

## 85. Kurt Hess und Decebal Grigorescu: Zur Endgruppenbestimmung bei Polysacchariden.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 11. März 1940.)

Von W. N. Haworth und H. Machemer<sup>1)</sup> ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Endgruppen in Polysacchariden angegeben worden, das darin besteht, daß aus den Spaltzuckern der methylierten Polysaccharide Tetramethylglucose durch fraktionierte Destillation der Methylglucose abgetrennt und gewichtsmäßig bestimmt wird. K. Hess und F. Neumann<sup>2)</sup> haben gegen dieses Verfahren verschiedene Einwände erhoben. Abgesehen von der nicht in allen Fällen zweckmäßigen Wahl des Ausgangsmaterials<sup>3)</sup> gelingt es nicht, Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid unter den von W. N. Haworth und H. Machemer angegebenen Bedingungen mit einer für die quantitative Erfassung erträglichen Zahl von Fraktionierungen zu trennen. Hinzu kommt, daß der von den englischen Autoren für die Beurteilung des Gehaltes an Tetramethyl-methylglucosid in den Destillaten herangezogene Brechungsindex deshalb nicht zum Ziele führt, weil in den Fraktionen neben Trimethyl-methylglucosid noch Anteile mindermethylierter Glucose vorhanden sind.<sup>4)</sup>

Das von K. Hess und F. Neumann vorgeschlagene Verfahren schließt diese Mängel dadurch aus, daß Tetramethyl-methylglucosid auf chemischem Wege durch Umwandlung der mindermethylierten Zucker in die ätherunlöslichen Bariumsalze ihrer Phosphorsäureester abgetrennt wird. Die dadurch an Tetramethyl-methylglucosid stark angereicherten Präparate werden bis zur völligen Reinheit mehrmals über Natrium destilliert und unter Verwendung besonderer Mikrogeräte gewichtsmäßig bestimmt.

Obwohl ein Zweifel an der Unzweckmäßigkeit der Haworthschen Arbeitsweise kaum bestehen kann und sich inzwischen auch die neuen Vorschläge mehrfach<sup>5)</sup> bewährt haben, nehmen Haworths Mitarbeiter F. J. Averill, S. Peat, E. L. Hirst und G. T. Young<sup>6)</sup> noch einmal zu der Frage dieser Arbeitsweise Stellung und kommen zu einer Zurückweisung nicht nur der erhobenen Einwände, sondern auch der verbesserten Vorschläge.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270; W. N. Haworth, zusammenfassender Vortrag vor der Dtsch. Chem. Ges., B. **65** (A), 60 [1932].

<sup>2)</sup> B. **70**, 710 [1937].

<sup>3)</sup> Z. B. im Falle der Cellulose Verwendung von Cellit, der ein stark abgebautes Produkt darstellt und der infolgedessen sicher nicht eine Aussage über den Endgruppengehalt der Cellulose vermitteln kann, wobei vorausgesetzt wird, daß es W. N. Haworth u. H. Machemer tatsächlich auf die Bestimmung der Kettenlänge der Cellulose ankam und nicht auf die zunächst weniger interessierende Bestimmung bei einem beliebigen Abbauprodukt.

<sup>4)</sup> Cellit läßt sich unter den von W. N. Haworth u. H. Machemer angegebenen Bedingungen nicht bis zum theoretischen Gehalt an Methoxyl methylieren, vergl. K. Hess u. F. Neumann, l. c. S. 714; P. Karrer u. E. Escher, *Helv. chim. Acta* **19**, 1196 [1936]; J. Barsha u. H. Hibbert, *Journ. Amer. chem. Soc.* **58**, 1006 [1936].

<sup>5)</sup> E. Leckzyck, B. **71**, 829 [1938]; K. Hess u. Kan-Hou Lung, B. **71**, 815 [1938]; K. Hess, X. Congresso Intern. di Chimica 1938, Bd. 2, S. 269; K. Hess, Papierfabrikant **1938**, 333.

<sup>6)</sup> F. J. Averill u. S. Peat, *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 1244; E. L. Hirst u. G. T. Young, *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 1247.

a) Zu den Versuchen von F. J. Averill und S. Peat. Zur Begründung einer Zurückweisung der Einwände von Hess und Neumann geben F. J. Averill und E. S. Peat einige Fraktionierungsbeispiele für die Abtrennung von Tetramethylglucose aus künstlichen Mischungen mit Trimethylglucose, durch die die frühere Aussage, daß der Verlust an Tetramethylglucose im Falle der Bestimmung in dem Spaltzuckergemisch der Methylcellulose nur 10% beträgt, erneut bewiesen werden soll.

Die künstliche Zuckermischung wird zwecks Anreicherung der Tetramethylglucose einer Extraktion mit Chloroform aus wäßr. Lösung unterworfen und sowohl die an Tetramethylglucose angereicherte Fraktion als auch die daran ärmere zur weiteren Anreicherung glucosidifiziert und durch Destillation in zwei bis vier Fraktionen zerlegt, deren Gehalte an Tetramethyl-methylglucosid durch die Brechungsindices ermittelt werden. Durch Summierung dieser Gehalte werden je nach dem Mischungsverhältnis in der verwendeten Kunstmischung 89 bis 53% der zugemischten Tetramethylglucose nachgewiesen.

Diese Arbeitsweise entspricht nicht mehr den früheren Angaben von Haworth und Machemer, mit denen sich die experimentelle Nachprüfung von K. Hess und F. Neumann auseinandergesetzt hat.

Der wesentliche Einwand von K. Hess und F. Neumann bezog sich auf folgende Aussagen von Haworth und Machemer: „Aus einer 1-proz. Lösung von Tetramethyl-methylglucosid in reinem Trimethyl-methylglucosid ist ersteres durch sorgfältige Fraktionierung wieder quantitativ abzutrennen, wir dürfen daher aus der Ausbeute an Tetramethyl-methylglucosid auf die durchschnittliche Länge des Trimethylcellulose-Moleküls zurückschließen“<sup>7)</sup>. „These control experiments showed an almost quantitative separation (95%)“<sup>8)</sup>. Der Nachweis einer derartigen Abtrennung ist durch die Versuche von F. J. Averill und S. Peat ebensowenig erbracht worden wie früher von W. N. Haworth und H. Machemer, denn auch bei den neuen Versuchen an Kunstmischungen handelt es sich gar nicht um eine quantitative Abtrennung der zugesetzten Menge Tetramethyl-methylglucosid, sondern nur um eine quantitative Ermittlung des Gehaltes durch den Brechungsindex in mehr oder weniger daran angereicherten Fraktionen. Die Möglichkeit einer derartigen Ermittlung in künstlichen Mischungen ist von K. Hess und F. Neumann gewiß nicht angezweifelt worden; sie wurde von ihnen erstmalig auf Grund einer exakt ermittelten Eichkurve begründet<sup>9)</sup>. Bestritten wurde lediglich die Übertragung dieser Ergebnisse an Kunstmischungen auf die Methylzuckergemische aus den Polysacchariden.

<sup>7)</sup> W. N. Haworth, B. 65, (A) [1932] S. 60, 2. Absatz, 3. Zeile.

<sup>8)</sup> W. N. Haworth u. H. Machemer, Journ. chem. Soc. London 1932, 2277, 2. Absatz, 6/7. Zeile; „control experiments“ sind in dieser Arbeit überhaupt nicht angegeben.

<sup>9)</sup> K. Hess u. F. Neumann haben den Brechungsindex für Trimethyl-methylglucosid zu  $n_D^{20}$  1.45735 und den für Tetramethyl-methylglucosid zu  $n_D^{20}$  1.44156 angegeben. Diese Indices gelten jeweils für das  $\alpha,\beta$ -Glucosid-Gemisch, das beim Glucosidifizieren nach der üblichen Vorschrift (16 Stdn. mit 1-proz. Methanol zum Sieden erhitzt) anfällt. Bei wiederholter Bestimmung haben sich diese Werte bestätigt. Die geringen Abweichungen dürften auf etwas verschiedene Gleichgewichtslagen der  $\alpha,\beta$ -Formen zurückzuführen sein. Von der englischen Schule sind die Brechungsindices recht verschieden

Bei Methylzuckergemischen aus z. B. Methylcellulose genügt eine Anreicherung an Tetramethyl-methylglucosid durch fraktionierte Destillation und refraktometrische Messungen der Fraktionen nicht, um den Gehalt an diesem quantitativ zu erfassen; denn die refraktometrische Bestimmung setzt voraus, daß in den aus diesen Methylzuckergemischen hervorgehenden Fraktionen neben Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid keine weiteren Komponenten enthalten sind. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu. In Fraktionen, die nachweislich noch wesentliche Mengen an Tetramethyl-methylglucosid enthalten, sind vielfach neben Trimethyl-methylglucosid noch minder methylierte Anteile (Dimethyl-methylglucosid) vorhanden, deren Gegenwart darauf zurückzuführen ist, daß die von W. N. Haworth und H. Machemer verwendete Methylcellulose<sup>4)</sup> keine Trimethylcellulose mit einem Gehalt von 45.6% OCH<sub>3</sub> darstellt, sondern nur 40—41% OCH<sub>3</sub> enthält und demzufolge bei der Hydrolyse neben Tetramethyl- und Trimethyl-glucose schätzungsweise bis zu 35—43% Dimethylglucose liefert. Nach Hess und Neumann nimmt der Brechungsindex von Spaltzuckergemischen aus methylierten Polysacchariden mit abnehmendem Methoxygehalt zu<sup>10)</sup>. In einer Fraktion, die neben Trimethyl-methylglucosid auch Dimethyl-methylglucosid enthält, wie es bei den mittleren Fraktionen der Fall ist, wird daher der Gehalt an Tetramethyl-methylglucosid infolge des mindermethylierten Anteils refraktometrisch stets falsch bestimmt und kann durch Kompensationen völlig verdeckt werden.

angegeben worden. Einige Angaben stimmen indessen leidlich mit den hier ermittelten Werten, die für die richtigen anzusehen sind, überein (vergl. Tafel 1).

Tafel 1. Angaben über Brechungsindices von Trimethyl- und Tetramethyl- $\alpha$ - $\beta$ -methylglucosid (jeweils im Gleichgewicht der Glucosidifizierung).

Autoren	Trimethyl-methylglucosid			Tetramethyl-methylglucosid		
	°C	$n_D$	$[\alpha]_D^{20}$	°C	$n_D$	$[\alpha]_D^{20}$
K. Hess, F. Neumann ...	20	1.45735	—	20	1.44156	—
K. Hess .....	20	1.45743	+58.2°	20	1.44216	82.8°
D. Grigorescu.....	16	1.45892	—	16	1.44384	—
W. N. Haworth, H. Machemer a) .....	?	1.4570	—	13	1.4456	—
				20	1.4426	—
				20	1.4430 b)	—
J. C. Irvine, E. L. Hirst c)	?	1.4583	+63.0°			

a) Journ. chem. Soc. London **1932**, 2276, 2281.

b) F. J. Averill u. S. Peat, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1247.

c) Journ. chem. Soc. London **1922**, 1221, 1222; vergl. auch E. Berner u. F. Melhus, B. **66**, 1938 [1933].

Die Bestimmung von Tetramethyl-methylglucosid in Gemischen mit Trimethyl-methylglucosid durch den Brechungsindex des Glucosidgemisches setzt selbstverständlich voraus, daß immer nur dieselben  $\alpha$ - $\beta$ -Gleichgewichte verglichen werden (vergl. im übrigen die Ausführungen auf S. 503).

<sup>10)</sup> Vergl. auch J. C. Irvine, H. Pringsheim u. A. F. Skinner, B. **62**, 2377 [1929]; Dimethyl-methylglucosid  $n_D = 1.4738$ .

Um nach der Haworthschen Methode Endgruppen in Polysacchariden zu ermitteln, muß man Tetramethyl-methylglucosid daher schon wirklich „abtrennen“ und gewichtsmäßig bestimmen.

Grundsätzlich ist die Trennung binärer homozeptroper Gemische auf Grund der Verschiedenheit in der Zusammensetzung der dampfförmigen und kondensierten Phase möglich<sup>11)</sup>, aber der Erfolg einer quantitativen Trennung solcher Gemische durch Destillation hängt in erster Linie von der Wirksamkeit des verwendeten Destillierapparates ab.

Bei Angabe eines Verfahrens zur quantitativen Abtrennung einer Komponente durch fraktionierte Destillation, das Anspruch auf eine Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Komponente erhebt, ist es unerlässlich, die optimalen Bedingungen für diese Fraktionierung herauszuarbeiten und für eine Reproduktion der Versuche die Destilliervorrichtung maßgerecht anzugeben. Bei einer gut wirkenden Kolonne muß die leichter flüchtige Komponente des Gemisches zu 100% in der Fraktion 1 vorhanden sein, wenn diese Fraktion kleiner gewählt wird, als dem Anteil der Komponente im Gemisch entspricht (Fraktionierungsfaktor gemäß Tafel 2 < 1).

Nachdem F. J. Averill und S. Peat nunmehr Beispiele für die Trennung von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid in Kunstmischungen näher angegeben haben, bei denen sie sich offenbar auch der Destilliervorrichtung von W. N. Haworth und H. Machemer bedient haben, ergeben sich jetzt aus den mitgeteilten Zahlen Anhaltspunkte für die Wirksamkeit dieser Destilliervorrichtung. Es wurde aus sechs von F. J. Averill und S. Peat angegebenen Fraktionierungsversuchen<sup>12)</sup> mit Hilfe der von Hess und Neumann ermittelten Eichkurve<sup>13)</sup> zur refraktometrischen Bestimmung von Tetramethyl-methylglucosid in Gemischen mit Trimethyl-methylglucosid der Gehalt an Tetramethyl-methylglucosid jeweils in der 1. Fraktion aus dem von F. J. Averill und S. Peat angegebenen Brechungsindex berechnet und mit dem Gehalt verglichen (in Tafel 2, Spalte 5), der vorhanden sein müßte, wenn die in der Ausgangsmischung vorhandene Menge Tetramethyl-methylglucosid mit bester Wirksamkeit in die 1. Fraktion übergegangen wäre. Aus Tafel 2, Versuche Nr. 1 und 4, geht hervor, daß die flüchtigere Komponente des Gemisches bei einem Fraktionierungsfaktor < 1 keineswegs zu 100% in der 1. Fraktion vorhanden ist. Eine Ausnahme macht einzig Versuch Nr. 2. Auch dann, wenn die 1. Fraktion größer als der entsprechende Anteil an Tetramethyl-methylglucosid gewählt wird (Fraktionierungsfaktor > 1), bleibt die Zusammensetzung dieser Fraktion erheblich hinter dem theoretisch zu erwartenden Wert zurück und schwankt außerdem. Alle diese Erfahrungen stimmen mit den Angaben von K. Hess und F. Neumann bestens überein.

Die von W. N. Haworth und Mitarbeitern benutzte Destilliervorrichtung genügt also keineswegs den Anforderungen, die man für die Reproduzierbarkeit einer quantitativen Abtrennung von Tetramethyl-methylglucosid gemäß den oben angeführten Aussagen von W. N. Haworth und H. Machemer stellen muß. Auf diese Feststellung bezog sich die Kritik von K. Hess und F. Neumann, die dementsprechend durch die Versuche von F. J. Averill

<sup>11)</sup> Trimethyl-methylglucosid: Sdp. 70° (Ölbad 83°),  $2 \times 10^{-3}$  mm; Tetramethyl-methylglucosid: Sdp. 50° (Ölbad 58°),  $2 \times 10^{-3}$  mm; beide Präparate zum Vergleich in demselben Kolben destilliert.

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London 1938, 1245, 1246.

<sup>13)</sup> B. 70, 718 [1937]; vergl. das dort angegebene Beispiel.

und S. Peat nicht nur nicht widerlegt, sondern in vollem Umfange bestätigt wird. Die Schwierigkeiten der Trennung steigen, wenn man ternäre Gemische dieser Art, wie sie bei Verwendung nicht vollständig methylierter Polysaccharide anfallen, trennen will.

Tafel 2. Wirksamkeit der von W. N. Haworth und Mitarbeitern benutzten Fraktioniervorrichtung, ermittelt aus Versuchen von F. J. Averill und S. Peat bei der Abtrennung von Tetramethyl-methylglucosid aus Gemischen mit Trimethyl-methylglucosid.

Vers. Nr.	Bruchteil der 1. Fraktion vom Gesamtgemisch	%-Tetra*) im Gemisch	%-Tetra in der 1. Fraktion gef.	%-Tetra in der 1. Fraktion ber.	Fraktionierungsfaktor
1	0.0775	0.1	72	100	0.775
2	0.45	1.0	100	100	0.45
3	1.37	0.88	19	64	1.56
4	2.13	6.0	73	100	0.355
5	3.70	0.55	10.6	15	6.75
6	6.02	3.4	34	56.5	1.77

\*) Tetra = Tetramethyl-methylglucosid.

b) Zu den Versuchen von E. L. Hirst und G. T. Young: Im Anschluß an die Ausführungen von F. J. Averill und S. Peat<sup>6)</sup> geben diese Autoren eine Verbesserung des Verfahrens von W. N. Haworth und H. Machemer an, das darin besteht, daß neben dem Brechungsindex auch noch der Drehwert der Fraktionen zur Beurteilung des Gehaltes an Tetramethyl-methylglucosid bestimmt wird. Wir bezweifeln nicht, daß die Heranziehung des Drehwertes für exakte Bestimmungen wegen der erheblichen Unterschiede der Brechungsindices der  $\alpha$  und  $\beta$ -Formen<sup>14)</sup> wertvoll und dann sogar unerlässlich ist, wenn nicht immer unter denselben Bedingungen glucosidifiziert wird. Die von E. L. Hirst und G. T. Young angegebenen  $n_D$ - $[\alpha]_D$ -Kurven sind indessen recht ungenau; die von der englischen Schule bestimmten Werte für Brechungsindex und Drehwert fallen im übrigen teilweise sehr erheblich aus diesen Kurven heraus<sup>15)</sup>. Auch gegenüber diesen Bemühungen sei auf die vorangehenden Ausführungen hingewiesen: Es kommt im Rahmen der W. N. Haworthschen Endgruppen-Methode gar nicht auf eine mehr oder weniger exakte Bestimmung von Tetramethyl-methylglucosid in Kunstmischungen durch den Brechungsindex an, sondern auf die Angabe einer zuverlässigen Fraktionierungsmethode, um Tetramethyl-methylglucosid aus Glucosidmischungen der Polysaccharide vollständig von den mindermethylierten Zuckern abzutrennen und gewichtsmäßig zu erfassen.

c) Die Einwände von Haworths Mitarbeitern<sup>6)</sup> gegen die Methode von K. Hess und F. Neumann: Die Einwände von Haworths Mit-

<sup>14)</sup> Vergl. bereits K. Hess u. F. Neumann, B. 70, 718, Tafel 7 [1937].

<sup>15)</sup> Z. B. nach J. C. Irvine u. E. L. Hirst (Journ. chem. Soc. London 1922, 1221, 1222) für 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid  $n_D = 1.4583$  bei  $[\alpha]_D^{20} = +63.0^\circ$ , während in der Kurve von E. L. Hirst u. G. T. Young diesem Brechungsindex ein Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +89^\circ$  zugeordnet wird.

arbeitern gegen die Vorschläge von K. Hess und F. Neumann zur Bestimmung der Endgruppe in Polysacchariden beziehen sich auf folgende Punkte:

1) Die Unvollständigkeit der Phosphorylierung der Methylzucker durch Phosphoroxchlorid-Pyridin, 2) eine angeblich unvollkommene Abtrennung des Tetramethyl-methylglucosides aus Gemischen mit mindermethylierten Zuckern durch Destillation über Natrium, 3) die Verluste an Tetramethyl-methylglucosid beim Abdestillieren der Lösungsmittel.

Zu 1). K. Hess und F. Neumann trennen die nach der Phosphorylierung noch nachgebliebenen Anteile an Trimethyl-methylglucosid durch wiederholte Destillation über Natrium nachweislich vollständig ab. Die uns durchaus bewußte<sup>16)</sup>, übrigens nur geringfügige Unvollständigkeit der Phosphorylierung beeinträchtigt das Ergebnis der Endgruppenbestimmung überhaupt nicht, da die bei der wiederholten Destillation über Natrium entstehenden Verluste bestimmt und berücksichtigt werden.

Zu 2). Voraussetzung für eine quantitative Abtrennung der mindermethylierten Zucker ist selbstverständlich die Befolgung der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann. Dies tun aber F. J. Averill und S. Peat nicht<sup>17)</sup>, wenn sie zur Nachprüfung dieser Abtrennung eine Mischung von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid über Natrium unter Rückfluß erhitzen und in gewissen Zeitabständen entnommene Destillationsproben auf die Anwesenheit von Trimethyl-methylglucosid prüfen. Man muß vielmehr der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann gemäß die Zuckermischung nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß über Natrium in Gegenwart von Äther oder Benzol wiederholt über jedesmal erneuerte Natriumschnitzel destillieren. Arbeitet man in dieser Weise, dann macht es keine Schwierigkeiten, Tetramethyl-methylglucosid von dem mindermethylierten Anteil zu trennen<sup>18)</sup>. Übrigens läßt sich die Zahl der Destillationen über Natrium noch einschränken, wenn das Endgruppenpräparat vor der Destillation in der Benzol-Lösung längere Zeit (16 Stdn.) über Natriumschnitzeln bei Raumtemperatur stehen bleibt.

Zu 3). Nach E. L. Hirst und G. T. Young<sup>19)</sup> sollen auf Grund von Versuchen an Kunstmischungen sehr beträchtliche Mengen von Tetramethyl-methylglucosid beim Abdunsten von Pyridin-Wasser aus dem Phosphorylierungsgemisch in das Destillat mit übergehen (die Hälfte an zurückgewonnenem Tetramethyl-methylglucosid). Die Autoren entziehen derartigen Destillaten mit Benzol 34% des der Kunstmischung zugesetzten Anteils (10%) an Tetramethyl-methylglucosid.

K. Hess und F. Neumann haben zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit ihres Verfahrens den Trennungsgang an künstlichen Gemischen von Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid mit zunehmendem Mischungsverhältnis durchgeführt und festgestellt, daß bei einem Mischungsverhältnis von 10000:1 Tetramethyl-methylglucosid noch nachgewiesen werden kann. Diese Feststellung genügt durchaus im Rahmen der zunächst gestellten Frage, ob in der Cellulose überhaupt eine Endgruppe vorhanden ist oder nicht, nachdem von H. Staudinger damals Kettenlängen von 1000 bis 2000

<sup>16)</sup> Vergl. besonders auch E. Leckzyck, B. 71, 831, Tafel 1 [1938].

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 1938, 1247.

<sup>18)</sup> Vergl. auch K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 71, 2509 [1938].

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London 1938, 1252.

angegeben worden waren. Die bei diesen Probeversuchen an Kunstmischungen von K. Hess und F. Neumann bzw. E. Leckzyck<sup>1)</sup> ermittelten Gesamtverluste betragen etwa 10—52% der zugesetzten Menge an Tetramethylmethylglucosid, so daß also der unvermeidliche Verlust beim Abdunsten von Wasser-Pyridin aus dem Phosphorylierungsgemisch nur ein Bruchteil dieser Beträge ausgemacht hat. Es ist nicht zu übersehen, wie E. L. Hirst und G. T. Young die Destillation im einzelnen durchgeführt haben. Um das beim Abdunsten der Phosphorlösungen auftretende starke Schäumen zu verhindern, haben K. Hess und F. Neumann bei der Destillation etwas Xylol zugesetzt. Es wurde zur Vermeidung von Verlusten durch Schäumen bzw. Verspritzen neuerdings auch mit bestem Erfolg die Flüssigkeit in den Siedekolben während der Destillation allmählich nachgeführt, so daß sich immer nur kleine Mengen Flüssigkeit im Siedekolben befanden.

## 86. Kurt Hess, Decebal Grigorescu, Erwin Steurer und Hermann Frahm: Anwendung der „Endgruppen“-Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten.

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

(Eingegangen am 11. März 1940.)

### 1) Einleitung.

Bei Anwendung der verfeinerten Methode<sup>1)</sup> zur Untersuchung der „Endgruppe“ der Cellulose sind K. Hess und F. Neumann<sup>2)</sup> darauf aufmerksam geworden, daß bereits recht milde Vorbehandlungen, wie sie z. B. bei den technischen Arbeitsgängen zur Reinigung der Faser üblich sind (Bleiche, Beuche), hydrolytische und oxydative Wirkungen auf Cellulose<sup>3)</sup> ausüben, die im Laufe des Analysenganges zur Bildung von Tetramethylglucose sowie von methylierten Oxysäuren führen. Ähnliche Wirkungen treten im Laufe der zur Durchführung der Endgruppenbestimmung notwendigen Reaktionen, wie bei der Methylierung der Faser (Dimethylsulfat-Natronlauge), durch Luftsauerstoff auf. Diese Einflüsse erschweren die Untersuchung des Endgruppengehaltes der natürlichen Cellulose. Sie beschränken die Wahl der für derartige Bestimmungen geeigneten Präparate auf die natürlichen, unbehandelten Fasern und machen besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Durchführung der Endgruppenbestimmung notwendig (Luftausschluß).

Die Zielsetzung in der Anwendung der Methode ist damit aber eine 2-fache geworden, indem neben der Untersuchung des Endgruppengehaltes in unvorbehandelten natürlichen Fasern das Verfahren auch zur Ermittlung der Zusammensetzung von Cellulosepräparaten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern und sonstigen chemischen Reaktionen herangezogen werden kann. Da die chemisch unangegriffene, natürliche Cellulose bei der Endgruppenbestimmung keine Tetramethylglucose liefert, so stellt die bei den vorbehandelten Präparaten ermittelte Menge an diesem Zuckeräther bzw. an Oxydationsprodukten ein zuverlässiges Maß für den Celluloseabbau dar. Eine derartige quantitative chemische Kennzeichnung war bisher nicht mög-

<sup>1)</sup> K. Hess u. F. Neumann, B. **70**, 721 [1937].

<sup>2)</sup> B. **70**, 728 [1937].

<sup>3)</sup> I. c. S. 730.