

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 12. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 2435–2716 — 7. Dezember

---

## 402. Karl Freudenberg, Erwin Plankenhorn und Hans Boppel: Die Methylierung der Cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1938.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß mit Dimethylsulfat methylierte Cellulose (43–44%  $\text{OCH}_3$ ) vollständig methyliert werden kann (45.6%  $\text{OCH}_3$ ), wenn sie nach G. F. White, A. B. Morrison und E. G. E. Anderson<sup>2)</sup> sowie J. E. Muskat<sup>3)</sup> mit Natrium in flüssigem Ammoniak und mit Jodmethyl behandelt wird.

Es ist uns inzwischen gelungen, die Methylierung der Cellulose ausschließlich in Ammoniak bei tiefer Temperatur bis zum Methoxylgehalt von 45.6% durchzuführen.

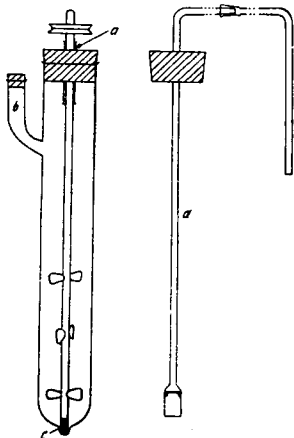
In dem abgebildeten Gefäß werden 10 g einer gebleichten, mit der Schere in Stücke von 2–3 mm Länge geschnittenen Ramiefaser (Trockengewicht 9.5 g) in 400–500 ccm flüssigem Ammoniak suspendiert. Das hierzu nötige Ammoniak wird unmittelbar aus der nach abwärts geneigten Bombe abgefüllt. Das Gefäß steht während der ganzen Operation im Aceton-Kohlensäurebad von etwa  $-70^\circ$ . In das Ammoniak werden 4 g Natrium gegeben. Unter Rühren läßt man es 6 Stdn. einwirken. Nach dieser Zeit ist die Lösung noch blau gefärbt. Jetzt werden 11 ccm Jodmethyl unter Rühren zuge tropft. Die blaue Farbe verschwindet hierbei. In derselben Lösung wird die Behandlung mit Natrium und Jodmethyl noch zweimal wiederholt; die Einwirkung des Natriums wird dabei jedesmal auf 3 Stdn. beschränkt. Zuletzt werden 3 ccm Jodmethyl als Überschuß zugegeben. Wenn im ganzen 12 g Natrium und 36 ccm Jodmethyl verwendet sind, wird der Rührer gegen das mit der Siebplatte versehene Rohr vertauscht. Das Kältebad wird entfernt und die Apparatur bis auf das eingeführte Rohr verschlossen. Durch dieses läuft infolge des entstehenden Innendruckes die Lösung von Jodnatrium im Ammoniak ab. Die zurückbleibende Methylcellulose wird mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen und erst auf  $20^\circ$ , dann auf  $100^\circ$  erwärmt. Der Methoxylgehalt beträgt 33%. Jetzt wird erneut im Kältebad flüssiges Ammoniak (400 ccm) aufgefüllt und wieder mit dreimal 4 g Natrium und mit

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **70**, 1542 [1937].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 961 [1924].

<sup>3)</sup> Ebenda **56**, 693, 2449 [1934]; vergl. B. **69**, 2043 [1936], Anm. 7.

Jodmethyl behandelt (42%  $\text{OCH}_3$ ). Mit einer sofort angeschlossenen weiteren Methylierung ( $3 \times 4$  g Na) gelangt man zu einem Präparat mit 44% Methoxyl. Nach 2- bis 3-maliger Wiederholung der Operation wird der endgültige Wert von 45.6% erreicht. Nach der Entfernung der Ammoniaklösung und Nachwaschen mit Ammoniak wird die Methylcellulose in siedendes Wasser eingetragen und abfiltriert. Man kann diese Behandlung mit Wasser auch vor jeder Erneuerung des Ammoniaks einschalten. Wenn man von ungebleichter Naturfaser ausgeht, so ist dies sogar unbedingt nötig. Bei gut verlaufenen Versuchen bleibt die Faserstruktur vollständig erhalten. Die zu erwartende Ausbeute von 12 g wird niemals erreicht. Daran sind mechanische Verluste schuld, vor allem aber Einbußen durch die Auflösung von Anteilen in dem das Ammoniak und Jodnatrium enthaltenden Wasser. Aus 10 g gebleichter Ramie werden bei gut gelungenen Versuchen 10 g Methylierungsprodukt erhalten. Geht man von ungebleichter Ramie aus, so sind die Verluste bedeutend größer, das Methylierungsprodukt ist auch hierbei schneeweiß. Cellulose, die mit Dimethylsulfat in der Kälte methyliert ist und einen Methoxylgehalt von mehr als 40% hat, läßt sich nach dem angegebenen Verfahren leicht auf einen Methoxylgehalt von 45.6% bringen (Die Analysen ergeben 45.3—45.7%). Dabei wird die folgende auffallende Beobachtung gemacht<sup>4)</sup>.



$\frac{1}{2}$  nat. Größe.

Apparat zur Methylierung von Cellulose in flüssigem Ammoniak.

- a) mit Glycerin gedichtete Führung.
- b) Rohr zum Einwerfen des Natriums und Eingießen des flüssigen Ammoniaks. Durch den Stopfen führt ein Chlorcalciumrohr. Er wird zwecks Zugabe von Jodmethyl durch einen Stopfen mit Tropftrichter ersetzt.
- c) Platinhülse, die auf den Glasstab aufgeschmolzen ist.
- d) Abflußrohr mit Filterplatte.

Ein Präparat vom Methoxylgehalt 43—44%, das mit Dimethylsulfat in kaltem Alkali bereitet ist, löst sich in Chloroform hochviscos. Wenn es mit Natrium in Ammoniak mittels Jodmethyls methyliert wird, so fällt die Viscosität bedeutend herab. Methylcellulose, die nur in Ammoniak hergestellt wird, ist von vornherein niederviscos, auch wenn erst ein Methoxylgehalt von 42% erreicht ist. Es genügt bereits, hochviscose, mit Dimethylsulfat bereitete Methylcellulose bei  $-70^\circ$  unter Ammoniak mit Natrium (blaue Lösung) oder Natriumamid (farblos) über Nacht stehen zu lassen, um den Viscositätsabfall zu erzielen. Bei diesem Versuch wird die Lösung von Natrium in Ammoniak in dem oben beschriebenen Rohr bei tiefer Temperatur durch frisches Ammoniak ersetzt, dem zuletzt etwas Methanol zur Zerlegung der Cellulose-Natriumverbindung zugetropft wird. Für den Versuch mit Natriumamid wird zunächst die Methylcellulose mit Ammoniak übergossen. Dazu wird eine zweite Portion flüssiges Ammoniak gegeben, die vorher mit Natrium versetzt und durch Einhängen eines Eisendrahtes entfärbt worden ist. Das teils gelöste, teils suspendierte Natriumamid wird geichfalls durch frisches

<sup>4)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, Naturwiss. 26, 124 [1938].

Ammoniak und durch Methanol entfernt. Erst danach werden die Präparate auf Zimmertemperatur gebracht und in siedendes Wasser eingetragen, das mit etwas Essigsäure neutralisiert wird.

Daß die Erscheinung nicht nur mit einer Vermehrung der Endgruppen, die sehr unbedeutend ist, zusammenhängt, ist bereits früher festgestellt worden<sup>4)</sup>. Vielleicht dringt das Natriummetall oder Natriumion in die mit Ammoniak gequollenen Cellulosepräparate besser ein, als es das Natriumion in Gegenwart von Wasser vermag. Der Abfall der Viscosität kann auf einer wirksameren Auftrennung der Assoziate oder mechanischen Verknotungen beruhen.

Über die im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen ausgeführten Endgruppenbestimmungen<sup>4)</sup> wird später ausführlich berichtet. Hier soll nur auf eine Beobachtung hingewiesen werden, die gleichfalls von Einfluß auf die Endgruppenbestimmung ist, und die wir vorerst nicht erklären können. Wenn man die 2.3.6-Trimethyl-glucose in Methylalkohol-Chlorwasserstoff erwärmt, so entsteht das destillierbare Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucoside des Trimethylzuckers. Löst man dieses Gemisch in 50-proz. Schwefelsäure, so fällt die Drehung, weil im Gemisch viel  $\alpha$ -Glucosid vorhanden ist, das zur 2.3.6-Trimethyl-glucose aufgespalten wird. Man sollte als Endwert die Drehung dieses Zuckers erwarten, der  $1.12^\circ$  nach rechts dreht ( $1/1000$  Mol in 15 ccm im 1-dm-Rohr). Geht man von einer entsprechenden Lösung des kristallisierten 2.3.6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosids aus, so wird im Laufe von 2 Tagen ( $30^\circ$ ) tatsächlich dieser Drehwert erreicht. Das oben geschilderte Gemisch zeigt jedoch eine höhere Enddrehung in Schwefelsäure. Die Abweichung von dem zu erwartenden Endwert ( $+1.12^\circ$ ) vergrößert sich mit der Dauer der Glucosidierung.

Krystallisierte 2.3.6-Trimethyl-glucose wird in absol. Methylalkohol gelöst, der 3% Chlorwasserstoff enthält. In der Kälte bildet sich  $\gamma$ -Glucosid; die Drehung, die stark abfällt<sup>5)</sup>, bleibt nach 30 Stdn. ( $20^\circ$ ) stehen ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-36^\circ$ ). Wenn man jetzt den Chlorwasserstoff mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat im Vak. destilliert, so erhält man ein Glucosidgemisch, das in Schwefelsäure fast die richtige Enddrehung ( $+1.15$  statt  $1.12^\circ$ ) zeigt. Wird vor der Entfernung des Chlorwasserstoffes in der Druckflasche 10 Min. auf  $70^\circ$  erwärmt, so ist die Enddrehung bereits  $+1.17^\circ$ . Nach 4-stdg. Erhitzen ist die Enddrehung des destillierten Glucosids in Schwefelsäure  $+1.31^\circ$ . Nach zweitägiger Glucosidierung bei  $100^\circ$  wird in Schwefelsäure der Endwert  $+1.66^\circ$  erreicht und nach erneuter zweitägiger Glucosidierung  $+1.74^\circ$ . Dieselben Eigenschaften haben Destillate von 2.3.6-Trimethyl-glucose-methylglucosid, die aus Methyl-cellulose oder -stärke durch Methanol-Chlorwasserstoff bereitet sind. Auch wenn man kristallisiertes 2.3.6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid mit Methanol-HCl behandelt, tritt dieselbe Erscheinung auf.

Spaltet man Glucosidgemische, die einen hohen Enddrehwert in Schwefelsäure besitzen, mit verd. Salzsäure, so wird der größte Teil als die gewöhnliche 2.3.6-Trimethyl-glucose zurückgewonnen. Im Siedepunkt unterscheiden sich die Glucoside mit verschiedenem Enddrehwert (in Schwefelsäure) in keiner Weise. Eine Deutung, mit deren Prüfung wir beschäftigt sind, ließe sich aus der Annahme herleiten, daß das schwer zugängliche 3.4.6-Trimethyl- $\alpha$ -methylglucosid bei der Hydrolyse eine um Größenordnungen

<sup>5)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, A. (im Druck) [1938].

kleinere Geschwindigkeitskonstante als die  $\beta$ -Verbindung besäße. Das ist jedoch deshalb unwahrscheinlich, weil Versuche ergeben haben, daß das 2.3.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -methylglucosid nicht viel langsamer gespalten wird als die zugehörige  $\beta$ -Verbindung.

Wir haben aus diesen Beobachtungen die Folgerung gezogen, daß der Aufschluß von Polysacchariden mit Methanol-Chlorwasserstoff mit Vorsicht angewendet werden muß, und daß bei der Glucosidierung längeres Erhitzen nach Möglichkeit zu vermeiden ist.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

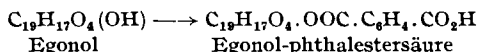
### 403. Sin'iti Kawai und Kisaburo Yamagami: Untersuchungen über Egonol, V. Mitteil.\*): Über die Natur der Hydroxylgruppe des Egonols und die Oxydation des Acetyl-egonols mittels Selenioxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1938.)

Die Hydrierung des Egonols mittels Aluminium-Amalgams und feuchten Äthers wurde vergeblich versucht; ein anderer Versuch, das Egonol ohne Veränderung der Anzahl der Kohlenstoff-Atome mittels der R. V. Oppenauerschen Oxydation<sup>1)</sup> in Isopropylalkohol<sup>2)</sup> in irgendein ungesättigtes Keton oder einen Aldehyd überzuführen, scheiterte auch.

Da das Egonol, wenn es mit Phthalsäureanhydrid in Benzol gekocht wurde, keine entsprechende Phthalestersäure gab, hatte der eine von uns (K.) mit Miyoshi\*) die Ansicht geäußert, daß die Egonol-Hydroxylgruppe sekundärer oder tertiärer Natur sein dürfte. Nach R. Willstätter<sup>3)</sup> wurde die Phytol-phthalestersäure nur erhalten, wenn das Phytol und Phthalsäureanhydrid in Benzol auf dem Wasserbad (!) erhitzt worden waren; wurde auf dem Babetrichter erhitzt, so ließ sich nur Phytadien gewinnen. Ohne Rücksicht auf diese Vorsichtsmaßregeln kochten wir nun das Egonol und Phthalsäureanhydrid in Toluol (!) auf dem Drahtnetz und konnten dabei die Egonol-phthalestersäure mit fast quantitativer Ausbeute erhalten.



Auf Grund dieser Esterbildung halten wir das Egonol-Hydroxyl doch für ein primäres. Da ein sekundärer Alkohol<sup>4)</sup> gelegentlich eine Phthalestersäure gibt, wurde nun nach der kürzlich durch S. Murahashi<sup>5)</sup> ausgearbeiteten schönen Mikro-Methode die Anfangsgeschwindigkeit der

\*) I. Mitteil.: B. **71**, 1457 [1938]; II.: B. **71**, 2071 [1938].

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 [1937].

<sup>2)</sup> Tertiärer Butylalkohol als Lösungsmittel konnte wegen seines hohen Preises in Japan nicht verwendet werden. <sup>3)</sup> A. **378**, 87 [1911].

<sup>4)</sup> z. B. D. I. Duveen u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1451.

<sup>5)</sup> Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. (Komagome, Tokio) **30**, 272 [1936] (C. **1937** I, 1743).