

angegeben worden waren. Die bei diesen Probeversuchen an Kunstmischungen von K. Hess und F. Neumann bzw. E. Leckzyck¹⁾ 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 Methode¹⁾ zur Untersuchung der „Endgruppe“ der Cellulose sind K. Hess und F. Neumann²⁾ 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 Cellulose³⁾ 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 Zuckerräther bzw. an Oxydationsprodukten ein zuverlässiges Maß für den Celluloseabbau dar. Eine derartige quantitative chemische Kennzeichnung war bisher nicht mög-

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

²⁾ B. **70**, 728 [1937].

³⁾ I. c. S. 730.

lich, indem ältere Vorschläge wie Kupfer-⁴⁾ und Jodzähl-⁵⁾Bestimmung sich hierfür nicht als geeignet erwiesen haben.

In diesem Zusammenhang sind die oben angeführten Versuche von K. Hess und F. Neumann nur in beschränktem Umfange heranziehbar, da sie z. Tl. unter anderen Voraussetzungen angestellt worden waren. Es wurden daher weitere Versuche durchgeführt, bei denen die „Endgruppen“-Methode auf vorbehandelte Cellulosepräparate unter möglichst quantitativer Erfassung der aus den angegriffenen Glucosegruppen hervorgegangenen Reaktionsprodukte zur Anwendung kam. Von den früheren Versuchen wurden vergleichsweise nur diejenigen herangezogen, bei denen sich noch nachträglich die im folgenden Abschnitt erörterten Fehlerkorrekturen anbringen ließen. Diese Versuche lassen einen Vergleich mit anderen Eigenschaften der verwendeten Cellulosepräparate zu und sollen einen ersten Beitrag für eine systematische Untersuchung der Zusammensetzung von Cellulosefasern durch die „Endgruppen“-Methode in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Fasern sowie von chemischen Reaktionen allgemein darstellen.

2) Zur quantitativen Erfassbarkeit des „Endgruppen“-Gehaltes.

Während sich bei den unbehandelten Fasern ein Endgruppengehalt praktisch nicht feststellen läßt⁶⁾ und sich dementsprechend wegen der fehlenden oder sehr geringen Mengen an Endgruppen die Fehlerbetrachtung auf eine Feststellung der unteren Grenze der Nachweisbarkeit von Tetramethylglucose im Gemisch mit Trimethylglucose beschränkt, ist im Falle der vorbehandelten Cellulosefasern infolge des in mehr oder weniger großer Menge auftretenden Endgruppenpräparates zur Ermittlung absoluter Werte eine genaue Verlustbestimmung notwendig.

Bestimmung der Verluste an Tetramethyl-methylglucosid: Ist in einem Polysaccharid eine Endgruppe nachgewiesen, so sind bei der quantitativen Bestimmung die unvermeidlichen Verluste an Tetramethyl-methylglucosid am zuverlässigsten insgesamt durch einen unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Trennungsversuch an einer Kunstmischung zu ermitteln, deren Mischungsverhältnis größenordnungsmäßig dem Endgruppengehalt des Polysaccharides entspricht⁷⁾. Darüber hinaus wurden die Verluste für die wesentlichen Operationen (Abdunsten von Petroläther-Äther und Abdunsten von Wasser-Pyridin) auch im einzelnen bestimmt, um den Gesamtverlust so niedrig wie möglich gestalten zu können. Bei den Verlusten handelt es sich um Abdampfverluste (aus wäbr. und nichtwäbr. Lösungen) und um mechanische Verluste. Die mechanischen Verluste treten beim vorsichtigen Arbeiten so stark zurück, daß sie vernachlässigt werden können. Dagegen erreichen die Abdampfverluste bei großen Mengen Lösungsmittel und kleinen Mengen Tetramethyl-methylglucosid, trotz des kleinen Partialdruckes des Zuckeräthers, sehr beachtliche Werte, die dadurch bedingt sind, daß sich im Verhältnis zur gelösten Menge eine nennenswerte Menge im Dampfraum befindet, d. h. die beim Abdestillieren des Lösungsmittels mitverdampfende Menge Glucosid ist proportional dem jeweils vorhandenen und sich bei der Destillation dauernd ändernden Partialdruck des Glucosids und der insgesamt verdampfenden Menge Lösungsmittel.

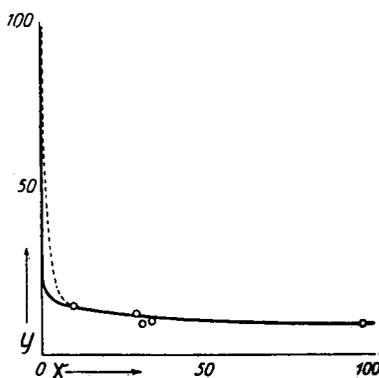
⁴⁾ Vergl. die Kritik bei W. Weltzien u. K. Nakamura, A. **440**, 290 [1924].

⁵⁾ Vergl. die Kritik bei K. Hess, K. Dziengel u. H. Maaß, B. **63**, 1922 [1930]; K. Hess u. I. Sakurada, B. **64**, 1190 [1931].

⁶⁾ K. Hess u. F. Neumann, B. **70**, 732, Tafel 1 [1937].

⁷⁾ K. Hess u. L. Lauridsen, B. **73**, 117 [1940].

Da sich die Konzentration sowohl durch das verdampfende Lösungsmittel als auch gleichzeitig durch die mitgeführte Menge Glucosid ändert, so läßt sich dieser Vorgang nur durch eine verhältnismäßig komplizierte Differentialgleichung beschreiben, die in geschlossener Form nur schwer darstellbar ist. Zur rohen Abschätzung genügt es zunächst, den veränderlichen Partialdruck durch einen mittleren Partialdruck $\bar{p}_a = (p + p_a)/2$ zu ersetzen ($p =$ Sättigungsdruck, $p_a =$ Partialdruck des Glucosids zu Beginn). Dann sind die prozentualen Verluste darstellbar durch die Hyperbel $y = A/x + B$, wenn x die angewandte Menge Glucosid und A und B Konstanten bedeuten. Eine bessere Näherung ergibt sich, wenn man die in gewissen Grenzen kleine Konzentrationsänderung durch die mitverdampfte Menge Glucosid vernachlässigt, im übrigen aber exakt vorgeht. Dann ist die jeweilig verdampfende Menge Glucosid dx proportional der abdestillierten Menge Lösungsmittel dm und dem variablen Partialdruck p' , d. h. $dx = k \cdot p' \cdot dm$ oder es folgt, da nach dem Raoult'schen Gesetz $p' = n \cdot p$ ist ($n =$ Molenbruch, $p =$ Sättigungsdruck des unverdünnten Glucosids), $dx = k \cdot n \cdot p \cdot dm = k \cdot p \cdot \frac{x \cdot M_1}{x \cdot M_1 + m \cdot M_2} \cdot dm$. Daraus ergibt sich der prozentuale Verlust zu $y = A' \ln(1 + B'/x)$. Da durch diese Näherung die Verlustrechnung offenbar etwas zu niedrig ausfällt, bei Einführung eines mittleren Partialdrucks aber zu hoch wird, so wird der wahre Verlust zwischen diesen beiden Darstellungen (vergl. Abbild.: erste Näherung gestrichelte, zweite Näherung ausgezogene Kurve) zu erwarten sein. In beiden Fällen ist zu erkennen, daß die Verluste erst unterhalb einer gewissen Grenze für die Konzentration des Tetramethyl-methylglucosids stärker in Erscheinung treten und in einem gewissen Bereich der Konzentration konstant oder fast konstant sind.



Petrolätherlösung. Zur Prüfung der Abhängigkeit der prozentualen Verluste von der eingewogenen Menge Tetramethyl-methylglucosid (in mg) wurden die in Tafel 1 angegebenen Versuche durchgeführt, Lösungsmittel jeweils 1 l Petroläther (Sdp. 30—50°), Destillationsdauer 1½ Stdn., Kolbengröße 1.5 l. Aus der Abbild. 1 bzw. Tafel 1 geht hervor, daß der experimentell ermittelte konstante Verlust oberhalb von etwa 20 mg Einwaage etwa 10% beträgt.

Abbild. Abhängigkeit der prozentualen Verluste (y) von der Menge Tetramethyl-methylglucosid (x in mg) in 1000 ccm Petroläther. Die eingezeichneten Punkte sind experimentell ermittelt.

Tafel 1. Bestimmung der prozentualen Verluste (y) an Tetramethyl-methylglucosid beim Eindunsten der Petrolätherlösungen (1 l), bei Verwendung eines Destillationsaufsatzes in Abhängigkeit von der Menge (in mg) der gelösten Substanz (x).

Nr. des Versuches	x	y gef.
1	98.4	9.9
2	33.8	10.1
3	30.8	9.1
4	28.0	12.8
5	10.0	15.0

Es wurde noch der Einfluß von Unterdruck zur Entfernung letzter Lösungsmittelanteile aus dem Kolbenrückstand sowie der Einfluß eines Destillationsaufsatzes geprüft.

In Tafel 2 sind die Verluste bei Anwendung eines Wasserstrahlvakuum nach Abdestillieren der Hauptmenge Petroläther wiedergegeben. Der experimentell ermittelte konstante Verlust oberhalb von etwa 20 mg Einwaage beträgt etwa 33 %. Es empfiehlt sich daher, die Petrolätherlösung nur bis auf einige ccm bei normalem Druck abzudestillieren, die Restlösung unter Nachspülen mit Benzol in das Mikrodestilliergefäß überzuführen und vor Zugabe der Natriumschnitzel (wiederum bei Normaldruck) abzudestillieren.

Tafel 2. Abdampfverluste entsprechend Tafel 1 (aber ohne Destillationsaufsatz) bei Verwendung von Vakuum zur Entfernung der Lösungsmittelreste.

Nr. des Versuches	x	y gef.
1	77.8	34.7
2	24.6	31.2
3	10.6	44.2

Nach Tafel 3 erniedrigt sich der Wert von y bei der Verwendung eines Destillationsaufsatzes (Widmer-Kolonnen) um etwa 4.

Tafel 3. Abdampfversuche an Petrolätherlösungen der Methylglucoside und ihrer Mischungen.

Nr. des Versuches	Tetra- methyl- methyl- glucosid	Tri- methyl- methyl- glucosid	Ein- dunst- dauer	Zahl der Destil- lationen über Na- Schnit- zel ⁸⁾	Zurück- gewonnene Menge an Tetramethyl- methyl- glucosid	% OCH ₃	% Ver- lust	Bemerkungen
	in mg	in mg	in Stdn.	in mg	in mg			
1	10.6	---	3	1	5.9		44.2	Die Petroläther- reste wurden dch. Anlegen von Wasserstrahl- vakuum 1/2 Stde. bei 40° Badtem- peratur entfernt
2	24.6	---	3	1	16.4	60.7	31.2	
3	26.9	---	6	1	15.9		35.2	
4	77.8	218.8	1 1/2	4	50.8	60.6	34.7	
5	27.4	---	2	1	23.5		14.2	ohne Unter- druck
6	27.7	101.0	2	3 ⁹⁾	23.6		14.8	
7	10.0	---	1 1/2	3	8.5		15.0	ohne Unter- druck mit De- stillations- aufsatz
8	28.0	---	1 1/4	1	24.4	60.6	12.8	
9	30.8	---	1 1/2	1	28.0	60.8	9.1	
10	33.8	99.0	1 1/2	3	30.4	60.6	10.1	
11	98.4	413.0	1 3/4	5	88.8		9.9	

Wasser-Pyridinlösungen. Die Abdampfverluste bei der Wasser-Pyridin-Mischung (Phosphorylierung) ergeben sich aus dem Gesamtverlust bei den Versuchen an Kunstmischungen aus Trimethyl- und Tetramethyl-

⁸⁾ Bis zum konstanten Destillationsverlust.

⁹⁾ Das Präparat wurde 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen und dadurch ein konstanter Destillationsverlust bereits nach der 2. Destillation erhalten.

methylglucosid durch Abzug der beim Abdunsten der Äther-Petrolätherlösung entstandenen Verluste. Diese Differenz enthält dann allerdings noch die mechanischen Verluste sowie die beim Konzentrieren der ätherischen Lösung nach der Vorfällung der Phosphate entstandenen Verluste.

Nach den in Tafel 4 zusammengestellten Versuchsergebnissen (Nr. 1 und 2) beträgt der Verlust beim Abdampfen der Wasser-Pyridin-Lösung 19.8 bzw. 18.0%.

Tafel 4. Trennungsversuche an Kunstmischungen der Methylglucoside zur Ermittlung des Abdampfverlustes der Wasser-Pyridin-Lösungen (bei Versuch Nr. 3 Methanol-Pyridin).

Nr. des Versuchs	Tetra ¹⁰⁾ in mg	Tri ¹¹⁾ in mg	Zahl der Destillationen über Na	Zurückgew. Menge Tetra in mg	% OCH ₃	% Gesamtverlust	% Verlust beim Abdampfen von W.-Pyridin bzw. Methylalkohol-Pyridin ¹²⁾
1	101.0	17.0	3	72.9	60.3	28.0	19.8
2	21.0	15.0	3	15.5	60.5	26.2	18.0
3	103.0	14.0	4	78.4	60.5	24.0	15.4

Um den Abdampfverlust nach der Phosphorylierung noch herabzusetzen, wurde ein Trennungsversuch an Kunstmischungen der beiden Glucoside bei einem praktisch in Frage kommenden Mischungsverhältnis durchgeführt, wobei anstatt Wasser Methanol als Verdünnungsmittel vor der Neutralisation mit Baryt verwendet wurde. Die Verluste lassen sich dadurch gemäß Versuch Nr. 3 der Tafel 4 auf 15.4 herabsetzen. Außerdem bietet die Verwendung von Methanol statt Wasser noch den Vorteil, daß die Flüssigkeiten beim Eindunsten nicht stark schäumen.

Zusammenfassend ergibt sich als zweckmässig, daß man zur Herabsetzung des Gesamtverlustes bei der Endgruppenbestimmung nach K. Hess und F. Neumann den Phosphorylierungsansatz nach der Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids durch Wasser mit Methanol statt Wasser verdünnt¹³⁾ und daß man beim Abdunsten der Petroläther- bzw. Äther-Lösungen unter Vermeidung von Unterdruck mit einem Destillationsaufsatz arbeitet.

Die weiteren Bestandteile im Endgruppenpräparat: Die durch oxydative Veränderung hervorgegangenen Faserbestandteile werden voraussichtlich¹⁴⁾ bei der Endgruppenbestimmung in ähnlichem Umfange wie Tetramethyl-methylglucosid erfaßt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die aus diesen Anteilen bei der Hydrolyse entstehenden Spaltstücke nicht bei der Phosphorylierung zurückgehalten werden (d. h. keine phosphorylierbaren Gruppen besitzen) und über Natrium destillierbar sind. Die Bildung von phosphorylierbaren Zuckerabbauprodukten aus den oxydativ veränderten Glucosegruppen des Cellulosemoleküls ist nicht wahrscheinlich, da im Laufe der Endgruppenbestimmung vor der Phosphorylierung wiederholt Gelegenheit zur Methylierung freier

¹⁰⁾ Tetra = Tetramethyl-methylglucosid.

¹¹⁾ Tri = Trimethyl-methylglucosid.

¹²⁾ Ber. aus dem Gesamtverlust durch Abzug von 10 % Abdampfverlust der Petrolätherlösung. ¹³⁾ Vergl. Versuchsteil Viscose-Seide.

¹⁴⁾ Vergl. die Oxydation von methylierten Zuckern; Schrifttum bei Micheel, Chemie der Zucker und Polysaccharide, S. 208 [Leipzig 1939].

OH-Gruppen gegeben ist (Behandlung mit Dimethylsulfat-Natronlauge und Glucosidifizierung mit Methanol-Salzsäure). Dem entspricht es, wenn nach E. Leckzyck¹⁵⁾ ein aus der oxydativ veränderten Gruppe hervorgegangenes Spaltstück im Endgruppenpräparat als Methyl ester auftritt.

Das saure Oxydationsprodukt wird nach der Verseifung des über Natrium destillierten Endgruppenpräparates durch Titration bestimmt. Bei den Versuchen von K. Hess und F. Neumann ist diese Bestimmung noch nicht durchgeführt worden, so daß bei den hier vergleichsweise herangezogenen Versuchen die betreffende Korrektur (vergl. unten) unberücksichtigt bleiben muß. Diese Vernachlässigung spielt keine besondere Rolle, da die Menge an saurem Reaktionsprodukt gering ist und im Endgruppenpräparat im wesentlichen nur Tetramethyl-methylglucosid vorliegt.

Bei der näheren Untersuchung der Endgruppenpräparate aus Fasern verschiedener Vorbehandlung vor und nach der Destillation über Natrium stellte sich hieraus, daß in den Präparaten neben Tetramethyl-methylglucosid und dem Methyl ester des sauren Oxydationsproduktes noch kleine Mengen an methoxylfreien, wasserunlöslichen Bestandteilen vorhanden sein können¹⁶⁾, die bei dem Arbeitsgang der Bestimmung bis in das Endgruppenpräparat mit durchgeschleppt werden und die den Nichtcellulose-Anteilen der Fasern entstammen dürften. Diese Bestandteile verursachen einen Mindergehalt an Methoxyl im Endgruppenpräparat. Um sie zu entfernen, ist es notwendig, das Präparat vor, bzw. nach der Destillation mit kleinen Mengen Wasser aufzunehmen und von den unlöslichen Bestandteilen abzufiltrieren. Liegt nur eine sehr kleine Menge an Endgruppe vor so wird auf diese Abtrennung zweckmäßig verzichtet und der Anteil an reinem Tetramethyl-methylglucosid (bzw. Oxydationsprodukt) aus dem Methoxylgehalt nach der Mischungsregel ermittelt, wobei in erster Näherung angenommen wird, daß das Oxydationsprodukt dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Methylglucosid.

Unsicher bleibt ferner, wie gegebenenfalls die ermittelte Menge an sauren Oxydationsprodukten für die Endgruppenbestimmung bewertet werden muß. Erfolgt die Oxydation an einer mittelständigen oder an einer endständigen Glucosegruppe, dann ist der Betrag an Oxydationsprodukten dem an Tetramethylglucose für die Ermittlung der mittleren Kettenlänge zuzurechnen. Erfolgt die Oxydation an der aldehydischen Glucosegruppe, dann kann der Betrag an Oxydationsprodukt vernachlässigt werden.

Es ist wahrscheinlich, daß bei den oxydativen Einwirkungen alle drei Fälle gleichzeitig eintreten, so daß man in erster Näherung $\frac{2}{3}$ des Gehaltes an Oxydationsprodukt in Rechnung zu stellen hat.

3. Versuchsführung und Versuchsergebnisse.

Unter diesen Voraussetzungen wurden zunächst die Einflüsse von solchen Vorgängen an Cellulosefasern auf die Entstehung von Endgruppen untersucht, die bei der Vorbereitung von Fasern für wissenschaftliche und technische Zwecke besonders oft Anwendung finden: 1) Milde aber erschöpfende Beuche bei Ausschluß von Luftsauerstoff; 2) die bei der Reinigung und Endgruppenbestimmung notwendigen Alkalibehandlungen (Beuche und Methylierung) bei Gegenwart von Luftsauerstoff; 3) Arbeitsgänge bei der Herstellung handelsüblicher Ramie. Außer diesen mehr oder weniger oberflächlichen Einflüssen auf Cellulosefasern wurde die Wirkung tiefergreifender Änderungen untersucht, nämlich 4) die Umfällung von Cellulose aus alkalischer Lösung (Viscose-Herstellung); 5) die Umfällung aus 65-proz. Schwefelsäure und 6) die Einwirkung von Wärme auf Lösungen von Methylcellulose in Dioxan (Luftgegenwart und Luftausschluß).

Zu 1). Die Beuche wurde an handelsüblichem Baumwollkardenband, das zur Entfernung der Fett-Wachs-Phase zunächst erschöpfend am Soxhlet mit Benzol-Alkohol

¹⁵⁾ B. 71, 835 [1938].

¹⁶⁾ Vergl. Versuchsteil Ramie C II.

(6:4) extrahiert worden war, durch 10-malige Behandlung (bis Lauge farblos) mit 2-proz. NaOH bei 95° in Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Der Einfluß der Beuche wurde durch Vergleich des Endgruppengehaltes derartig vorbehandelter Fasern mit dem der Ausgangsfasern festgestellt, denen ausschließlich das Fett-Wachs entzogen war.

Zu 2). Zur Bestimmung des Lufteinflusses wurden Beuche und Methylierung bei demselben Kardenband bei Luftgegenwart unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt¹⁷).

Zu 3). Um den Einfluß bei der Herstellung der technischen Ramie festzustellen, wurde der Endgruppengehalt von Ramie (Handelsmarke C II der ersten deutschen Ramiegesellschaft Emmendingen) mit dem Ergebnis der Endgruppenbestimmung an völlig unvorbehandeltem Ramiebast verglichen, dem die begleitenden Kohlenhydrate durch eine erschöpfende Beuche unter Ausschluß von Sauerstoff entzogen waren¹⁷).

Zu 4). Zur Bestimmung des Einflusses der Arbeitsgänge bei der Viscose-Seide-Herstellung wurde eine in dankenswerter Weise von der I.G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, zur Verfügung gestellte Viscose-Kunstseide aus Fichtenholz Zellstoff benutzt, die zur Vermeidung zusätzlicher hydrolytischer Vorgänge nicht entschwefelt worden war.

Zu 5). Um den Einfluß einer kürzeren Hydrolyse in wäßrig-saurem Medium kennenzulernen, wurde Baumwollkardenband bei 0 bis +2° mit 65-proz. Schwefelsäure unter Rühren in Lösung gebracht (3 Stdn.); die Reaktionsprodukte wurden nach 10 bzw. 20 Min. Stehenlassen bei 20° mit Wasser gefällt.

Zu 6). Zur Bestimmung des Sauerstoffeinflusses auf Cellulosederivate beim Erwärmen in einem organischen Lösungsmittel wurde unter Luftausschluß¹ methyliertes Baumwollkardenband in reinem Dioxan gelöst und im offenen Gefäß über 90 Stdn. auf 77—80° erhitzt. Dabei wurde ein Viscositätsabfall von $[\eta] = 12.50$ auf $[\eta] = 1.78$ beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tafel 5 zusammengestellt, wobei in jedem Fall die im vorangehenden Abschnitt erörterte Fehlerberechnung berücksichtigt ist.

Der Vergleich der Versuche 1 und 2 zeigt, daß selbst bei bestem Luftabschluß bei Baumwolle-Kardenband mit einem Endgruppengehalt von 0.03% die Beuche zu einer Verdoppelung dieses Gehaltes führen kann.

Welche Beträge der von K. Hess und F. Neumann bereits qualitativ festgestellte Luftsauerstoffeinfluß bei den Operationen in alkalischem Medium annehmen kann, geht aus dem Vergleich der Versuche 2 und 3 hervor, bei denen sich der Endgruppengehalt von 0.07% auf 0.13% vermehrt.

In noch höherem Maße steigt der Endgruppengehalt durch Lufteinfluß beim Erwärmen von Methylcellulose in Dioxanlösung (von 0.03 auf 0.32%, Vers. 1 und 11). Daß hier tatsächlich nicht die Temperatur, sondern der Luftsauerstoff wirksam ist, wird dadurch bestätigt, daß nur bei Abhaltung von Luft erhitzte Lösungen keinen Abfall der Viscosität erkennen lassen.

Ein Einfluß der technischen Vorgänge bei der Fasergewinnung auf den Endgruppengehalt ist unzweifelhaft zu erkennen, indem bei Baumwolle erst durch die Verarbeitung auf Kardenband ein Endgruppengehalt praktisch feststellbar wird. (Vergl. Vers. 1 und 6.) Ähnliches gilt für Ramie (Vers. 4 und 5), wobei zu berücksichtigen ist, daß die aus Ramiebast¹⁸) (unmittelbar vom frischen Stengel abgezogen) erhaltene geringe Menge an Endgruppenpräparat (Vers. 4) sich bei wiederholter Destillation über Natrium noch nicht als konstant erwies, so daß der Endgruppengehalt der chemisch unangegriffenen Ramiecellulose sicher noch kleiner geschätzt werden kann.

¹⁷) Vergl. K. Hess u. K. Ph. Jung, Abh. in Vorbereitung.

¹⁸) Einzelheiten werden später mitgeteilt.

Tafel 5.

Nr. des Versuchs	Autoren	Präparat	Vorbehandlung ¹⁹⁾	Endgruppengehalt			Scheinbare Kettenlänge
				mg ²⁰⁾	aus g Trimethylcellulose	in %	
1	E. Steurer	Baumwollkardenband (techn.)	Benzol-Alkohol	31.2	82.7	0.0308	3250
2	D. Grigorescu	wie Nr. 1	Benzol-Alkohol 10 × 2 % NaOH (95°) (normale Beuche) erschöpfend mit Luftausschluß	41.1	48.3	0.0696	1440
3	K. Hess u. F. Neumann ²¹⁾	wie Nr. 1	Benzol-Alkohol 8 × 2 % NaOH (95°) ohne Luftausschluß	175.0	108.0	0.1320	756
4	K. Ph. Jung	Ramiebast	Benzol-Alkohol 10 × 2 % NaOH (95°) mit Luftausschluß	< 5.8	59.8	< 0.0216	> 4640
5	D. Grigorescu	technische, ungebleichte Ramie	—	217.2	84.5	0.2100	477
6	K. Hess u. F. Neumann ²²⁾	Baumwolle für Standard-cellulose	Benzol-Alkohol 7 × 2 % NaOH (98°) mit Luftausschluß	praktisch 0	85.1	0	sehr groß
7	E. Leckzyck ²³⁾	wie Nr. 6	Benzol-Alkohol 5 × 9 % NaOH (98°) mit Luftausschluß	< 9.2	63.2	< 0.0120	> 8420
8	D. Grigorescu	Viscose-Seide	—	648.6	77.6	0.6822	147
9	E. Steurer	wie Nr. 1	Benzol-Alkohol Hydrolyse in 65 % H ₂ SO ₄ 3 Stdn. 0°, 10 Min. 20°	163.2	13.5	0.991	98
10	E. Steurer	wie Nr. 1	Benzol-Alkohol Hydrolyse in 65 % H ₂ SO ₄ 3 Stdn. 0°, 20 Min. 20°	217	13.5	1.315	76
11	E. Steurer	wie Nr. 1	Benzol-Alkohol Wärmeabbau d. Methylates 90 Stdn. in Dioxan bei 77—80°	251.0	63.4	0.3231	310

¹⁹⁾ Mit Ausnahme von Vers. Nr. 3 erfolgte die Methylierung bei Luftausschluß.

²⁰⁾ Wenn für die Versuche nichts anderes angegeben, ist ein Verlust von 50 % in Rechnung gestellt (vergl. Versuchsteil, S. 517).

²¹⁾ B. 70, 732 [1937], Vers. Nr. 2.

²²⁾ B. 70, 732 [1937], Vers. Nr. 5.

²³⁾ B. 71, 832 [1938], Vers. Nr. 2.

²⁴⁾ Das Endgruppenpräparat zersetzte sich teilweise bei der Destillation über Natrium (B. 71, 833 [1938]); der angegebene mg-Wert stellt dementsprechend nur einen oberen Grenzwert für den Gehalt an Pentamethylglucose dar.

Bei der Einwirkung der Arbeitsgänge für die Herstellung von Viscose-Seide steigt gemäß Versuch 8 der Endgruppengehalt im Vergleich zum Zellstoff um über eine Größenordnung (von 0.03 auf 0.68%), wenn man für den verwendeten Edzellstoff in erster Näherung einen Endgruppengehalt ähnlich wie bei technischer Baumwolle und technischer Ramie von 0.03%²⁵⁾ einsetzt.

Die stärkste Steigerung des Endgruppengehaltes weist erwartungsgemäß die hydrolytisch in Schwefelsäure abgebaute Cellulose auf — bei Versuch 9 von 0.03 auf 0.99%, bei Versuch 10 von 0.03 auf 1.31%.

Tafel 6.

Nr. des Versuchs (entspr. Tafel 5)	Vorgang	Betrag des Einflusses, angegeben in Vielfachem d. Endgruppengehaltes v. Ausgangspräparat	Ausgangspräparat	
			Endgruppengehalt in %	Scheinbarer Polymerisationsgrad
2	Beuche bei Luftausschluß	2	0.03	3200
3	Beuche und Methylierung bei Luftgegenwart	4	0.03	3200
5	Technische Arbeitsvorgänge bei der Herstellung von Ramie	10	0.02	4600
8	Arbeitsgänge bei der Herstellung von Viscose-Seide	20	0.03	3200
11	Wärmebehandlung von Methylcellulose in Dioxan (Luftgegenwart)	10	0.03	3200
9	Hydrolyse von Cellulose in 65-proz. Schwefelsäure (10 Min.)	30	0.03	3200
10	wie Nr. 9 (20 Min.)	40	0.03	3200

4) Folgerungen.

Die im vorangehenden ermittelten Beträge für die Vermehrung des Endgruppengehaltes durch chemische Einflüsse sind nicht in dem Sinne zu verallgemeinern, daß z. B. die verhältnismäßig schwache Vermehrung bei der unter Luftausschluß gebeuchten Baumwolle gegenüber ungebeuchter Baumwolle (Versuche 1 und 2 in Tafel 5) um 0.04% auch bei Verwendung anderer Faserpräparate gilt. Zweifellos wird die Vermehrung des Endgruppengehaltes vom Endgruppengehalt des Ausgangsmaterials sowie auch von den in den Fasern noch vorhandenen Mengen an Nichtcellulosestoffen abhängen. In diesem Sinne wirkt sich z. B. die Beuche bei den Versuchen von K. Hess, F. Neumann und E. Leckzyck an der Baumwolle für Standardcellulose im Endgruppengehalt überhaupt nicht aus. Dies ist entweder dadurch bedingt, daß die Cellulose durch Anteile der in der Ausgangsbaumwolle noch vorhandenen Nichtcellulosestoffe vor der Beuchwirkung, die nach der früheren

²⁵⁾ Eine Endgruppenbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, weil uns der Edzellstoff nicht zugänglich war.

Feststellung²⁶⁾ trotz der Maßnahmen zum Ausschluß von Luft auf noch letzte Spuren Luftsauerstoff in den Fasern zurückzuführen ist, geschützt wird, oder daß der Umfang des Abbaues außerhalb der durch die Methode erfaßbaren Mengen an Endgruppenpräparat liegt.

In Tafel 6 ist zusammenfassend der Einfluß der verschiedenen Vorgänge auf die Zusammensetzung von Fasern, ausgedrückt im Vielfachen des Endgruppengehaltes des Cellulosepräparates vor der Durchführung der Reaktionen, wiedergegeben.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der eingeschlagene Weg geeignet ist, um Cellulosepräparate in ihrer Zusammensetzung in bezug auf den Gehalt an Hydrolyse- und Oxydationsprodukten durch Bestimmung des Endgruppengehaltes zu charakterisieren. Es empfiehlt sich, diese Analysen-Methode auch im Falle anderer chemischer Reaktionen heranzuziehen und dabei möglichst zahlreiche Einzelvorgänge in ihrer Wirkung auf Fasern zu erfassen.

Inwieweit es dabei zulässig ist, den Gehalt an Tetramethylglucose bzw. an Oxydationsprodukten in dem Spaltzuckergemisch vorbehandelter Cellulosefasern als ein Maß für eine mittlere Kettenlänge zu deuten, muß zunächst dahingestellt bleiben. Nachdem für zahlreiche Beispiele von Substitutionsreaktionen an Cellulosefasern eine micellar-heterogene Reaktionsweise erwiesen worden ist²⁷⁾, ist es wahrscheinlich, daß auch die in Frage stehenden Reaktionen bei der Faservorbehandlung heterogen verlaufen und daß durch die Endgruppenbestimmung erfaßte Reaktionsprodukte eher Reaktionen an Grenzflächen (Faseroberfläche, Micelloberfläche) als der mehr oder weniger gleichmäßig erfaßten Raumphase entstammen. In diesem Falle hätte es wenig Sinn, den Gehalt an Tetramethylglucose als eine mittlere Kettenlänge zu deuten.

Trotz dieser Schwierigkeiten, auf die ausdrücklich hingewiesen sei, soll zunächst im Rahmen der üblichen Betrachtungsweise die Deutung der durch die „Endgruppen“-Methode erfaßten Reaktionsprodukte als ein Ausdruck für eine mittlere Kettenlänge beibehalten werden, da hierdurch der Vergleich mit anderen Eigenschaften, wie z. B. mit der Viscosität, ermöglicht wird²⁸⁾, die bekanntlich ebenfalls für die Bestimmung der mittleren Kettenlänge eines Cellulosepräparates herangezogen wird.

Beschreibung der Versuche.

Durchführung der Endgruppenbestimmung: Die Methylierung erfolgte nach der Vorschrift von K. Hess und F. Neumann²⁹⁾ in Ansätzen von je 20 g der gekämmten, kurzgeschnittenen Fasern in H₂-Atmosphäre unter Verwendung von 2 l 45-proz. entlüfteter Natronlauge und 200 ccm Dimethylsulfat.

Die Spaltung mittels 42-proz. Salzsäure, Glucosidifizierung, die Haupttrennung der minder methylierten Anteile durch Destillation im Hochvakuum und Auskrystallisieren von 2.3.6-Trimethylglucose sowie die Phos-

²⁶⁾ E. Leckzyck, B. 71, 832 [1938].

²⁷⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physik. Chem. 15, 157 [1931]; Ztschr. Elektrochem. 40, 193 [1934].

²⁸⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

²⁹⁾ B. 70, 724 [1937].

phorylierung wurden ebenfalls in bekannter Weise durchgeführt³⁰⁾. Beim Abdunsten der wäßrigen Ba-Phosphorsäuresalzlösung nach der Phosphorylierung wurde das lästige Schäumen statt durch Zugabe von etwas Xylol durch allmähliche Zuführung der Lösung in den Abdampfkolben verhindert.

Ramie C II (Versuch Nr. 5).

Endgruppenbestimmung: Die Methylierung ergab eine Methylcellulose mit einem durchschnittlichen Methoxylgehalt von 42.6% in einer durchschnittlichen Ausbeute von 97.5% (auf trockne und aschefreie Substanz berechnet). Einzelheiten über den Trennungsgang der Spaltzucker vergl. Tafel 7.

Tafel 7. Experimentelle Einzelheiten bei der Durchführung der Endgruppenbestimmungen.

Nr. des Versuchs	Verwendete Methylcellulose			Spaltzucker nach der Hydrolyse in g	Methylglucoside in g	Methylglucoside nach Abtrennung milderer Anteile in g	Abgetrennte reine Trimethylglucose ³¹⁾	Methylglucoside zur Phosphorylierung	Endgruppenpräparat vor Destillation über Na in mg	Zahl der Destillationen über Na	Konstanter Verlust in mg	Endgruppenpräparat über Na konstant destilliert	
	in g	% OCH ₃	in g Trimethylat									in mg	% OCH ₃
5	110.4	42.6	84.5	106.6	109.7	67.5	26.1	29.2	439.5	7		115.7	45.4
1	119.6	41.6	82.7	110.5	112.6	81.5	30.2	8.1	98.2	7		9.6	48.2
2	66.8	42.0	48.3	65.6	68.8	45.8	16.0	24.5	157.0	7		20.8	53.8
8	113.4	41.5	77.6	112.7	117.6	71.0	43.5	17.7	2 062.0	7		426.4	61.7
11	80.3	42.9	63.4	79.5	80.5	59.5	21.1	9.8	330.0	6		119	59.5
9	17.7	42.5	13.5	15.0	14.9	11.4	—	11.4	176.5	8	2.0	93.9	59.8
10	18.7	41.9	13.5	16.1	17.2	11.7	11.7	11.7	221.3	6	2.0	131.5	60.9

Nach Abtrennung der Bariumsalze der Phosphate wurde die Petrolätherlösung des Endgruppenpräparates bei normalem Druck eingedampft (2 Stdn.). Der Rückstand wurde zur Entfernung der letzten Reste Lösungsmittel $\frac{1}{2}$ Stde. bei Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur 40°) getrocknet und durch 5-malige Spülung des Kolbens mit Petroläther-Benzol (1:1) in das Mikrodestilliergefäß (Tropftrichter) übergeführt. Der Rückstand (439.5 mg) wurde wiederholt über Na destilliert. Zur Begünstigung der Umsetzung der noch vorhandenen Anteile Trimethylmethylglucosid mit den Natriumschnitzeln wurde vor der 1. und 2. Destillation jeweils 1 Stde. mit etwas Petroläther, bei den späteren Destillationen mit etwas Benzol unter Rückfluß erwärmt. Als Beispiel für den Verlauf dieser mehrmals (6- bis 8-mal) wiederholten Destillationen über Natrium, die bei allen in Tafel 7 angegebenen Bestimmungen in gleicher Weise ausgeführt wurden, seien in Tafel 8 die Destillationsergebnisse beispielsweise wiedergegeben.

³⁰⁾ Hydrolyse und Glucosidifizierung: K. Hess u. F. Neumann, B. **68**, 1365 [1935]; Auskristallisieren von Trimethylglucose und Phosphorylierung: B. **70**, 726 [1937].

³¹⁾ Vergl. Hess u. Neumann, l. c. $[\alpha]_D^{20}$: +69.9° (in Wasser).

Tafel 8. Verhalten des „Endgruppenpräparates“ der Ramie C II bei der Destillation über Natrium (2×10^{-3} mm Druck, 55° – 65° Badtemperatur).

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg
439.5	0	—	—
	1	185.3	254.2
185.3	2	118.9	66.4
118.9	3	106.7	12.2
106.7	4	103.0	3.7
103.0	5	99.8	3.2
99.8	6	97.6	2.2
97.6	7	94.7	2.9
Mittelwert für konstanten Verlust			3.0

Der Gesamtverlust für 7 Destillationen ist 21 mg, so daß das gesamte Endgruppenpräparat $94.7 + 21 = 115.7$ mg beträgt. Ber. OCH_3 62.0%. Gef. OCH_3 45.4%.

Identifizierung von 2.3.4.6-Tetramethylglucose: Bei der Verseifung des Präparates mit 5-proz. wäbr. Salzsäure (95°) zeigte sich, daß ein Teil der Substanz als Öltröpfchen ungelöst blieb. Nach dem Neutralisieren mit Silbercarbonat wurde filtriert und eingedampft (Aufarbeitung des Filterrückstandes vergl. unten). Der trockne Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen, von etwas Silberchlorid abfiltriert und im Mikrokölbchen 2-mal hintereinander sublimiert. Methoxygehalt nur 43.8% statt 52.5%. Um die offenbar noch vorhandenen öligen Bestandteile vollends zu entfernen, wurde das Sublimat (30 mg) mit 20 ccm Wasser aufgenommen und mehrmals mit Petroläther durchgeschüttelt. Die wäbr. Lösung wurde dann im ganzen 8-mal mit je 20 ccm Chloroform extrahiert, wobei zur möglichsten Erfassung des Methylzuckers bei den letzten Ausschüttelungen die wäbr. Lösung mit Ammonsulfat gesättigt wurde. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mit Natriumsulfat, Abdunsten des Chloroforms und Mikrosublimation ergaben sich 15.5 mg Tetramethylglucose. Ber. OCH_3 52.5%. Gef. 51.06% OCH_3 . $[\alpha]_D^{18}$: $+79.5^{\circ}$ (in Wasser) statt $+83.0^{\circ 32}$.

Zur Isolierung der Fremdschubstanz wurde der obige Filterrückstand gründlich mit kaltem Chloroform ausgezogen und der Chloroformrückstand zusammen mit dem Petroläther-Rückstand im Mikrokölbchen destilliert; Ausb. 10.4 mg mit einem OCH_3 -Gehalt von nur 0.38%.

Durch die Versuche ist erwiesen, daß das ursprüngliche Endgruppenpräparat neben Tetramethyl-methylglucosid eine methoxylfreie bzw. methoxylarme und OH-Gruppen-freie Substanz enthält, so daß in dem Endgruppenpräparat nur 73.2%³³⁾ an Tetramethyl-methylglucosid vorliegen: 84.7 mg statt 115.7 mg.

Da bei der Durchführung dieser Bestimmung noch zur Entfernung der Petroläther-Reste des Endgruppenpräparates die Wasserstrahlpumpe angesetzt und auch noch ohne Aufsatz gearbeitet wurde, ist gemäß den Verlustbestim-

³²⁾ E. G. V. Percival, Journ. chem. Soc. London 1935, 653; W. N. Haworth, C. W. Long u. J. H. G. Plant, Journ. chem. Soc. London 1927, 2813.

³³⁾ Ber. aus dem Methoxygehalt nach der Mischungsregel unter der Annahme, daß neben Trimethylglucose- nur Dimethylglucosegruppen vorliegen.

mungen auf S. 506 den 84.7 mg Tetramethyl-methylglucosid ein Gesamtverlust von 61% zuzurechnen. Diese 61% Verluste umfassen außer den Verlusten beim Abdampfen von Petroläther (33%) und beim Abdampfen von Pyridin-Wasser (18.9%) noch die, die sich aus den Ausbeuten der Operationen vor der Phosphorylierung ergeben. Der Endgruppengehalt berechnet sich dementsprechend auf 217.2 mg ($217.2 \text{ mg} - 61\% = 84.7 \text{ mg}$).

Da die verwendete Methylramie nur 42.6% statt 45.6% OCH_3 enthält, bezieht sich der Betrag nicht auf die gesamte Methylcellulose (114.0 g), sondern nur auf 84.5 g³³).

Baumwoll-Kardenband (Versuche Nr. 1 und 2).

Vorbehandlung: Das für die Versuche 1, 2, 9, 10, 11 in Tafel 5 als Ausgangsmaterial verwandte Baumwolle-Kardenband wurde in Form kurz geschnittener Fasern im Soxhlet mit Benzol-Alkohol (60:40) erschöpfend extrahiert (Ausb. 98%) und bei Versuch 2 noch einer Beuche unterworfen, die bei 10-maliger Behandlung mit etwa der 50-fachen Menge 2-proz. Natronlauge bei Sauerstoffausschluß mit 95-proz. Ausbeute verlief.

Endgruppenbestimmung an ungebeuchtem und gebeuchtem Baumwoll-Kardenband (Versuche 1, 2): Die Bestimmungen erfolgten wie bei Versuch an Ramie C II (Tafel 7, Nr. 5).

Der Versuch an ungebeuchtem Kardenband ergab nach 7-maliger Destillation des Endgruppenpräparates über Natrium ein mit konstantem Verlust von 1.5 mg je Destillation übergehendes Präparat von 9.6 mg und unter Berücksichtigung des Destillationsverlustes von $7 \times 1.5 = 10.5 \text{ mg}$ 20.8 mg Endgruppenpräparat. Das gebeuchte Kardenband ergab 20.8 mg, denen der Destillationsverlust von $7 \times 1.4 = 9.8 \text{ mg}$ hinzuzufügen ist. Die Hydrolyse der beiden Endgruppenpräparate, wobei statt Silbercarbonat zum Neutralisieren Bariumcarbonat verwendet wurde, führte nicht zu reiner Tetramethylglucose, sondern zu Sublimaten mit 45.2 bzw. 41.2% OCH_3 statt 52.5%. Führt man den zu niedrigen Methoxylgehalt in den Endgruppenpräparaten ähnlich wie bei Ramie C II auf eine Verunreinigung zurück, die kein Methoxyl besitzt, so errechnen sich bei Berücksichtigung des Methoxylgehalts 15.6 bzw. 18.1 mg Tetramethyl-methylglucosid. Unter Berücksichtigung der Verluste von 50 bzw. 56% ergibt sich der Gesamtendgruppengehalt zu 31.2 bzw. 41.2 mg Tetramethyl-methylglucosid, der auf 82.7 bzw. 48.3 g Trimethylcellulose zu beziehen ist.

Viscose-Seide (Versuch Nr. 8).

Die verwendete Seide war nach der Fällung nur mit Wasser gewaschen gewaschen worden³⁴) und stammte aus Sulfitzellstoff nordischer Fichte.

Methylierung: Da bei Anwendung von 20 g in der früher beschriebenen Apparatur²⁹) ein übermäßiges Schäumen auftrat, was zu sehr ungleichmäßig methylierten Produkten führte (37—40% OCH_3), wurde die jeweils angewandte Menge auf 10 g herabgesetzt. Die in 12 Ansätzen durchgeführte Methylierung lieferte dann gemäß Tafel 9 gleichmäßige Methylierungsprodukte mit ~41.5% Methoxyl. Die verhältnismäßig niedere Ausbeute von

³⁴) Wir danken der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, für die Überlassung des Präparates.

nur $\sim 91.0\%$ der Theorie ist auf die größere Löslichkeit dieser Präparate gegenüber Ramie und Baumwolle zurückzuführen. Der Trennungsgang der Spaltzucker bis zur Phosphorylierung wurde wie üblich durchgeführt (Einzelheiten in Tafel 7, Nr. 8).

Tafel 9. Methylierung von Viscose-Seide in H_2 -Atmosphäre mit Dimethylsulfat-Natronlauge; jeweils 10 g lufttrockne Viscose-Seide (9.40 % Feuchtigkeit, 0.50 % Asche, 0.15 % S).

Ansatz Nr.	Ausbeute		% Asche	% Feuchtig- keit	% OCH ₃
	in g luft- trockner Methylcellulose	in % ³⁵⁾ der Theorie			
1	10.0	91.5	0.48	1.14	40.75
2	10.6	93.3	1.53	2.65	41.90
3	10.0	91.5	0.49	1.15	40.75
4	10.3	90.9	0.64	1.95	42.92
5	10.2	91.1	0.59	1.70	42.12
6	10.2	91.6	0.49	1.76	41.62
7	10.0	90.9	0.33	2.29	40.15
8	10.1	89.9	0.49	2.17	42.10
9	9.9	88.6	0.25	1.91	42.14
10	10.2	91.4	0.46	3.22	40.37
11	11.2	91.8	0.39	11.06	40.99
12	10.1	89.7	0.45	2.00	42.48

Bei diesem Versuch wurden die Ergebnisse über die mögliche Einschränkung der Verluste berücksichtigt, d. h. der Phosphorylierungsansatz wurde nach der Reaktion nur mit soviel Wasser versetzt, als zur Lösung der Pyridinsalze notwendig ist, und zur Neutralisierung der Phosphate mit Baryt im wesentlichen Methanol statt Wasser³⁶⁾ zugesetzt (300 ccm Methanol bei Verwendung von 17.7 g Methylglucosid). Die Verwendung von Methanol statt Wasser hatte den besonderen Vorteil, daß beim Eindunsten im Vak. kein Schäumen auftrat, so daß die Eindunstung in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden konnte. Außerdem genügte eine Badtemperatur von 40° statt 55°. Außerdem wurde kein Vakuum mehr beim Abdunsten der Petroläther-Reste aus dem Endgruppenpräparat angelegt und ein wirksamer Kolonnenaufsatz benutzt.

In Tafel 10 sind die Destillationen über Na wiedergegeben.

Der Gesamtverlust der 6 Destillationen ist $6 \times 7.8 = 46.8$ mg, so daß das Gesamtendgruppenpräparat $379.6 + 46.8$ mg = 426.4 mg mit einem Methoxygehalt von 61.7% statt 62.0% beträgt.

Bestimmung des sauren Oxydationsproduktes und Identifizierung von 2.3.4.6-Tetramethylglucose: Die Hydrolyse des Endgruppenpräparates lieferte ein Sublimat von 268.6 mg aus 361.4 mg, das 51.5%

³⁵⁾ Auf trockne, aschefreie Substanz berechnet.

³⁶⁾ K. Hess u. F. Neumann, B. 70, 726 [1937]

Tafel 10. Verhalten des „Endgruppenpräparates“ der Viscose-Seide bei der Destillation über Natrium 1×10^{-3} mm Druck; 60—70° Badtemperatur).

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust in mg	OCH ₃ -Gehalt in %
2062.0	0	—	—	—
	1	639.3	14.22.0	
639.3	2	433.2	206.1	
433.2	3	410.2	23.0	
410.2	4	395.2	15.0	
395.2	5	386.3	8.9	
386.3	6	379.6	6.7	61.46
374.2	7	366.4	7.8	61.67
Mittelwert für konstanten Verlust			7.8	

(ber. 52.0%) Methoxyl und $[\alpha]_D^{20}$: +63.2° besaß und gegen Lackmus saure Reaktion zeigte. Die Säure wurde durch Titration mit n_{10} -NaOH (Phenolphthalein) zu 2.8% unter der Annahme bestimmt, daß sie ungefähr dasselbe Molekulargewicht wie Tetramethylglucose besitzt. Nach der Titration wurde die wäbr. Lösung eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ im Mikrokölbchen destilliert. Das Präparat zeigte schwach saure Reaktion; $[\alpha]_D^{20}$: +75.1°. 150 mg der Substanz wurden daher nochmals mit Wasser aufgenommen und mit überschüssiger n_{30} -Barytlauge versetzt.

Der Chloroformauszug hinterließ einen Rückstand, der nach der Destillation 133.6 mg neutral reagierende Krystalle mit 52.5% OCH₃ und $[\alpha]_D^{20}$: +80.8° (H₂O) ergab, also reine 2.3.4.6-Tetramethylglucose darstellte.

Berechnung des Gesamt-Endgruppengehaltes: Aus der Bestimmung der Säure (2.8%) errechnet sich die Menge an reinem Tetramethylmethylglucosid zu 414.5 mg. Da nach der Betrachtung auf Seite 510 $\frac{2}{3}$ der auftretenden Säure bzw. Methyl ester (1.9%) als „Endgruppe“ anzusehen sind, so müssen dem Tetramethylmethylglucosid 7.1 mg zuaddiert werden: 414.5 mg + 7.1 mg = 421.6 mg.

Da bei diesem Versuch im Unterschied zu den zwei vorhergehenden sowie bei der Phosphorylierung durch Verwendung von Methanol statt Wasser (Verlust 15% statt 18.9%) wie auch beim Abdunsten von Petrolätherlösung des Endgruppenpräparates durch Vermeidung von Unterdruck und Verwendung eines Destillieraufsatzes (Verlust nur 10% statt 33%) die Einschränkung der Verluste berücksichtigt worden ist, berechnet sich der Gesamtverlust auf 35%, der außerdem wie bei Ramie und Baumwolle noch die Verluste bei den Operationen vor der Phosphorylierung umfaßt. In diesem Sinne errechnet sich ein Endgruppengehalt von 648.6 mg aus 77.6 g Trimethylcellulose.

Methylcellulose in Dioxan (Versuch Nr. 11).

80 g mit Alkohol-Benzol extrahiertes und nach Hess und Neumann methyliertes Baumwoll-Kardenband (~41.0% OCH₃) wurde in Anteilen von 10 g in $\frac{1}{2}$ -proz. Dioxanlösung am offenem Kühler 90 Stdn. auf 77—80° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther gefällt und unter

Luftausschluß zur Methylierung etwa entstandener freier Hydroxylgruppen nachmethyliert ($\sim 42.9\%$ OCH_3). Die Durchführung der Endgruppenbestimmung erfolgte wie bei Ramie C II (Einzelheiten in Tafel 7). (Verlust bei der Destillation des Endgruppenpräparates über Natrium $6 \times 2 = 12$ mg, Endgruppengehalt $119 + 12 = 131$ mg.) Die Hydrolyse des Endgruppenpräparates in der bei dem Versuch an Ramie C II beschriebenen Weise führte zu einem Sublimat mit 49.8% OCH_3 (52.0% für Tetramethylglucose).

Bei Berücksichtigung eines methoxylfreien Anteils in Höhe von 5.5 mg und einem Gesamtverlust von 50% an Pentamethylglucose sind dem experimentell ermittelten Betrag von 131 mg 125.5 mg hinzuzurechnen, so daß sich ein Endgruppenbetrag von 251.0 mg, entsprechend 0.321% , bezogen auf Trimethylat ergibt.

Cellulose in Schwefelsäure (65-proz.) (Versuche 9 u. 10).

40 g mit Alkohol-Benzol extrahiertes, in kurze Fasern geschnittenes Baumwoll-Kardenband wurde in Ansätzen von jeweils 10 g in der 350 -fachen Menge 65 -proz. Schwefelsäure bei 0 bis $+2^{\circ}$ unter Rühren gelöst und 10 bzw. 20 Min. erwärmt (20°)³⁷⁾. Durch Verdünnen der Lösung auf das doppelte Volumen wurde die Cellulose ausgefällt, abzentrifugiert, mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Entquellung und Entfernung der Salze 3 -mal mit 60° heißem Wasser extrahiert. Nach nur schwacher Trocknung wurden die Präparate zur Methylierung in kleinen Portionen unter Rühren in 45 -proz. Natronlauge eingetragen und nach Hess und Neumann in je 2 Portionen methyliert (Ausbeute beim 10 Min.-Ansatz 77% d. Th., beim 20 Min.-Ansatz 81% d. Th.). Die Methylate wurden nicht, wie bei Hess und Neumann angegeben, durch Auswaschung der 45 -proz. Natronlauge mit heißem Wasser, sondern durch Dialyse in Cellophanhülsen gegen Wasser von der Lauge befreit.

Die Endgruppenbestimmung erfolgte im wesentlichen wie bei Versuch 4 (Tafel 7). Entsprechend dieser Arbeitsweise betrug der Verlust an Tetramethylglucose 35% . Dabei konnte die Entfernung der Hauptmenge an Trimethylglucose durch Krystallisation unterbleiben, da entsprechend dem hohen Endgruppengehalt derartiger Präparate eine wesentlich geringere Menge Methylat für die Endgruppenbestimmung notwendig war (Einzelheiten in Tafel 7).

Die Identifizierung von $2.3.4.6$ -Tetramethylglucose sowie die Bestimmung des sauren Oxydationsproduktes (Tafel 11) erfolgte entsprechend Versuch 4.

Tafel 11.

Nr. des Versuchs (Tafel 5)	% OCH_3 des sublim. Hydrolysates (ber. 52.5)	Gehalt an Säure in %	% OCH_3 des Sublimats nach Abtrennung der Säure
9	51.8	2.9	52.0
10	52.3	2.0	—

³⁷⁾ Alf af Ekenstam: Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren [Lund 1936], S. 30 u. 49.