

### 157. Kurt Hess und Karl Ph. Jung: Über den Endgruppengehalt natürlicher Ramie.

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

(Eingegangen am 22. August 1940.)

K. Hess und F. Neumann<sup>1)</sup> haben bei chemisch unvorbehandelter Baumwolle keine Endgruppe (Pentamethylglucose) gefunden und erörtert, daß die Cellulose in der Baumwolle entweder eine sehr lange Kette (mindestens 10000 C<sub>6</sub>) oder ein Ringgebilde ohne Endgruppe darstellt.

Aus 115.2 g methylierter Baumwolle (nur physikalisch zur Gewinnung von „Standardcellulose“<sup>2)</sup> gereinigte Baumwolle) waren im Verlauf der an Kunstmischungen erprobten Arbeitsweise nach einmaliger Destillation über Natrium nur 9.3 mg eines Destillates erhalten worden, das sich nach der zweiten Destillation auf 4.2 mg verminderte<sup>3)</sup>, dann einen OCH<sub>3</sub>-Gehalt von nur 14.2% besaß (gegenüber 62.0% OCH<sub>3</sub> in Pentamethylglucose) und zudem in Wasser unlöslich war<sup>4)</sup>. Pentamethylglucose lag daher in diesem Präparat entweder überhaupt nicht oder nur in einer verschwindend geringen Menge vor.

Pentamethylglucose tritt nur dann in dem „Endgruppenpräparat“, und zwar in erheblicher Menge, auf, wenn bei der Vorbehandlung der Baumwolle hydrolytische Einflüsse (Versuch Nr. 2 in Tafel 1 bei Hess und Neumann), wie bei der technischen Bleiche, oder wenn Luftsauerstoff in alkalischem Medium (Beuche, Methylierung mit Dimethylsulfat-Natronlauge) wirksam werden können (Versuche Nr. 3 und 4 bei Hess und Neumann). Diese Feststellungen sind inzwischen von W. N. Haworth und Mitarbeitern<sup>5)</sup> bestätigt worden, die nunmehr ebenfalls bei Verwendung geeigneter Präparate und bei Durchführung der Methylierung in einer inerten Atmosphäre keinen Endgruppengehalt für Baumwollcellulose gefunden haben. Wir haben weiterhin besonders sorgfältig auch Ramiecellulose auf die Anwesenheit einer Endgruppe geprüft.

Endgruppenbestimmungen an Ramie sind verschiedentlich durchgeführt worden; so von K. Hess und F. Neumann<sup>6)</sup> an technisch gebleichter Ramie, zunächst ohne Rücksicht auf den Einfluß von Luftsauerstoff bei der Methylierung, dessen Bedeutung für das Auftreten von endständigen Glucosegruppen bei dieser Bestimmung noch nicht erkannt war. Bei Ausschluß dieses Einflusses wurden in unbleichter Ramie technischer Herkunft unter

<sup>1)</sup> B. 70, 731 [1937]. Eine Berichtigung sei hier nachgeholt; auf Seite 717 vorletzter Absatz muß es selbstverständlich heißen „Fraktionen 1 und 2“ statt „Fraktion 1“; K. Hess, X. Congresso Intern. Chim. 2, 269 [1938].

<sup>2)</sup> Ind. engin. Chem. 15, 748 [1923] (C. 1923 IV, 958).

<sup>3)</sup> Infolge des hohen Substanzverlustes, auch noch bei der wiederholten Destillation, ist auf Grund der Erfahrungen an den künstlichen Mischungen anzunehmen, daß auch noch ein wesentlicher Anteil dieser Substanzmenge gegen Na unbeständig ist.

<sup>4)</sup> Das Präparat enthielt vermutlich Bestandteile, die der Fett-Wachs-Phase der Baumwollhaare entstammten.

<sup>5)</sup> W. N. Haworth, E. L. Hirst, L. N. Owen, S. Peat u. F. J. Averill, Journ. chem. Soc. London 1939, 1885 (C. 1940 I, 2644).

<sup>6)</sup> B. 70, 732, Vers. Nr. 1 in Tafel 1 [1937].

Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste 0.21% Endgruppen gefunden<sup>7)</sup>.

Um uns auch von unübersichtlichen Einflüssen bei der technischen Fasergewinnung unabhängig zu machen, sind wir jetzt von rohem Ramiebast ausgegangen, der durch Vermittlung der Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft Emmendingen in Baden unmittelbar nach dem Abziehen vom frischen Stengel an der Luft getrocknet und uns zugesandt worden war. Wir haben den Bast vor der Verarbeitung mit Stahlbürsten gerissen bzw. gekämmt und in 1—2 mm lange Stücke geschnitten. Zur Entfernung von Fett-Wachs wurde das Material zunächst im Soxhlet erschöpfend mit Äthanol-Benzol (1:1) und anschließend zur Entfernung von Pektin, Eiweiß u. a. erschöpfend, d. h. bis zum Verschwinden der Färbung der Extraktionsflüssigkeit und der daraus fällbaren Bestandteile, bei 95° mit 2-proz. Natronlauge extrahiert, wobei zum Ausschluß von Luft die früher beschriebene Anordnung<sup>8)</sup> verwendet und auch zur Vermeidung einer vorübergehenden Belüftung unmittelbar in demselben Kolben methyliert wurde, in dem die Extraktion mit Natronlauge vorgenommen worden war. Ob bei dieser Art des Celluloseaufschlusses tatsächlich alle Begleitstoffe der Cellulose abgeführt werden, mag zunächst dahingestellt bleiben. Wir haben geglaubt — und, wie das Ergebnis zeigte, mit Recht —, die Möglichkeit verbliebener Anteile an Cellulosebegleitern zugunsten einer möglichsten Vermeidung von abbauenden Wirkungen in Kauf nehmen zu sollen.

Die Methylierung des so vorbereiteten Fasermaterials ergab, wie in den bisher beschriebenen Fällen, in einem Ansatz Methylate mit durchschnittlich 40.1%  $\text{OCH}_3$ <sup>9)</sup>. Die Ausbeute betrug ~72% d. Th., bezogen auf den geschnittenen Bast<sup>10)</sup>. Die nach den Angaben von Hess und Neumann

Tafel 1. Experimentelle Einzelheiten bei der Durchführung der Endgruppenbestimmung an Ramiebast.

Verwendete Methylcellulose			I	II	III	IV	V	VI
in g	% $\text{OCH}_3$	in g Trimethylat	Spaltzucker nach der Hydrolyse in g	Methylglucoside aus I in g	Methylglucoside nach Abtrennung minder methylierter Anteile in g	Zucker aus III	Abgetrennte reine Trimethylglucose	Methylglucoside zur Phosphorylierung
103.8	39.2 bis 40.6	59.8	100.4	100.55	70.85	66.5	24.6	30.05

<sup>7)</sup> K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer u. H. Frahm, B. **73**, 512 [1940], Vers. Nr. 5 in Tafel 5; K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, Naturwiss. **26**, 124 [1938], finden für „vollkommen intakte ungebleichte“ Ramie 0.05—0.2% Endgruppen, wobei allerdings nicht angegeben ist, inwieweit bei den Methylierungsoperationen auf den Ausschluß von Luftsauerstoff Rücksicht genommen worden ist.

<sup>8)</sup> E. Leckzyck, B. **71**, 829 [1938].

<sup>9)</sup> ~2½%  $\text{OCH}_3$  weniger als bei technisch aufgeschlossener Ramie (vergl. B. **73**, 515, Vers. Nr. 5 in Tafel 7 [1940]).

<sup>10)</sup> Infolge der unmittelbar an die Extraktion mit 2-proz. NaOH angeschlossenen Methylierung wurde das Gewicht der Faser ohne Extraktstoffe (Pektin) nicht bestimmt.

durchgeführte Endgruppenbestimmung ergab aus 103.8 g Ramiemethylat nach Abtrennung der Bariumsalze der Phosphate einen Petrolätherrückstand, der nach 2-stdg. Erhitzen über Na bei Gegenwart von Benzol am Rückflußkühler und der ersten Destillation über Na 156.9 mg betrug (Tafel 1). Das Verhalten dieses Präparates bei der fortgesetzten Destillation über Na geht aus Tafel 2 hervor.

Tafel 2. Verhalten des „Endgruppenpräparates“ bei der Destillation über Natrium.

Präparat in mg	Nr. der Destillation	Destillat in mg	Verlust	OCH <sub>3</sub> -Gehalt in %
—	1	156.9	—	—
156.9	2	143.9	13	—
143.9	3	140.1	3.8	—
140.1	4	135.5	4.6	—
135.5	5	133.5	2	—
133.5	6	131.4	2.1	—
		—3.6		41.82
		127.8		
127.8	7	125	2.8	—
125	8	122.8	2.2	41.28 (statt 62.0)
Mittelwert für konstanten Verlust			2.2	

Der Gesamtverlust für 8 Destillationen ergibt sich zu 17.6 mg, so daß das Gesamtendgruppenpräparat  $122.8 + 17.6 + 3.6$  (Entnahme für OCH<sub>3</sub>-Bestimmung) = 144.0 mg mit einem Methoxylgehalt von 41.3% statt 62.0% beträgt.

Zur näheren Untersuchung wurden 120.5 mg des Präparates mit 15 ccm 5-proz. Salzsäure 24 Stdn. auf 95° erhitzt, wobei etwa vorhandene Pentamethylglucose zu der leicht zu identifizierenden 2.3.4.6-Tetramethylglucose verseift werden mußte. Es sei bemerkt, daß diese Art der Identifizierung in allen früheren Fällen auch dann zum Ziel geführt hat, wenn der Zucker auch nur in sehr kleinen Mengen vorlag<sup>11)</sup>. Nach Neutralisieren mit Bariumcarbonat, Fällen der Bariumsalze mit Aceton, Eindunsten des Filtrates wurde der Filtratrückstand im Hochvakuum sublimiert:

Badtemperatur	Druck	Erhitzungsdauer	Sublimat	% OCH <sub>3</sub>
1. Fraktion 120° ...	$1 \times 10^{-4}$ mm	4½ Stdn.	67.2 mg	37.41
2. Fraktion 120° ...	$2 \times 10^{-4}$ „	3 „	5.8 „	
Rückstand (nicht sublimierbar, mindestens teilweise zersetzt) .....				20.67

Bei der Sublimation machte sich Zersetzung bemerkbar, was auch aus dem starken Rückgang des OCH<sub>3</sub>-Gehaltes im Destillationsrückstand hervorgeht. Der Methoxylgehalt ist in Fraktion 1 gegenüber dem vor der Behandlung

<sup>11)</sup> Vergl. z. B. E. Leckzyck, B. 71, 840 [1938].

mit Salzsäure nur wenig abgesunken. Es kann also in dem Präparat höchstens nur so viel Methylzucker vorhanden sein, als der Differenz an Methoxyl vor und nach der Verseifung entspricht (diese Annahme liegt der Angabe in Tafel 5 der früheren Arbeit<sup>12)</sup> zugrunde).

Um die Anwesenheit von Methylzucker in diesem Präparat nachzuweisen, wurde die wäßrige Lösung der vereinigten 1. und 2. Fraktion (68.6 mg in 20 ccm H<sub>2</sub>O, — das Präparat löste sich völlig klar in Wasser auf) zwecks Anreicherung<sup>13)</sup> des etwa vorhandenen Methylzuckers 2-mal mit je 100 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Der bräunlich verfärbte Chloroform-Rückstand (18 mg) ergab bei der Mikrodestillation (Badtemperatur 120°, 10<sup>-4</sup> mm) 9.04 mg mit 39.7% OCH<sub>3</sub>. Dieser Methoxylgehalt entspricht praktisch dem vor der Verseifung; eine Anreicherung an Methylzucker war nicht eingetreten, Methylzucker in diesem Anteil praktisch nicht vorhanden. Der Eindampfrückstand der wäßrigen Lösung wurde versuchsweise nochmals mit 20 ccm 1% HCl enthaltendem Methylalkohol behandelt, mit Silbercarbonat neutralisiert, das Filtrat eingengt und die restlichen Silbersalze mit Aceton gefällt. Die Acetonlösung hinterließ 33.6 mg eines mit wenig Krystallen durchsetzten Öles. Das Öl wurde mit Petroläther extrahiert. Der Petroläther rückstand (5.3 mg) enthielt 40.02% OCH<sub>3</sub>, der in Petroläther unlösliche Rückstand 40.2% OCH<sub>3</sub>; der in wäßr. Lösung verbliebene Anteil ließ sich also bestätigend nicht glucosidifizieren und enthielt keine Tetramethylglucose.

Aus diesen Versuchen geht wohl mit genügender Eindeutigkeit hervor, daß der oben beobachtete Unterschied im OCH<sub>3</sub>-Gehalt vor und nach der Behandlung mit wäßr. Salzsäure nicht auf Anwesenheit von Tetramethylglucose zurückzuführen ist, sondern, wie bei dem Destillationsrückstand, auf Zersetzung bei der Destillation. Offenbar ist die oben beschriebene, über Natrium unzersetzt destillierbare Substanz mit einem OCH<sub>3</sub>-Gehalt von 41.28% durch die Behandlung mit heißer wäßr. Salzsäure zu einer nicht mehr unzersetzt destillierbaren Substanz verändert worden. Wir haben die Natur dieser Substanz nicht aufgeklärt. Sie entstammt offenbar den Nicht-cellulosebestandteilen der Ramie, wobei die begleitenden Polysaccharide kaum in Frage kommen, da diese durch die Vorgänge der Endgruppenbestimmung zu Methylglucosiden abgewandelt worden wären, die sich bei der vorangehend beschriebenen Behandlung ohne weiteres zu erkennen gegeben hätten.

Wenn auch das im Laufe der Endgruppenbestimmung bei Ramie gefaßte Präparat anderer Natur ist wie bei Baumwolle, so stimmt das Ergebnis bei Ramiecellulose doch mit dem bei Baumwolle hinsichtlich der Frage nach einer endständigen Glucosegruppe überein. Ebensovienig wie bei Baumwolle wird bei Ramie eine solche Endgruppe gefaßt, wenn sekundäre chemische Einflüsse bei der Vorbehandlung und bei der Durchführung der Bestimmung vermieden werden.

<sup>12)</sup> B. **73**, 512 [1940].

<sup>13)</sup> Vergl. dazu F. J. Averill u. S. Peat, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1244; K. Hess u. D. Grigorescu, B. **73**, 500 [1940].