	neue Methode	theoret. Wert
2.3.6 - Trimethyl-glucose	4.449	10.11	39.2		41.9
	3.493	8.13	40.1		
	5.829	14.11		41.7	
2.3.6 - Trimethyl-methyl-glucosid	3.856	11.32	50.6		52.5
	2.905	8.57	50.8		
	3.158	9.62		52.4	
2.3.4.6 - Tetramethyl-glucose	3.528	10.77		52.6	52.5
2.3.4.6 - Tetramethyl-methyl-glucosid	3.412	11.96	60.4		62.0
	3.875	13.63	60.6		
	4.992	17.98		61.9	
	4.265	15.34		62.0	
Trimethyl-cellulose*)	6.276	15.99	44.5		45.6
	4.058	10.35	43.9		
	3.203	8.49		45.7	
Methyl-cellulose	4.830	12.00	41.4	42.8	

*) Dargestellt nach G. Abel u. K. Hess, Cellulosechem. **16**, 78 [1935] durch Umfällung.

³⁾ B. **63**, 3207 [1930].

Zu den verschiedenen Abänderungen sei noch folgendes bemerkt. Die Verwendung von Glasnöpfchen statt der sonst gebräuchlichen Zinnfolie zum Einführen der Substanz ist notwendig, weil die in der Säure unlöslichen Umsetzungsprodukte des Zinns die Beurteilung des Zeitpunktes, an dem das Kohlenhydrat völlig in Lösung gegangen ist, erschweren. Durch die Einführung der Kohlensäure dicht über dem Boden des Gefäßes wird der bei der niederschlagsfreien Lösung sonst leicht auftretende Siedeverzug vermieden und außerdem eine Überführung des Methyljodids in die Vorlage schon unterhalb des Siedepunktes der Jodwasserstoffsäure ermöglicht.

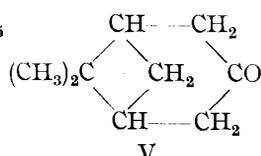
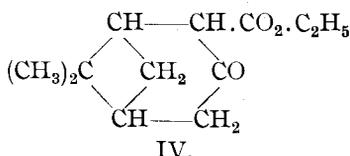
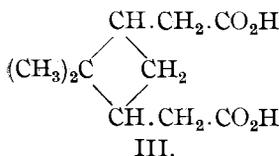
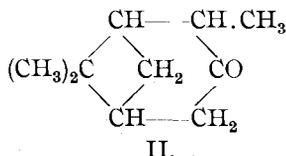
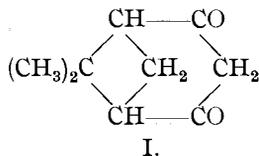
Beispiele, die die Zweckmäßigkeit dieser Arbeitsweise bestätigen, sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

136. P. C. Guha, K. Ganapathi, V. K. Subramanian und D. K. Sankaran: Synthetische Versuche in der Pinan-Gruppe, II. Mitteil.: Versuch einer Synthese von Pinocamphon und Synthese von *trans*-*symm.* Homopinsäure.

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 23. Februar 1937.)

In der I. Mitteil.¹⁾ dieser Reihe wurde die Synthese von Keto-nopinon (I) beschrieben, das zu Nopinon und Nopinan reduziert werden sollte. Bisher hat die Reduktion dieses Diketons (I) mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure²⁾ oder nach der Methode von Clemmensen³⁾ nicht die gewünschten Verbindungen ergeben, was der Unbeständigkeit des β -Diketons zugeschrieben werden kann, dessen beide Ketogruppen unmittelbar an einen Cyclobutanring gebunden sind⁴⁾.

Es war beabsichtigt, *symm.* Homopinsäure (III) darzustellen und deren Ester nach der Dieckmannschen Reaktion in Isonopinon-carbonsäure-äthylester (IV) überzuführen, aus dem man a) durch Verseifen und Decarboxylieren Isonopinon (V) und b) durch Methylieren, anschließendes Verseifen und Decarboxylieren Pinocamphon (II) erhalten



¹⁾ Guha, Ganapathi, B. **69**, 1185 [1936].

²⁾ Crossley, Renouf, Journ. chem. Soc. London **91**, 63 [1907]; **99**, 1101 [1911].

³⁾ Khuda, ebenda **1930**, 206.

⁴⁾ vergl. Simonsen, The Terpenes Vol. II, S. 101 [1932].