

268. Karl Freudenberg und Hans Boppel: Bemerkung über die Methylierung von Polysacchariden.

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

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Vor einem Jahr konnten wir mitteilen¹⁾, daß die Methylierung des Scharingerschen α -Dextrins aus Stärke ($C_6H_{10}O_5$)₅ gelingt nach einem Verfahren von G. F. White, A. B. Morrison und G. E. Anderson²⁾, das diese Autoren an Alkoholen, Glykol usw. erprobt haben und J. E. Muskat³⁾ auf die Zucker angewendet hat. Es besteht in der Umsetzung des Alkohols mit einer Lösung von Natrium in Ammoniak und Methylierung des gebildeten Alkoholats mit Jodmethyl. Nachdem uns die Methylierung des Dextrins zu einem sehr schön krystallisierenden Pentadeka-methyläther geführt hatte, wurde Stärke, die mit Dimethylsulfat bis zu 38—39% Methoxyl vormethyliert war, unter Zusatz von Dimethylamin als Lösungsmittel mit Erfolg weiter methyliert.

Inzwischen haben K. Hess und K. H. Lung⁴⁾ Stärke nach diesem Verfahren methyliert, wobei sie als Lösungsmittel Anisol verwendeten.

Wir haben auch Cellulose, die mit Dimethylsulfat bis zu einem Methoxylgehalt von 43—44% vormethyliert war, nach dem neuen Verfahren weiter behandelt. Die kalt vormethylierte Ramie oder Baumwolle (Kardenband) wird in flüssigem Ammoniak suspendiert. Unter Rühren wird Natrium in kleinen Stücken eingetragen ($\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ des Gewichts der Methyl-cellulose). Die blaue Mischung bleibt 6 Std. bei -40° stehen. Jetzt wird das $1\frac{1}{2}$ -fache der berechneten Menge Jodmethyl zutropft und das Ammoniak abgedunstet (zuletzt im Vak. bei 100°). Da der Rohrinhalt sich in kaltem Wasser löst, wird er zur Entfernung der Jodsalze in kleinen Stücken in siedendes Wasser eingetragen. Die Methyl-cellulose ist schneeweiß und besitzt noch die Faserstruktur. Sie ist in Abwesenheit von Jodnatrium auch in kaltem Wasser nicht löslich.

Auffallend ist ein starker Rückgang der Viscosität in Chloroform-Lösung. Ob ein Abbau vorliegt, oder ob diese Erscheinung auf einer Trennung von Assoziaten beruht, wird untersucht. Zunächst hat sich gezeigt, daß die Behandlung mit Natrium oder Natriumamid in Ammoniak (ohne Jodmethyl) zu derselben Erscheinung führt.

Die Mikro-Methoxylbestimmung leidet unter verschiedenen Schwierigkeiten. Kleinste Inhomogenität des Materials kann bei Einwaagen von wenigen Milligrammen bedeutende Fehler verursachen. Neuerdings mahlen wir mit festem Kochsalz in einer Achatmühle und entfernen das Salz mit heißem Wasser. Die Methyl-cellulose muß vor der Analyse scharf getrocknet werden. Ferner muß, wie wir vor einem Jahr angegeben haben⁵⁾, die Temperatur des Jodwasserstoffs bei der Methoxylbestimmung zunächst auf einer mittleren Höhe gehalten und darf erst zu Ende der Analyse gesteigert werden, weil sich sonst klumpige Zersetzungsprodukte bilden. Neuerdings hat F. Neumann⁶⁾ empfohlen, die Temperatur auf einer noch tieferen Stufe (60 — 80°) anzuhalten statt auf 110 — 120° , wie wir angegeben haben.

Auch jetzt sind die Streuungen noch erheblich (zwischen 44 und 46%). Berechnet sind 45.5% OCH_3 .

¹⁾ K. Freudenberg u. W. Rapp, B. **69**, 2041 [1936].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 961 [1924].

³⁾ ebenda, **56**, 693, 2449 [1934].

⁴⁾ B. **70**, 1259 [1937].

⁵⁾ Dieses Verfahren ist einfacher als der von K. Hess u. W. Weltzien empfohlene Einschluß mit Essigsäureanhydrid-Jodwasserstoff nebst folgendem Erhitzen im Ofen.

⁶⁾ B. **70**, 734 [1937].