



Die Voraussetzung für eindeutige Schlußfolgerungen ist in allen Fällen der unbedingte Ausschluß von Reaktionen bei Vorbehandlung und Methylierung der Fasern, die Anlaß zu sekundärer Bildung von Tetramethylglucose oder anderen, zunächst unübersichtlichen Nebenreaktionen entstammenden Produkten geben, die einen Endgruppengehalt der natürlichen Cellulose vortäuschen bzw. den wahren Endgruppengehalt verschleiern.

Unter diesen Umständen ergeben sich für eine erfolgreiche Behandlung der Endgruppenfrage folgende Aufgaben:

1) Ausarbeitung einer empfindlichen Methode zur Erfassung von Tetramethylglucose in dem Hydrolysegemisch aus Methylcellulose.

2) Vergleichende Bestimmungen des scheinbaren Endgruppengehaltes bei verschiedenen, möglichst genau definierten Vorbehandlungen der Faser zur Abgrenzung des wahren Endgruppengehaltes einerseits gegenüber den begleitenden Nichtcellulose-Bestandteilen und andererseits gegenüber sekundären Reaktionsprodukten.

In weiterer Verfolgung dieser Aufgaben wurde die Empfindlichkeit der von Hess und Neumann ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Endgruppen bei Polysacchariden erneut geprüft und die in Anwendung der Methode auf Baumwollfasern auftretenden „Endgruppen“-Präparate eindeutig als Produkte bestätigt, die in Abhängigkeit von Faservorbehandlung und Methylierung entweder den Begleitstoffen der Baumwolle entstammen oder aus sekundären Zerstörungsreaktionen infolge Einwirkung von Luft-sauerstoff hervorgegangen sind. Dem Nachweis liegt die Beobachtung zugrunde, daß sowohl im Falle ungenügender Abführung der Nichtcellulosestoffe bei der Faservorbehandlung als auch im Falle der Zerstörungsreaktionen im „Endgruppen“-Präparat Bestandteile auftreten, die metallischem Natrium gegenüber in der Wärme ungleich empfindlicher sind als Pentamethylglucose. Als Hauptprodukt treten im Falle unvollständiger Reinigung im „Endgruppen“-Präparat Substanzen der Fett-Wachphase der Baumwolle bei Abwesenheit von Pentamethylglucose auf, im Falle der Zerstörungsreaktionen eine Polymethoxy(-keto(?)-)carbonsäure (als Methyl ester), wobei Pentamethylglucose nur in sehr untergeordneter Menge nachweisbar ist.

## 2) Versuchsergebnisse.

Über die Empfindlichkeit der Endgruppenmethode.

Hess und Neumann haben die Empfindlichkeit ihrer Methode durch die Bestimmung des aus künstlichen Mischungen von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid zurückgewonnenen Betrages an Pentamethylglucose in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis geprüft und die in Tafel 1 unter Versuch Nr. 2 und 4 angegebenen Werte erhalten. Bei der Bedeutung, die derartigen Versuchen zur Beurteilung der Grenzen der Methode zukommt, wurden die Versuche wiederholt und dabei auch der Verdünnungsgrad der Pentamethylglucose im Gemisch mit Trimethyl-methylglucosid verfünffacht, d. h. auf 1:9300 erhöht.

Das Ergebnis ist unter Nr. 1, 3 und 5 der Tafel 1 zusammengestellt, woraus hervorgeht, daß der Verlust an Pentamethylglucose bei dem Versuch Nr. 5 nur 7.7% gegenüber 13—52% bei den Versuchen mit dem kleineren Verdünnungsgrad beträgt. Die Abnahme an Verlusten für die verdünnte Substanz mit zunehmendem Verdünnungsgrad zeigt, daß die Verluste bei der Aufarbeitung der Mischungen nur auf mechanische Verluste zurück-

zuführen sind, die sich erwartungsgemäß auf die verdünnte Substanz mit um so kleineren Beträgen verteilen, je größer der Verdünnungsgrad ist.

Damit ist die erhebliche Sicherheit der Methode für die Erfassung von Pentamethylglucose bei der Endgruppenbestimmung von Polysacchariden zur Genüge veranschaulicht. Kettenlängen bis zu 10000 C<sub>6</sub> können mit Hilfe dieser Methode mit Sicherheit festgestellt werden.

Tafel 1. Isolierung von Pentamethylglucose aus künstlichen Mischungen mit Trimethyl-methylglucosid.

Nr.	Mischung aus		Verdünnungsgrad	entspr. Kettenlänge	mg vor <sup>2)</sup> Destill. über Na	Wiedergewonnen		Verlust in mg
	2.3.6-Trimethylglucosid in mg	2.3.4.6-Tetramethylglucosid in mg				2.3.4.6-Tetramethyl-methylglucosid <sup>3)</sup>		
						in mg	in %	
1	18950	18.9	1:1 000	1062	73.6	13.6	72.0	5.3
2 <sup>4)</sup>	32876	32.4	1:1015	1076	—	28.7	88.6	3.7
3	19983 <sup>5)</sup>	11.4 <sup>5)</sup>	1:1816	1860	53.4	5.8	48.0	6.8
4 <sup>4)</sup>	21451	10.6	1:2020	2145	34.1	6.2	58.5	4.4
5	93715	10.4	1:9300	9561	65.4	9.6	92.3	0.8

Wie glauben, uns zunächst mit dieser Größenordnung für den Nachweis bei Cellulose begnügen zu können, da die bisherigen Annahmen für die Kettenlängen der natürlichen Cellulose zwischen 600 bis 2000 C<sub>6</sub> liegen. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß sich die Sicherheit der Methode bei Anwendung höherer Verdünnungsgrade entsprechend noch für erheblich höhere Kettenlängen erweisen lassen wird, falls dies erwünscht sein sollte.

#### Anwendung der Methode auf weitere Baumwollpräparate.

Bei der Untersuchung von Hess und Neumann hat sich ergeben, daß die Anwendung der Endgruppenmethode auf die Cellulose zunächst zu Pentamethylglucose enthaltenden Endgruppenpräparaten führt. Die Präparate schwanken sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch der Menge nach in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Faser bzw. den Methylierungsbedingungen. Bei Vermeidung der Bleiche sowie bei peinlichem Ausschluß des Luftsauerstoffs bei der Methylierung und Beschränkung der Faserreinigung auf vorsichtige Extraktion mit 2-proz. Natronlauge, wobei ebenfalls der Luftsauerstoff ausgeschlossen ist, tritt Pentamethylglucose in dem Endgruppenpräparat nicht auf, woraus die Folgerung gezogen wurde, daß in der Cellulose eine glucosidisch gebundene Glucosegruppe als Endgruppe wahrscheinlich überhaupt nicht enthalten ist.

Bei diesem entscheidenden Versuch war indessen eine größere Menge eines „Endgruppen“-Präparates von anderem Charakter angefallen, das sich bei der Destillation über Natrium als unbeständig erwies. Die

<sup>2)</sup> enthält neben Tetramethyl-methylglucosid noch etwas Trimethyl-methylglucosid, das bei der Phosphorylierung nicht mit erfaßt wurde, bei der Destillation über Natrium aber quantitativ zurückbleibt.

<sup>3)</sup> unter Berücksichtigung des konstanten Destill.-Verlustes.

<sup>4)</sup> Versuch ausgeführt von Hrn. Dr. F. Neumann.

<sup>5)</sup> freie Zucker; 11.4 mg 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose entsprechen 12.1 mg Pentamethylglucose.

Tafel 2. Abhängigkeit des „Endgruppen“-Präparates von der Vorbehandlung der Faser.

Versuchs-Nr.	Vorbehandlung	Methylierungsbedingungen: 200 ccm Dimethylsulfat je 20 g Fasern	Methylcellulose				„Endgruppen“-Präparat				Charakter des Präparates
			Ausbeute % d. Th.	OCH <sub>3</sub> -Gehalt %	zur Spaltung verwendet g	vor der Destillation über Na mg	nach 1. Destillation über Na mg	nach der Destillation über Na %	nach mehrmaliger Destillation über Na mg	nach 2. Dest. %	
1	Alkohol-Benzol, 7-mal 2-proz. NaOH (98%) unter völligem Luftausschluß	unter völligem Luftausschluß	97.5	42.2	115.2	1000—1500	9.3	—	nach 2. Dest. 4.2	14.2	nicht Pentamethylglucose, entstammt Fett-Wachst-Phase;
			95.1	41.88	87.88	73.2	31.6	57.8	nach 4. Dest. 5.1	57.7	nicht Pentamethylglucose, wahrscheinlich wie 4
3	Alkohol-Benzol, 5-mal 9-proz. NaOH (98%) bei Luftgegenwart	wie 1	94.8	41.78	183.0	352.9	—	—	fraktioniert und 1-mal destilliert 58.6	60.0	Pentamethylglucose
			96.0	41.9	156.1	700—800	551.2	57.7	nach 3. Dest. 393.8	—	Trimethoxybutan-on (?) -carbonsäuremethylester

geringen über Natrium destillierbaren Anteile zeigten einen Methoxylgehalt von nur 14% (Pentamethylglucose ber. 62.01%). Für dieses Präparat blieb zu untersuchen, ob es für eine Endgruppe im Sinne der Formel II in Frage kommt. Da eine Substanz mit derartigen Eigenschaften bei den unter schärferen Extraktionsbedingungen gereinigten Fasern (Natronlauge höherer Konzentrationen) nicht auftritt, war von Hess und Neumann gefolgert worden, daß dieses Produkt den in jeder Faser in reichlicher Menge enthaltenen „Nichtcellulose“-Bestandteilen entstammt.

Um eine sichere Entscheidung in dieser Frage herbeizuführen, wurde die Reinigung der von Hess und Neumann verwendeten Rohbaumwolle zwar unter denselben Vorsichtsmaßregeln, aber, zur Entfernung möglichst aller Begleitstoffe, unter etwas energischeren Bedingungen vorgenommen (zusätzliche Extraktion mit 9-proz.<sup>6)</sup> Natronlauge) und die Endgruppenbestimmung sowohl vergleichsweise an diesen gereinigten Fasern als auch an dem aus den Reinigungs-laugen isolierten Faserextrakt durchgeführt.

Untersuchung der Faser: Die Endgruppenbestimmung bei der zusätzlich gereinigten Faser führte vor der Destillation über Natrium zu einem „Endgruppen“-Präparat von 73.2 mg aus 87.88 g Methylcellulose. Das Präparat erwies sich als völlig verschieden von dem von Hess und Neumann aus den weniger gereinigten Baumwollfasern erhaltenen. Abgesehen davon, daß die Menge über eine Größenordnung geringer war, zeigte das Präparat nach einmaliger Destillation über Natrium einen Methoxylgehalt von 57.81%, was zunächst die Vermutung nahe legte, daß das Präparat größere Mengen von Pentamethylglucose enthält. Bei der wiederholten Destillation über Natrium unterschied sich das Präparat indessen charakteristisch von Pentamethylglucose (vergl. Tafel 3, Versuch Nr. 1 und 2). Nach 4-maliger Destillation über Natrium verblieben nur noch 6.1 mg mit praktisch unverändertem Methoxylgehalt von 57.71%, während reine Pentamethylglucose bei der vergleichsweise durchgeführten Destillation über Natrium beständig ist.

Tafel 3. Verhalten des Endgruppenpräparates von Vers. Nr. 2 (Tafel 2) bei der Destillation über Natrium im Vergleich mit dem Verhalten reiner Pentamethylglucose (kleines Destilliergefäß,  $1 \times 10^{-3}$  mm QS, 50—80° Badtemp., Destillationsdauer 60 Min.).

Nr.	Präparat	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg	OCH <sub>3</sub> -Gehalt in %
1	73.2 mg Endgruppen- präparat von Vers. 2	vor der Dest.	73.2	—	—
		nach 1. „	31.6	41.6	57.81
		„ 2. „	19.1	12.4	59.62
		„ 3. „	10.4	9.8	59.24
		„ 4. „	5.1	5.3	57.71
2	31.8 mg reine Penta- methylglucose	vor der Dest.	31.8	—	62.00
		nach 1. „	30.4	1.4	—
		„ 2. „	28.9	1.5	—
		„ 3. „	27.8	1.1	—
		„ 4. „	26.6	1.2	62.02

<sup>6)</sup> vergl. dazu Anm. 4 in B. 70, 729 [1937].

Man kann dementsprechend ohne weiteres annehmen, daß der größere Teil der 6.1 mg auch noch aus gegen Natrium unbeständigen Stoffen besteht, so daß der Anteil an Pentamethylglucose in den 73.2 mg „Endgruppen“-Präparat bzw. 31.6 mg nach der ersten Destillation über Natrium kleiner als 6.1 mg ist.

Das „Endgruppen“-Präparat steht nach Zusammensetzung und Verhalten bei der Destillation über Natrium dem Präparat des Vers. Nr. 3, Tafel 2, nahe, das sich, wie unten beschrieben, im wesentlichen als der Methylester einer Methoxycarbonsäure erwiesen hat. Nachdem andererseits festgestellt ist, daß eine derartige Substanz gemäß Vers. Nr. 1, Tafel 2, bei milderer Reinigungsbedingungen nicht auftritt, ist ihre Bildung im Falle der weitergehenden Reinigung auf die zusätzliche Einwirkung der 9-proz. Natronlauge zurückzuführen, durch die die Begleitstoffe der Cellulose zwar völlig abgetrennt, in geringem Umfange aber sekundäre Reaktionen hervorgerufen werden. Der Vergleich mit Vers. Nr. 3, bei dem infolge Luftgegenwart Produkte sekundärer Zersetzung in erheblich größerem Umfang auftreten, legt für die Bildung der geringen Menge Zersetzungsprodukt in Vers. Nr. 2 die Folgerung nahe, daß die bei Vers. Nr. 2 getroffenen Maßnahmen zur Abhaltung des Luftsauerstoffs noch nicht ausreichend sind, oder daß 9-proz. Natronlauge allein genügt, um Cellulose in diesem Umfang chemisch zu verändern.

Die durch die 9-proz. Lauge begünstigte Abführung der Begleitstoffe aus der Faser ist also unter den gewählten Bedingungen durch die Bildung einer sehr kleinen Menge Zersetzungsprodukte erkauft. Damit soll nicht ausgeschlossen werden, daß durch Änderung der Extraktionsbedingungen optimale Bedingungen zu erreichen sind, unter denen bei ebenfalls praktisch völliger Entfernung der Begleitstoffe die zur Bildung der sekundären Produkte führende Zerstörungsreaktion noch weiter einschränkbar ist. Wir glauben aber im Zusammenhang mit der Tatsache, daß das Zerstörungsprodukt im Falle der milderer Extraktionsbedingungen im Versuch von Hess und Neumann überhaupt nicht entsteht, und dem im folgenden geführten Nachweis, daß die durch Alkaliextraktion entfernbaren Begleitstoffe für eine Endgruppe nicht in Frage kommen, auf die Durchführung derartiger Versuche im Rahmen der vorliegenden Frage verzichten zu können.

Untersuchung des Extraktes: Das gemäß der Versuchsbeschreibung aus den Extraktlaugen (9% NaOH) isolierte Präparat wurde unter möglichst gleichen Bedingungen wie bei den Fasern mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert und im Hochvakuum über Natrium destilliert. Das Destillationsprodukt entspricht in seinen Eigenschaften dem von Hess und Neumann bei Vers. Nr. 1 in Tafel 2 bei der Endgruppenbestimmung des weniger gereinigten Baumwollpräparates erhaltenen „Endgruppen“-Präparat, d. h. das Präparat besitzt ebenfalls einen sehr geringen Methoxylgehalt, läßt sich nicht ohne Zersetzung über Natrium destillieren und steht der Zuckergruppe fern. Auf Grund der Zusammensetzung: C = 77.6%, H = 12.1% besteht der Extrakt aus Stoffen, die aus der Fett-Wachphase des Baumwollhaares hervorgegangen sein dürften.

Die Mengen von mit 9-proz. Natronlauge extrahierbarer Substanz sowie von methylierter Substanz (vergl. nachstehende Tafel) bleiben erheblich hinter der an „Endgruppen“-Präparat im Versuch von Hess und Neumann (Nr. 1 in Tafel 2) zurück. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits

infolge der großen Mengen an anorganischen Salzen die Erfassung mit Methanol und Aceton (vergl. S. 840) nicht vollständig ist, und andererseits bei der Methylierung die mechanischen Verluste im Falle des isolierten Präparates erheblich größer sind als im Falle der Fasermethylierung, wo diese Verluste im wesentlichen von der in erheblichem Überschuß vorliegenden Cellulose getragen werden.

Mit NaOH extrahierte Substanz (Acetonrückstand) in mg	Methylierungsprodukt in mg	Destillat (über Na) in mg	OCH <sub>3</sub> -Gehalt in %
352	31.7	12.4	5.75

Damit ist festgestellt, daß das in dem Versuch von Hess und Neumann auftretende „Endgruppen“-Präparat durch 9-proz. Natronlauge von der Faser völlig abtrennbar ist und sich in den alkalischen Extraktionslaugen wiederfindet. Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die in dem Präparat enthaltenen Stoffe vor der Alkaliextraktion mit der Cellulose in Form von Endgruppen esterartig (bzw. ätherartig) verbunden sind.

Dies ist mit Sicherheit auszuschließen, weil dann entsprechend Formel II auf S. 829 nach der Verseifung ein äquivalenter Gehalt an Glucoseendgruppe in der Cellulose und dementsprechend Tetramethylglucose unter den Hydrolysenprodukten der Methylcellulose auftreten müßte, was nicht der Fall ist.

#### Untersuchung der bei Luftgegenwart erhaltenen „Endgruppen“-Präparate.

Wenn auch die in Tafel 2 zusammengestellten Versuche Nr. 2, 3 und 4 zunächst nicht alle auf die Ermittlung des Sauerstoffeinflusses angesetzt waren und infolgedessen nach Ansatz und Aufarbeitung nicht streng in Bezug auf diesen Einfluß vergleichbar sind, so geht doch aus dem Vergleich der drei Versuche genügend sicher hervor, daß die Menge an „Endgruppen“-Präparat davon abhängt, inwieweit der Luftsauerstoff bei Vorbehandlung und Methylierung ferngehalten worden ist.

Hess und Neumann haben angenommen, daß das „Endgruppen“-Präparat von Vers. 4 in Tafel 2, bei dem Luftsauerstoff weder bei der Vorbehandlung noch bei der Methylierung ausgeschlossen worden war, und bei dem die Vorbehandlung mit Laugenkonzentrationen erfolgte, die einer Sauerstoffeinwirkung offenbar besonders günstig sind, zum großen Teil neben den Oxydationsprodukten auch größere Mengen Pentamethylglucose enthält. Die nähere Untersuchung hat aber ergeben, daß der Hauptbestandteil des Präparates aus einer anderen Substanz besteht.

Abgesehen davon, daß der Methoxygehalt des Präparates (gef. 57.7% OCH<sub>3</sub>) 4% unterhalb des der Pentamethylglucose (ber. 62.0% OCH<sub>3</sub>) liegt, und das Präparat bei der Destillation über Natrium nicht beständig ist, tritt der Unterschied besonders nach der Hydrolyse hervor. Das durch Behandeln mit 5-proz. wäßriger Salzsäure gewonnene Hydrolysenprodukt wurde bei der Destillation im Mikrodestillationsgefäß als kristalliner Belag am Kühler erhalten, der einen Methoxygehalt von nur 44.8% gegenüber 52.5% für Tetramethylglucose zeigte und der gegen Lackmus stark sauer reagierte. Auf Grund der Zusammensetzung und der sauren Eigenschaften

des Hydrolysenproduktes liegt in dem „Endgruppen“-Präparat der bei Gegenwart von Luftsauerstoff vorbehandelten und methylierten Fasern der Methylester einer Polymethoxycarbonsäure (Trimethoxybutan-on(?)-carbon-säure, ber. 45.0%  $\text{OCH}_3$ , Methylester ber. 57.7%  $\text{OCH}_3$ ) vor, deren Konstitution im einzelnen noch nicht ermittelt wurde.

Danach boten die bei unbehindertem Luftzutritt während der Faserbehandlung (ohne Bleiche<sup>7)</sup>) erhaltenen „Endgruppen“-Präparate für eine Prüfung der Frage, ob unter den sekundären Reaktionsprodukten Pentamethylglucose überhaupt auftritt, wenig Aussicht auf Erfolg. Günstiger dafür erwies sich das „Endgruppen“-Präparat von Vers. Nr. 3 in Tafel 2, bei dem wenigstens die Methylierung unter Luftausschluß erfolgt war und demzufolge die Zerstörungsreaktionen nicht so weit wie bei Vers. Nr. 4 fortgeschritten waren, dessen Menge andererseits aber doch ausreichte, um die präparative Aufarbeitung genügend weit durchzuführen.

Nach Abtrennung eines geringen wasserunlöslichen Anteils, Verseifung und Rückverwandlung wurde über Natrium destilliert und 58.6 mg Destillat mit einem Methoxygehalt von 59.98% (Pentamethylglucose ber. 62.01%) erhalten, die bei der Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure eine im Vakuum sublimierbare krystalline neutrale Substanz lieferten: 17 mg (aus den ursprünglichen 352.9 mg) mit 50.42%  $\text{OCH}_3$  (Tetramethylglucose ber. 52.5) und  $[\alpha]_D^{20}$ : +95.40 (Wasser). Die Werte zeigen, daß in dem Präparat im wesentlichen Tetramethylglucose enthalten ist, so daß damit erwiesen ist, daß in geringer Menge auch Pentamethylglucose als Produkt sekundärer Zersetzung als „Endgruppen“-Präparat auftreten kann.

### 3) Schlußbetrachtung.

1) Die systematische Untersuchung der Cellulose auf eine Endgruppe, die bei der Hydrolyse der Methylcellulose als Tetramethylglucose auftritt, reicht in ihren Anfängen weit zurück. K. Hess und W. Weltzien<sup>8)</sup> stellten 1924 heraus, daß bei praktisch vollständig methylierter Cellulose A (desorganisierte Cellulose): „nieder oder höher (als Trimethylglucose) methylierte Glucose bei reinem Ausgangsmaterial auch nicht spurenweise nachgewiesen werden“, und 1928 finden K. Freudenberg und E. Braun<sup>9)</sup> bestätigend für faserige Präparate von Methylcellulose: „keine Tetramethylglucose, auch nicht in Spuren“.

Der Ausschluß der „Spuren“ erfolgte zur damaligen Zeit auf Grund einer Beurteilung der bei der Isolierung der Trimethylglucose anfallenden Mutterlaugenrückstände, die bei Verwendung permethylierter Cellulosepräparate auch noch krystallisierten und deren Konstanten kaum mehr als innerhalb der Fehlergrenze von denen der Trimethylglucose abwichen. Diese Art der Spurensuche genügt den heutigen Ansprüchen nicht mehr, nachdem Haworth und seine Schule in weiterer Verfolgung der Endgruppenfrage im Gegensatz zu den Ergebnissen der Heidelberger und Dahlemer Laboratorien erhebliche Beträge an Tetramethylglucose glaubten feststellen zu können und daraus präzise Schlußfolgerungen für die Konstitution der Cellulose zogen. Es wurde die Ausarbeitung einer Präzisionsmethode für die Endgruppenermittlung bei Polysacchariden notwendig, wie sie im Dahlemer

<sup>7)</sup> gebleichte Fasern zeigen Pentamethylglucose im Endgruppensirup, vergl. I: Mitteilung

<sup>8)</sup> A. 442, 49 [1925].

<sup>9)</sup> A. 460, 289 [1928].



Laboratorium verwirklicht ist, und die nunmehr gestattet, die Frage nach den „letzten Spuren“ bis zur Größenordnung  $10^{-4}$  Endgruppen/ $C_6$  (und wenn erforderlich auch  $10^{-5}$ ) zu behandeln.

Wir gehen mit W. N. Haworth<sup>10)</sup> dahin einig, daß es an sich kaum von größerem Interesse wäre, wenn durch diese Verfeinerung die Bestimmung einer endlichen Kettenlänge von 200  $C_6$  auf 400 verbessert würde oder auch von 1000  $C_6$  auf 2000. Erheblichere Bedeutung kommt aber der Verschärfung der Methode zu, wenn dadurch für die Kettengliederzahl eine untere Grenze festgelegt ist, die um ein oder mehrere Größenordnungen höher liegt, als auf Grund von Ergebnissen anderer Arbeitsrichtungen (Krystallitgrößenbestimmung, Viscositätsmessungen) erwartet wurde, und wenn diese Grenze, an künstlichen Mischungen erprobt, mit der Empfindlichkeitsgrenze der Methode zusammenfällt, d. h. wenn die Endgruppe qualitativ überhaupt nicht für die natürliche Cellulose nachgewiesen werden kann, und damit das wichtigste Argument aufgegeben werden muß, das seiner Zeit zum Ausschluß anderer Konstitutionsmöglichkeiten Veranlassung gegeben hat.

2) Die Anwendung der Präzisionsmethode auf Baumwollhaare ermöglicht im Zusammenhang mit systematischen Extraktionsversuchen (Fasereinigung, Faseraufteilung) eine Abgrenzung der Nichtcellulosestoffe in Bezug auf ihre Beteiligung am Aufbau einer Endgruppe. Der Nachweis, daß für die Baumwolle auch keine chemische, d. h. ester- oder ätherartige Verknüpfung der Nichtcellulosebestandteile der Zellwand durch eine Endgruppe in Frage kommt, ist besonders zu beachten, weil im Rahmen der Kettenhypothese die Annahme einer Endgruppe als Ort für die chemische Verknüpfung mit Fremdgruppen des Nichtcellulosekomplexes naheliegt und oft diskutiert worden ist.

3) Auf Grund der Versuchsergebnisse schränken wir die Möglichkeiten für die Konstitution der Cellulose dahingehend ein, daß nun alle Annahmen auszuschneiden sind, die entsprechend Formel I Kettenlängen bis 10000  $C_6$ <sup>11)</sup> vorsehen. Es sind dann beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung in erster Linie drei Fälle für die Konstitution der Cellulose zu diskutieren:

a) Cellulosekette von so hohem Polymerisationsgrad, daß die Endgruppe selbst nach der Methode von Hess und Neumann der Beobachtung entgeht, d. h. von einem Polymerisationsgrad  $>10^4 C_6$ .

b) Celluloseendgruppe eine in Bezug auf Kohlenstoffatom 4 (Formel I) „anhydrioch verschlossene“ Glucosegruppe,

c) Cellulose keine Kette, sondern ein ringförmiges Gebilde.

Im Falle b) muß die Endgruppe bei der Hydrolyse der Methylcellulose als Dimethylglucose in Erscheinung treten. Es ist zuzugeben, daß Dimethylglucose als Endgruppe experimentell noch nicht ausgeschlossen wurde. Fall b) erscheint aber nur als sehr zweifelhafter Ausweg, um gegenüber dem völlig unerwarteten Versagen der allgemein als sicher hingestellten Formel I hinsichtlich einer Endgruppe eine Kettenstruktur noch wahrscheinlich zu machen, für die ein ernstliches Argument anderer Art heute kaum noch in Frage kommt.

<sup>10)</sup> Monatsh. Chem. 69, 314 [1936].

<sup>11)</sup> Bisher wurden im Rahmen der Kettenhypothese Kettenlängen zwischen 600  $C_6$  bis 2000  $C_6$  für die natürliche Cellulose erörtert. Aus den letzten Angaben der Staudingerschen Schule gewinnt man den Eindruck, daß von dieser Seite neuerdings auch noch höhere Kettenlängen in Erwägung gezogen werden.

Für eine Entscheidung zwischen Fall a) und c) sind Ergebnisse anderer Arbeitsrichtung mit zu berücksichtigen. Die Entscheidung hängt davon ab, in wie weit die Auffassungen des hiesigen Arbeitskreises zur Erklärung von Lösung und Dispergierung auf dem Polysaccharidgebiet als im wesentlichen durch Molekül-Aggregation und Molekül-Desaggregation bedingte Vorgänge gegenüber einer ausschließlich Hauptvalenzketten-Betrachtung zutreffen, die unter ausdrücklichem Ausschluß von „Molekular-, Gitter-, Aggregations- oder Assoziationskräften“ „für die Konstitution der natürlichen Cellulose bis hinauf zu sehr großen Aggregaten die strenge Linienführung der Valenzlehre“ fordert. Die vergleichende Durchführung präziser Endgruppenbestimmungen an hoch- und nieder-„polymeren“ Präparaten dürfte auch in dieser Frage weiter führen.

### Beschreibung der Versuche.

1) Isolierung von Pentamethylglucose aus künstlichen Mischungen mit Trimethyl-methylglucosid: Bei den in Tafel 1 zusammengestellten neu durchgeführten Trennungsversuchen wurde mit Ausnahme von Vers. Nr. 3 genau in der gleichen Weise, wie bei Neumann und Hess<sup>12)</sup> angegeben ist, vorgegangen. In Vers. 3 wurden nicht die Glucoside, sondern die freien Zucker vermischt, um die Versuchsbedingungen noch mehr denen bei den Versuchen an den Fasern anzugleichen. Man erkennt, daß der Verlust an Penta auch nach Einschaltung noch der Glucosidifizierung bei der Wiedergewinnung der Tetramethylglucose nur unwesentlich höher geworden ist. Es sei weiterhin bemerkt, daß das nach der Phosphorylierung vor der Hochvakuumdestillation anfallende Präparat auch bei den Kunstmischungen bei einmaliger Phosphorylierung nicht völlig erfaßtes Trimethyl-methylglucosid enthält, das aber bei der Destillation über Natrium völlig zurückgehalten wird. Im übrigen kommt das nach der Phosphorylierung der Pentamethylglucose noch anhaftende Trimethyl-methylglucosid der möglichst verlustfreien Wiedergewinnung der Pentamethylglucose zugute, indem die Verluste beim Abdunsten der bei der Aufarbeitung der Bariumsalze anfallenden verhältnismäßig großen Mengen an Petroläther sich auf das beigemengte Trimethyl-methylglucosid mitverteilen.

Es wurde festgestellt, daß beim raschen Abdunsten von stark verdünnten Petrolätherlösungen reiner Pentamethylglucose ohne besondere Vorsichtsmaßregeln immerhin größere Verluste auftreten: 20.951 mg Pentamethylglucose in 1 l Petroläther ergaben nach dem Abdunsten des Petroläthers und 1-maliger Destillation des Petrolätherrückstands über Natrium im Mikrodestillierkölbchen 15.5 mg analysenreine Substanz; von 10.234 mg wurden unter den gleichen Bedingungen 5.0 mg zurückgewonnen.

Die Identifizierung der zurückgewonnenen Pentamethylglucose erfolgte in allen Fällen ebenso wie bei den „Endgruppen“-Präparaten aus den Fasern durch Methoxylzahl und Drehwert sowie durch Bestimmung der daraus durch Hydrolyse gebildeten Tetramethylglucose. Bei der Isolierung der Präparate bewährten sich wiederum bestens die von Hess und Neumann<sup>13)</sup> angegebenen Destillationsgefäße, wobei die Destillation über Natrium im Falle der Pentamethylglucose so oft zu wiederholen ist, bis der Verlust zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Destillationen wie bei reiner Penta-

<sup>12)</sup> B. 70, 726 [1937].

<sup>13)</sup> B. 70, 723 [1937].

methylglucose konstant bleibt (bei den angegebenen Abmessungen für das kleine Gefäß etwa 1 mg, für das große etwa 15—20 mg).

2) Vorbehandlung der untersuchten Baumwollpräparate: Die Extraktion der Baumwolle mit der entsprechend Tafel 2, Vers. Nr. 1 und 2 angegebenen Natronlauge wird in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der in Abbild. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung durchgeführt<sup>14)</sup>.

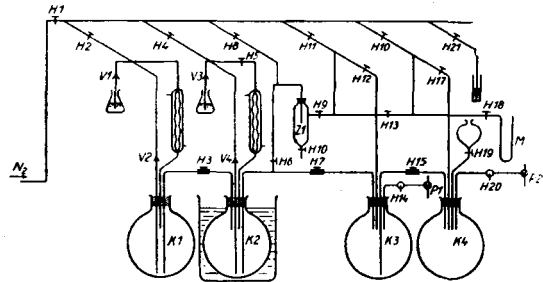
Der verwendete Stickstoff wird einer Bombe entnommen und über Kupfer bei 600° und nachfolgender ausgiebiger Behandlung mit alkalischer Pyrogalllösung vom Sauerstoff völlig befreit. Die in etwa 1 mm geschnittene<sup>15)</sup> Baumwolle wird in dem Rundkolben K2 durch

4-maliges abwechselndes Evakuieren mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe P2 durch ein vorgelegtes Nickel-Drahtnetz und Einleiten von Stickstoff möglichst vollkommen entlüftet. Dann wird die in K1 zubereitete, durch Auskochen und Durchleiten von Stickstoff entlüftete Lauge bei entsprechender Stellung der Glashähne über H3 nach K2 gedrückt, auf die Baumwolle einwirken gelassen und über H7 nach K3 mit Hilfe P2 herübergesaugt und zur Neutralisation nach K4. Durch Regulierung des Stickstoffstromes wird dafür gesorgt, daß beim Absaugen der Lauge in K2 Überdruck herrscht. Eindringen von Luft bei auftretendem Unterdruck wird durch die Rückschlagventile V1 und V3 verhindert. Die Drucke in der Apparatur können an dem Manometer M verfolgt werden.

Nach der Extraktion wird die Baumwolle wie oben von K1 aus mit ausgekochtem destillierten Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dabei kann Flüssigkeit nach Öffnen von K6 und entsprechender Einstellung der anderen Hähne nach Zapfstelle Z1 herübergesaugt werden, wo die Proben zur Bestimmung der Basizität der Washwässer entnommen werden.

Bei der Extraktion der Baumwolle unter diesen Bedingungen tritt im Falle des Vers. Nr. 1 in Tafel 2 ein Verlust von 2.4% und bei Vers. Nr. 2 von 1.4% ein (ber. auf atr., aschefreies Ausgangsmaterial und extrahiertes Faserpräparat). Bei den in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführten Extraktionen in Vers. Nr. 3 und Nr. 4 der Tafel 2 betragen die Verluste 11.8% bzw. 28%. Bei Wiederholung der im Vers. Nr. 4 durchgeführten Extraktionen an frischer Baumwolle wurde ein Verlust von 22.8% festgestellt.

3) Isolierung und Methylierung der extrahierten Substanz: Die entsprechend den Angaben in Tafel 2, Vers. Nr. 2 nach der Extraktion mit 9-proz. Natronlauge erhaltenen Extraktlaugen wurden jeweils in K4



Abbild. 1.

<sup>14)</sup> Zusatz von Natriumhydrosulfit (1%) bei der Faserextraktion und der Methylierung genügt nicht, um die Wirkung von Luftsauerstoff zu verhindern.

<sup>15)</sup> zweckmäßig Schere aus Nirosta oder Edelmetall.

(Abbild. 1) mit Salzsäure im Stickstoffstrom neutralisiert und anschließend im Vak. bei 35–40° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde im Soxhlet mit Methanol extrahiert und der Rückstand der Methanollösung mit Aceton ausgezogen. Die Lauge der ersten Extraktion (3.2 l) ergab 260 mg Extrakt, die Lauge der zweiten Extraktion (2.4 l) 90 mg und die Lauge der dritten Extraktion (1.9 l) 2 mg Extrakt.

Die vereinigten Extrakte (insgesamt 352 mg) wurden in der gleichen Weise nach dem von Hess und Neumann für Fasern angegebenen Verfahren mit 200 ccm 45-proz. Natronlauge und 20 ccm Dimethylsulfat bei 60° methyliert. Die Reaktionslauge wurde 10-mal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigte Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand (31.7 mg) im Mikrodestillierkölbchen bei  $1 \times 10^{-3}$  mm und 65° Badtemperatur destilliert: 12.4 mg an der Kühlschleife des Kölbchens, 5.75%  $\text{OCH}_3$ ; 3.398 mg Sbst.: 9.68 mg  $\text{CO}_2$ , 3.680 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; gef. C 77.65, H 12.12.

4) Untersuchung der „Endgruppen“-Präparate: Die Methylierung der Fasern erfolgte jeweils genau entsprechend der Vorschrift von Hess und Neumann. Weitere Einzelheiten für Vers. Nr. 2 und 3 der Tafel 2 in Tafel 5.

Tafel 5.

Versuch Nr.	Methylcellulose			Spalt- zucker g	Methyl- glucoside g	Methylglucoside nach Abdest. von minder- methylierten Anteilen	Zucker g	Methyl- glucoside zur Phosphory- lierung
	g	Aus- beute % d. Th.	% $\text{OCH}_3$					
2 Tafel 2	87.88	95.1	41.88	84.6	85.1	77.8	62.86	11.12
3 Tafel 2	183.0	94.8	41.78	190.9	188.8	161.4	154.0	30.75

Nachweis von Pentamethylglucose im „Endgruppen“-Präparat, Vers. Nr. 3 (Tafel 2 bzw. 5): Das bei Vers. 3 nach der Destillation ohne Natrium anfallende „Endgruppen“-Präparat (352.9 mg mit 48.2%  $\text{OCH}_3$ ) hinterließ beim Verreiben mit Eiswasser 32.2 mg wasserunlösliche Substanz (5.5%  $\text{OCH}_3$ ). Der wasserlösliche Anteil wurde in 5-proz. Salzsäure bei 90° hydrolysiert, die Salzsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert, die Lösung eingedunstet, der Rückstand mit Aceton erschöpfend extrahiert und der Acetonrückstand bei  $2 \times 10^{-4}$  mm (Badtemperatur 55–95°) destilliert: 223.9 mg mit 44.0%  $\text{OCH}_3$ . Nach der Glucosidifizierung mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure wurden nach 1-maliger Destillation über Natrium 58.6 mg mit 60.0%  $\text{OCH}_3$  erhalten. Zur Identifizierung wurde das Präparat mit 5-proz. wäßriger Salzsäure hydrolysiert und ergab 17 mg kristallisierte nahezu reine 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose mit 50.4%  $\text{OCH}_3$  und  $[\alpha]_D^{20}$ : +95.39°.

Nachweis des sauren Reaktionsproduktes im „Endgruppen“-Präparat, Vers. Nr. 4 (Tafel 2): Das nach der 3. Destillation über Natrium erhaltene Präparat (ein Teil der 393.8 mg mit 57.7%  $\text{OCH}_3$ ) wurde wie oben mit 5-proz. Salzsäure hydrolysiert, die Salzsäure mit der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert, der Eindunstrückstand mit Aceton extrahiert

und der Acetonrückstand mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wenig  $\text{CaCl}_2$  verblieb ein bräunlich verfärbter Rückstand, der, bei  $3 \times 10^{-2}$  mm (Ölbad  $90^\circ$ ) sublimiert, 138.6 mg farblose kristallisierte Masse aus 161.2 mg Hydrolysenprodukt lieferte.

3.798 mg Sbst.: 9.88 ccm  $n_{D_{30}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 2.635 mg Sbst.: 6.87 ccm  $n_{D_{30}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
Gef.  $\text{OCH}_3$  44.84, 44.94.

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend einer fraktionierten Mikrosublimation unterworfen:

1. Anteil bei  $2 \times 10^{-3}$  mm 53.4 mg mit 44.93%, 44.81%  $\text{OCH}_3$ ,
2. Anteil bei  $2.2 \times 10^{-3}$  mm 42.4 mg mit 46.23%, 46.52%  $\text{OCH}_3$ ,
3. Rest (Kolbenrückstand) 30.2 mg mit 42.9%  $\text{OCH}_3$ .

Die Substanz ist in Wasser spielend löslich und zeigt gegen Lackmus stark saure Reaktion. Bromwasser wird nicht entfärbt. Für eine Säure der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$  (Trimethoxy-butanoncarbonsäure) berechnet sich ein Methoxygehalt von 45.02%  $\text{OCH}_3$  und für den Methylester einer derartigen Säure 57.7%  $\text{OCH}_3$ .

### 136. W. Philippoff und K. Hess: Das viscosimetrische Verhalten von Methylstärke-Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 19. März 1938.)

#### 1) Einleitung.

Nachdem in der vorangehenden Untersuchung von K. Hess und K.-H. Lung<sup>1)</sup> festgestellt worden ist, daß der Endgruppengehalt der Stärke (Methylstärke) unabhängig von der „Kettenlänge“ ist, so daß in den Lösungen der verschieden hoch viscosen Präparate von Methylstärke keine Moleküle (mit verschiedenen Kettenlängen), sondern sehr wahrscheinlich Molekülaggregate verschiedener Größen vorliegen, war es von Interesse, die Viscositätseigenschaften auch dieser Präparate in der früher erprobten Weise<sup>2)</sup> (Bestimmung der Strömungsform, Fließkurve, Konzentrationsabhängigkeit von  $\eta_0$ ) näher festzulegen und mit den Eigenschaften anderer hochpolymerer Stoffe zu vergleichen.

Ausführung der Versuche: Es wurden die drei Präparate von Methylstärke verwendet, deren Eigenschaften in Tafel 3 der Abhandlung von Hess und Lung (S. 819) zusammengestellt sind (Bezeichnung der Präparate wie dort). Die Präparate waren nach dem Umfällen aus Chloroform bzw. Benzol mit Petroläther praktisch aschefrei. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, in dem H. Staudinger und E. Husemann<sup>3)</sup> durch osmotrische Messungen für Methylstärke die Konstante zu  $K_m = 0.5 \times 10^{-4}$  bestimmt haben. Die Messungen wurden bei Konzentrationen unterhalb 1%

<sup>1)</sup> B. 71, 815 [1938].

<sup>2)</sup> W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) 81, 237 [1936]; W. Philippoff, Cellulosechem. 17, 57 [1936]; Kautschuk 12, 102, 126 [1936]; 13, 149 [1937]; W. Philippoff u. K. Hess, B. 70, 1808 [1937].

<sup>3)</sup> A. 527, 195 [1937]

<sup>4)</sup> K. Hess u. W. Philippoff, B. 68, 688 [1935].