

17. Methode zur Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von Cellulose mit Formaldehyd

18. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [1]¹⁾

von **S. Patel, Joseph Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm** und **H. Zollinger**

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(5. XII. 67)

Summary. (1) A method is described which allows the elucidation of the structure of cotton cross-linked with formaldehyde. It consists of a permethylation process (5 methylations with dimethyl sulphate and sodium hydroxide in dimethyl sulphoxide, followed by two exchange methylations of the formalised sodium cellulosate with methyl iodide in *n*-butanol), hydrolysis of the product in 72% sulphuric acid to the respective methylated glucoses, reduction of the mixture of glucoses to the respective sorbitols, blocking of all free hydroxyl groups by acetylation, trifluoroacetylation or formation of trimethylsilyl ethers, and vapour phase chromatographic separation of the derivatives.

(2) It is shown that after permethylation practically no free hydroxyl groups can be detected and that scarcely any replacement of methylene or oxymethylene cross-links by methyl groups has taken place. With the exception of losses in filtration of the permethylation product, all stages of the process proceed on an almost quantitative basis.

1. Einleitung

Pflegeleichte Baumwolltextilien haben während der letzten 15 Jahre in der Textilveredlung wachsende Bedeutung erlangt. Diese Entwicklung ist durch die Bemühung gekennzeichnet, Baumwolle zur Steigerung ihrer Gebrauchseigenschaften chemisch zu modifizieren. Besonders gute Ergebnisse wurden dabei durch Vernetzung der Polysaccharid-Ketten erzielt.

Bei der Untersuchung der vernetzten Cellulosemolekeln gingen die Bemühungen dahin, die textilmechanischen Eigenschaften der Baumwolle zu verbessern, während man sich mit der chemischen Konstitution der vernetzten Makromolekeln wenig beschäftigt hat. Da aber ein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und mechanisch-technologischen Eigenschaften besteht, sollte eine umfassende Kenntnis der Art der chemischen Modifizierung *und* der damit verbundenen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften zu optimalen Bedingungen für die Cellulose-Quervernetzung führen.

Ein erster direkter chemischer Beweis für das Vorliegen von Cellulose-Quervernetzung gelang in neuerer Zeit durch Isolierung eines Brückengliedes mit zwei chemisch daran gebundenen «Brückenköpfen» aus Hydrolysaten der vernetzten Cellulose [2]. Im Rahmen eines grösseren Forschungsprojektes zur Strukturaufklärung ver-

¹⁾ Zum Teil vorgetragen am 3. Internationalen Textilchemie-Symposium über Hochveredlung des Schweiz. Vereins der Chemiker-Coloristen (SVCC) in Zürich, 15. März 1967, und an der Cotton Finishing Conference des National Cotton Council of America in Washington, 27. Sept. 1967.

netzter Baumwolle befassten wir uns seitdem mit der Frage, welche der drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten bei der Reaktion der Cellulose mit Formaldehyd, dem einfachsten Vernetzungsmittel für Baumwolle, reagieren. Dieses Problem ist bereits 1952 durch WAGNER & PACSU [3], 1964 durch ARAKI [4] und JONATHAN B. RIVLIN [5] sowie neuerdings durch SMITH *et al.* [6] bearbeitet worden.

Diese Autoren haben die mit Formaldehyd vernetzte Cellulose permethyliert und sowohl die 1,4'-glucosidischen Bindungen der Cellulose-Ketten wie auch die acetalartigen Bindungen der Methylen- oder Polyoxymethylen-Brücken des Formaldehyds anschliessend säurehydrolytisch gespalten. Im Gegensatz zu ARAKI und zu RIVLIN gelang WAGNER und PACSU eine Auftrennung der bei der Hydrolyse auftretenden Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylglucosen nicht vollständig. Die Resultate von ARAKI und von RIVLIN unterscheiden sich jedoch trotz ähnlicher Applikationsmethode deutlich: Während nach ARAKI die primären Hydroxylgruppen in 6-Stellung 3,1mal reaktiver sind als diejenigen in 2-Stellung, kommt RIVLIN zum Schluss, dass die sekundäre Hydroxylgruppe in 2-Stellung eine höhere Reaktivität hat [$C(6)/C(2) = 0,62$]. Die Arbeitsgruppe von SMITH fand einen etwa fünfmal höheren Gehalt an nicht methylierter Glucose als die anderen Autoren, was auf eine unvollständige Methylierung hinweist.

Aus diesen Gründen schien es uns notwendig, die Abbaumethode neu zu bearbeiten.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die experimentellen Einzelheiten des von uns angewendeten Abbau- und Analysen-Verfahrens und diskutieren die Ursache der oben erwähnten Unterschiede zwischen den Resultaten von ARAKI und von RIVLIN.

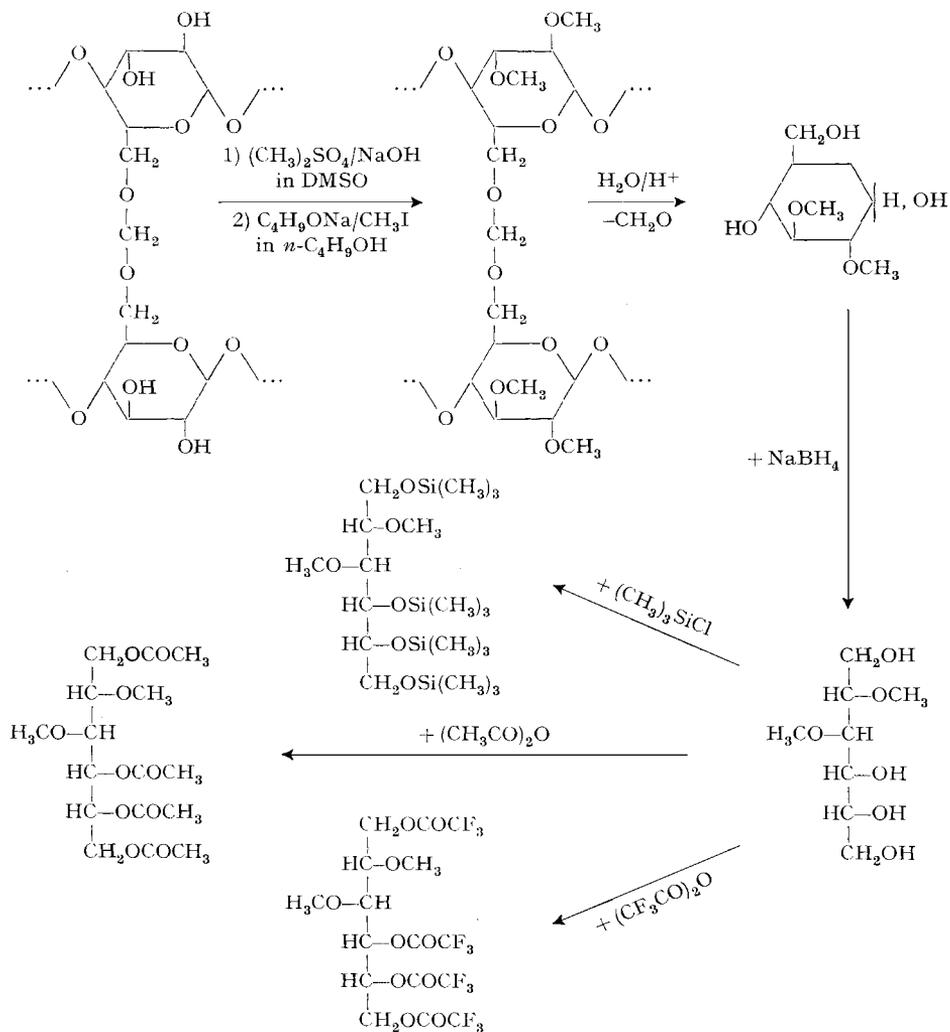
2. Ergebnisse

2.1. *Optimale Bedingungen bei Permethylierung, Hydrolyse und Trennung der Abbauprodukte von Celluloseformalen.* Schlüsse über die vollständige Struktur der Reaktionsprodukte von Makromolekeln, und besonders über die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen in 2-, 3- und 6-Stellung von Anhydroglucoseeinheiten bei Reaktionen mit Formaldehyd, sind nur dann möglich, wenn sämtliche für die Konstitutionsaufklärung benötigten Reaktionsstufen praktisch quantitativ und ohne zusätzliche Umlagerung oder Substitution ablaufen.

Um diesen Bedingungen möglichst weitgehend zu entsprechen, haben wir umfangreiche Vorversuche unternommen, die im wesentlichen an anderer Stelle beschrieben wurden [7]. Wir arbeiteten nach folgendem Schema: Die mit Formaldehyd behandelte Cellulose wird nach der Methylierung sämtlicher nicht durch Formaldehydreaktionen im Ausgangsprodukt blockierten Hydroxylgruppen säurehydrolytisch abgebaut. Das Gemisch der entstehenden Glucosederivate wird anschliessend mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden methylierten Sorbitderivaten reduziert, die nach geeigneter Blockierung der freien Hydroxylgruppen gas-chromatographisch getrennt und gleichzeitig quantitativ bestimmt werden. In nachstehendem Schema ist dieser Vorgang für das Beispiel von 2 Anhydroglucoseeinheiten, die über eine Methylenbrücke in 6,6'-Stellung verbunden sind, dargestellt. Man erhält dabei 2,3-Dimethylglucose bzw. 2,3-Dimethylsorbit.

2.1.1. *Permethylierung der Celluloseformale.* Für die Methylierung erwies sich eine fünfmalige Anwendung von Dimethylsulfat und Natriumhydroxid in Dimethylsulfid (DMSO) als geeignet [8], wenn anschliessend noch in *n*-Butanol und Natriumbutoxid mit Methyljodid zweimal nachmethyliert wurde [5] [9]. Allerdings gehen bei dieser Art der Methylierung von Celluloseformalen mit 3–4% Formaldehydgehalt ca. 20–25% der ursprünglichen Einwaage während der Analyse verloren. Unsere Resultate

Schema: Verlauf des Celluloseformal-Abbaus



tate beziehen sich daher nur auf 75–80% des untersuchten Ausgangsmaterials. Bei kleinerem Formaldehydgehalt ist der Vernetzungsgrad des Celluloseformals so gering, dass auf Grund der Löslichkeit partiell methylierter Zwischenstufen noch grössere Substanzverluste während der Methylierung auftreten. Wir bemühen uns zur Zeit, auch eine Abbaumethode für Celluloseformale mit geringerem Formaldehydgehalt zu entwickeln.

In den Permethyl-celluloseformalen liessen sich im Infrarotspektrum kaum noch Hydroxylgruppen nachweisen. Durch die angewandte Methylierungsmethode wurden ausserdem praktisch keine Methylen- oder Oxymethylen-Funktionen durch Methylgruppen ersetzt.

In Tabelle 1 sind die Permethylierungsresultate von ARAKI [4] und RIVLIN [5] unseren Ergebnissen mit der Dimethylsulfoxid-Methode gegenübergestellt: Man erkennt, dass bei der von ARAKI und von RIVLIN angewandten Kombination einer HAWORTH-PACSU-STEELE- und einer Austausch-Methylierung Formaldehydverluste von 14 bis 73% auftreten, während die Verluste bei Anwendung der Dimethylsulfoxid-Methode sehr gering sind.

Tabelle 1. *Methylierungen von Celluloseformalen nach verschiedenen Methoden*

Herkunft	Applikationsmethode ^{a)}	Zahl der Methylierungen	% Formaldehyd		% Methoxyl		Verlust an CH ₂ O durch Methylierung
			mit OCH ₃	ohne OCH ₃ ^{b)}	gef.	ber. ^{c)}	
ARAKI [4]	Form V	0		6,34			
	HCl	8	3,34	4,20	38,6	39,40	- 34%
	Form V	0		3,39			
RIVLIN [5]	HCl	4	2,39	2,92	40,5	41,20	- 14%
	Form V	0		7,05			
	H ₃ BO ₃	9	1,55	1,88	39,17	43,82	- 73%
PATEL [7]	Form V	0		7,08			
	H ₃ BO ₃	6	4,93	6,07	40,08	36,33	- 14%
	Form V	0		9,15			
PATEL [7]	H ₃ BO ₃	7	5,63	6,71	36,13	35,25	- 27%
	Form V	0		4,43			
	H ₃ BO ₃	5	3,52	4,26	39,07	39,20	- 4%
	Form V	0		4,37			
	HCl	5	4,20	5,05	37,45	38,05	+ 3%
	Form D	0		4,19			
	DMSO/HCl	5	3,26	3,97	39,72	39,62	- 5%
	Form WD	0		4,81			
	HOAc/H ₂ O/HCl	5	4,12	4,96	37,81	38,10	+ 3%
	Form W	0		4,40			
	H ₂ O/HCl	5	3,54	4,31	39,57	39,00	- 2%
	Form W	0		1,78			
H ₂ O/HCl	5	1,34	1,65	41,25	43,15	- 7%	
Form W	0		1,18		43,83		
H ₂ O/HCl	5	0,98	1,19	39,24	43,90	+ 1%	
		7	0,96	1,17	40,29	43,87	- 1%
		9	0,91	1,12	41,52	43,92	- 5%
		12	0,91	1,13	41,74	43,91	- 4%

a) Form V = gasförmige Vernetzung, Form D, WD und W = Vernetzung in wasserfreiem, teilweise bzw. stark wasserhaltigem Zustand; vgl. [7]. Die Angaben HCl usw. bezeichnen Katalysatoren und Lösungsmittel.

b) Für methylierte Proben unter Berücksichtigung der durch die Methylierung erfolgten Gewichtszunahme, vgl. [7].

c) Berechnet unter der Annahme, dass eine Formaldehydmolekel zwei Hydroxylgruppen blockiert (d. h. dass keine Oligooxymethylenbrücken vorliegen) und dass alle übrigen Hydroxylgruppen methyliert sind.

Aus diesen Gründen sind die eingangs erwähnten grossen Differenzen in dem von RIVLIN und von ARAKI angegebenen Reaktivitätsverhältnis $C(2)/C(6)$ verständlich: Die zu energische Methylierung hat zu einer Abspaltung von Formaldehyd geführt. Da das Verhältnis $C(2)/C(3)/C(6)$ nach ARAKI, nicht aber das nach RIVLIN, ähnlich dem von uns unter vergleichbaren Applikationsbedingungen gefundenen Reaktivitätsverhältnis der drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten ist [10], vermuten wir, dass unter RIVLIN's Permethylierungsbedingungen vor allem Formaldehyd, der an Hydroxylgruppen in 6-Stellung gebunden war, durch Methylgruppen ersetzt wurde.

Alle andern in der Literatur beschriebenen Methoden führten nach unserer Erfahrung nicht zu einer vollständigen Methylierung ohne Formaldehydverlust. Dies gilt insbesondere für die HAWORTH'sche Methode [11] in der Modifikation von PACSU & STEELE [12] (Dimethylsulfat in Toluol), für die Methode von KUHN & TRISCHMANN [13] (Methyljodid und Silberoxid oder Bariumoxid in Dimethylformamid) sowie für Austauschmethylierungen mit Natriumbutoxid und Methyljodid in Butanol [9], sofern nicht vorher in Dimethylsulfoxid vormethyliert wurde.

Auf der andern Seite wird, wie erwähnt, durch zu energische Methylierungsbedingungen ein Teil der Methylen- bzw. Oxymethylen-Funktionen durch Methylgruppen ersetzt, was sich in einem Absinken des Formaldehydgehaltes nach der Methylierung äussert. Aus diesem Grund muss man eine Formaldehydbestimmungsmethode zur Verfügung haben, die für Celluloseformale und methylierte Celluloseformale zu absolut richtigen Werten führt. Die dafür entwickelte, mit ^{14}C -Formalen geprüfte Modifikation der SCHIFF'schen Formaldehydbestimmungsmethode wurde an anderer Stelle beschrieben [1].

2.1.2. Hydrolyse und gas-chromatographische Auftrennung. Schwefelsäure hat sich für die Hydrolyse partiell methylierter Cellulosen am besten bewährt, da Entmethylierungs- und Umlagerungs-Reaktionen nur in geringem Umfang auftreten [14]. Unsere Hydrolysenbedingungen basieren auf der Methode von CROON & MANLEY [15].

Obschon methylierte Glucosen nach geeigneter Blockierung der freien Hydroxylgruppen gas-chromatographisch getrennt und analysiert werden können, haben wir es vorgezogen, das Gemisch der Glucosederivate mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden Sorbitverbindungen zu reduzieren, weil so durch Wegfall der α, β -Glucoseanomerie die Zahl der möglichen Produkte auf die Hälfte reduziert wird [5]. Für die gas-chromatographische Trennung von methylierten Sorbiten eignen sich die Trimethylsilyläther, die Acetate oder die Trifluoracetate [16]. Wir verwendeten vor allem die beiden erstgenannten Derivate. Einzelheiten über die Bedingungen und die angewandten stationären Phasen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Mögliche Umlagerungen beim hydrolytischen Abbau, sowie eventuelle Verluste bei der Reduktion, bei der Bildung der blockierten Sorbitderivate sowie bei der gas-chromatographischen Trennung wurden dadurch überprüft, dass künstliche Mischungen bekannten Gehaltes von allen in Frage kommenden Mono-, Di- und Trimethylglucosen zusammen mit 2,3,4,6-Tetramethylglucose diesen Aufarbeitungsstufen unterworfen wurden. Es zeigte sich, dass bei den Trifluoracetylderivaten wohl eine Trennung (mit Ausnahme des schwer eluierbaren 2,3,4,6-Tetramethyl-1,5-bis-trifluoracetyl-sorbit), nicht aber eine stets reproduzierbare quantitative Bestimmung möglich war. Bei den Trimethylsilyläthern liessen sich diejenigen des 2- und des 3-Monomethylsorbit nicht sauber trennen. Ausserdem unterschieden sich die chromatographischen Resultate mit Kolonnen, die während mehreren Monaten benützt worden waren, etwas von denjenigen der gleichen Gemische auf frischen Kolonnen. Deshalb

wurden die Kolonnen laufend mit Testgemischen geeicht. Mit auf diese Art ermittelten Faktoren wurden die Resultate korrigiert, die bei der Auftrennung der Hydrolysate von methylierten Celluloseformalen erhalten wurden. Beim Trimethylsilylderivat von 3,6-Dimethylsorbit betragen diese Korrekturfaktoren 1,07 bis 1,14, d. h. man weist stets etwa 10% weniger der betreffenden Verbindung nach, als auf Grund der Einwaage von 3,6-Dimethylglucose im Testgemisch zu erwarten wäre. Bei allen andern Abbauprodukten betragen die Korrekturfaktoren nur 0,96 bis 1,09.

Typische Resultate für einige Testgemische sind in den Tabellen 2–6 zusammengestellt.

Die Mischungen aus Sorbitderivaten sind mit G, reduzierte Glucosederivat-Mischungen mit und ohne vorgängige (blinde) Säurehydrolysenbehandlung mit HR bzw. R bezeichnet (vgl. exper. Teil 3.10.).

Die Tabellen 2–6 enthalten in der zweiten Spalte die auf Grund der Mischung berechnete Zusammensetzung. Da 2,3,4,6-Tetramethylsorbit nur in kleinen Mengen anwesend ist und als Trifluoracetat schwer erfasst werden kann, wurde diese Zone bei der Berechnung der Zusammensetzung der Trifluoracetate nicht berücksichtigt. Die letzte Spalte der Tabellen 3 und 4 entspricht der auf Grund der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches berechneten Verteilung, wenn 2,3,4,6-Tetramethylsorbit nicht einbezogen wird. Alle Resultate sind in Molprozenten (nicht Gewichtsprozenten) ausgedrückt.

Tabelle 2. *Chromatographie der Mischung 1 HR*

Methylsorbit	Berechnet	TMS ^{a)}	Acetat	TFA ^{a)}
2,3,6-Tri	60,4	61,7	61,6	58,0
3,6-Di	11,4	9,8	10,0	11,2
2,6-Di	13,7	14,0	14,0	15,2
2,3-Di	9,0	8,9	9,0	9,4
6-Mono	5,4	5,4	5,2	6,2
2-Mono	–	} 0,2	0,2	–
3-Mono	–		–	–

a) TMS = Trimethylsilyläther; TFA = Trifluoracetylester

Tabelle 3. *Chromatographie der Mischung 2 G*

Methylsorbit	Berechnet	TMS ^{a)}	Acetat	TFA ^{a)}	Ber. ohne Tetra
2,3,4,6-Tetra	6,0	5,3	5,9	–	–
2,3,6-Tri	44,0	46,1	45,6	46,5	46,8
3,6-Di	10,1	9,7	9,5	10,6	10,7
2,6-Di	10,5	10,1	10,2	11,6	11,2
2,3-Di	14,0	14,2	14,5	15,7	14,9
6-Mono	5,6	4,9	5,0	6,3	5,9
2-Mono	3,0	} 6,0	3,3	3,3	3,2
3-Mono	2,7		2,4	2,6	2,9
Sorbit	4,1	3,7	3,5	3,4	4,4

a) TMS = Trimethylsilyläther; TFA = Trifluoracetylester

Tabelle 4. *Chromatographie der Mischungen 2 HR und 2 R*

Methylsorbit	Berechnet	TMS ^{a)}		Acetat		TFA ^{a)}		Ber. ohne Tetra
		HR	R	HR	R	HR	R	
2,3,4,6-Tetra	6,0	5,6	4,4	6,1	4,8	–	–	–
2,3,6-Tri	44,7	45,9	43,9	45,8	44,0	46,8	46,2	47,6
3,6-Di	9,9	9,0	9,8	9,0	9,7	10,3	10,6	10,5
2,6-Di	10,6	11,0	10,6	11,2	10,3	12,1	11,5	11,2
2,3-Di	13,1	13,0	12,6	12,5	13,3	14,1	14,3	13,8
6-Mono	6,1	6,2	7,5	6,1	6,9	7,3	7,8	6,5
2-Mono	3,0	} 5,8 }	} 6,7 }	3,1	3,5	3,4	3,4	3,2
3-Mono	2,6			2,4	2,9	2,5	2,5	2,8
Sorbit	4,0			3,5	4,5	3,8	4,6	3,5

a) TMS = Trimethylsilyläther; TFA = Trifluoracetylester

Tabelle 5. *Chromatographie der Mischungen 3 HR und 3 R*

Methylsorbit	Berechnet	TMS ^{a)}		Acetat		TFA ^{a)}	
		HR	R	HR	R	HR	R
2,3,6-Tri	70,7	71,2	73,1	71,0	72,1	68,9	71,5
3,6-Di	4,5	3,9	3,6	4,2	4,1	4,2	4,0
2,6-Di	7,1	6,9	6,7	7,1	6,9	7,5	7,0
2,3-Di	11,4	11,5	10,5	11,3	10,6	11,9	11,0
6-Mono	6,3	6,2	6,1	6,1	6,3	7,2	6,5
2-Mono	–	} 0,3 }	–	0,26	–	0,2	–
3-Mono	–		–	0,06	–	0,1	–

a) TMS = Trimethylsilyläther; TFA = Trifluoracetylester

Tabelle 6. *Chromatographie der Mischungen 4 HR und 4 R*

Methylsorbit	Berechnet	Acetat		TMS ^{a)}	
		HR	R	HR	R
2,3,4,6-Tetra	0,75	0,93	0,7	0,58	0,8
2,3,6-Tri	82,50	83,47	84,2	82,78	84,2
3,6-Di	3,12	2,95	2,9	2,74	2,6
2,6-Di	1,04	0,95	0,9	0,98	0,9
2,3-Di	7,31	6,69	6,3	7,61	7,1
6-Mono	3,35	3,14	3,3	3,37	2,8
2-Mono	0,74	0,75	0,7	} 1,20 }	} 1,1
3-Mono	0,39	0,48	0,3		
Sorbit	0,80	0,64	0,7	0,74	0,5

a) TMS = Trimethylsilyläther

Die Tabellen lassen erkennen, dass die gas-chromatographisch ermittelte Zusammensetzung dem ursprünglichen Gemisch nicht immer innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze entspricht. Für die Auswertung der Resultate der permethylierten Celluloseformale wurden deshalb, wie erwähnt, Korrekturfaktoren eingesetzt.

Die Mischungen 1 und 3 zeigen ausserdem, dass bei der Hydrolyse in kleinem Ausmass eine Demethylierung auftritt, da am Schluss Spuren von 2- und 3-Monomethylsorbit gefunden wurden, obschon die entsprechenden Monomethylglucosen im Gemisch gar nicht vorhanden waren. Ein Hydrolyseversuch mit 2,3,6-Trimethylglucose zeigte jedoch, dass diese Monomethylderivate nicht aus Tri-, sondern aus Dimethylglucosen entstanden sein mussten.

Qualitative Trennversuche mit den Glucosederivaten wurden auch mit Hilfe der Papierchromatographie und -elektrophorese gemacht, um unsere gas-chromatographischen Resultate zu bestätigen. Im Gegensatz zu WAGNER & PACSU [3] und RIVLIN [5] konnten wir dabei auch 2,3-Dimethylglucose, bzw. 2-Monomethyl- und 2,6-Dimethylglucose nachweisen.

Der mikroanalytisch bestimmte Methoxygruppengehalt eignet sich nach unserer Erfahrung nur zur halbquantitativen Verfolgung des Methylierungsgrades: Der Vergleich mit dem theoretischen Methoxygruppengehalt ist nicht zulässig, weil dieser theoretische Gehalt unter der Annahme berechnet wurde, dass Formaldehyd nur monomere, aber keine Polyoxymethylen-Vernetzungsbrücken bildet [10]. Ausserdem haben wir die Erfahrung gemacht, dass die ZEISEL'sche Methoxygruppenbestimmung bei methylierten Celluloseformalen nicht immer befriedigende Resultate ergibt.

In der Tabelle 7 sind die analytischen Resultate für ein Celluloseformal nach 5 Methylierungen in Dimethylsulfoxid und anschliessenden Austauschmethylierungen zusammengestellt. Dabei diente als Ausgangsprodukt Baumwolle, die nach dem Form-D-Verfahren [10] [17] mit Formaldehyd vernetzt worden war.

Tabelle 7. *Analytische Resultate von Form-D-Celluloseformal nach verschiedenen Methylierungsstufen*

	Methylierungen			
	5 × DMSO	5 × DMSO 1 × Austausch	5 × DMSO 2 × Austausch	5 × DMSO 4 × Austausch
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,2	0,6	0,8	1,2
2,3,6-Tetramethylsorbit	75,4	78,7	79,7	80,1
3,6-Dimethylsorbit	3,8	3,4	3,2	3,1
2,6-Dimethylsorbit	5,4	2,0	1,4	1,2
2,3-Dimethylsorbit	9,5	9,7	10,0	10,0
6-Monomethylsorbit	1,9	1,9	1,9	1,6
2-Monomethylsorbit	1,4	1,0	0,9	0,7
3-Monomethylsorbit	1,6	1,7	1,4	1,3
Sorbit	0,8	1,0	0,7	0,8
Intensitätsverhältnis IR.-Banden 3470/2900 cm ⁻¹	0,19	0,10	0,04	0,05
% CH ₂ O gef.	3,38	3,40	3,51	3,40
% CH ₂ O ber.	2,30	2,03	1,86	1,77
% CH ₂ O (gef.)/(ber.)	1,5	1,7	1,9	1,9
% OCH ₃ gef.	39,75	41,57	39,51	42,27

Man erkennt an den Anteilen der verschiedenen Sorbitderivate, dass vor allem die Hydroxylgruppen in 3-Stellung nach den Methylierungen in Dimethylsulfoxid noch nicht vollständig umgesetzt worden sind: Bei den anschliessenden Austauschmethylierungen nimmt der Anteil von 2,3,6-Trimethylsorbit zu, während besonders der Ge-

halt an 2,6-Dimethylsorbit abnimmt. Parallel dazu nimmt das Intensitätsverhältnis der OH-Bande bei 3470 cm^{-1} ($2,9\ \mu$) zur CH-Bande bei 2900 cm^{-1} ($3,45\ \mu$) im Infrarotspektrum (aufgenommen in KBr) ab. Am Schluss ist die OH-Bande nur noch als schwache Schulter vorhanden (vgl. exper. Teil). Die Zunahme des Anteils an 2,3,4,6-Tetramethylsorbit ist darauf zurückzuführen, dass im System Na-*n*-butoxid/*n*-Butanol der Polymerisationsgrad von Cellulose abnimmt [18], wodurch die Zahl von freien Hydroxylgruppen in 4-Stellung grösser wird. Da keine Anzeichen dafür vorhanden sind, dass dieser Abbau bevorzugt direkt neben den durch Formaldehyd substituierten Anhydroglucoseeinheiten erfolgt (was zur Bildung von 3,4,6-, 2,4,6- und 2,3,4-Trimethylglucose führen würde), so stört die Abnahme des Polymerisationsgrades unsere Schlüsse nicht.

Die Schwierigkeiten der Permethylierung von Cellulose werden auch durch die Resultate verdeutlicht, die mit unserer Methode bei reiner (unvernetzter) Baumwollcellulose erhalten wurden: In Tabelle 8 sind die Analysenresultate nach 3 Behandlungen in Dimethylsulfoxid sowie die Wirkung von 2 bzw. 4 anschliessenden Austauschmethylierungen zusammengefasst. Auch hier wird die 3-Stellung am wenigsten leicht methyliert.

Tabelle 8. *Abbauprodukte von Methylcellulose aus reiner Cellulose nach verschiedenen Methylierungsstufen*

	Methylierungen		
	3 × DMSO	3 × DMSO 2 × Austausch	3 × DMSO 4 × Austausch
2,3,4,6-Tetramethylsorbit	0,4	0,7	0,7
2,3,6-Trimethylsorbit	93,0	95,6	97,9
3,6-Dimethylsorbit	1,0	0,7	0,2
2,6-Dimethylsorbit	4,2	1,7	0,3
2,3-Dimethylsorbit	0,8	0,9	0,5
6-Monomethylsorbit	0,4	0,2	0,2
2-Monomethylsorbit	0,2	0,1	0,0
3-Monomethylsorbit	0,0	0,0	0,0
Sorbit	0,05	0,1	0,2

Aus den Anteilen der gefundenen Sorbitderivate lässt sich der Formaldehydgehalt des permethylierten Celluloseformals berechnen, sofern angenommen wird, dass Formaldehyd ausschliesslich monomere Vernetzungen zwischen zwei Hydroxylgruppen von Cellulose bildet (% CH_2O ber. in Tab. 7). Es ergeben sich auf diese Weise Werte für den Formaldehydgehalt, die wesentlich kleiner sind als die analytisch gefundenen Werte. Das Verhältnis des experimentellen zum berechneten Formaldehydgehalt entspricht der durchschnittlichen Länge einer Vernetzungsbrücke zwischen zwei Hydroxylgruppen der Cellulose. In Übereinstimmung mit den Schlüssen von GUTHRIE [19] und RIVLIN [5] ergibt sich eindeutig, dass die durchschnittliche Länge grösser ist als 1, dass also Oligooxymethylengruppen auftreten.

Über das Reaktivitätsverhältnis der Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheit haben wir bereits berichtet [10]. Diese Frage ist vor allem im Zusammenhang mit anderen textilchemischen Untersuchungen sowie bei der Anwendung von Formaldehyd

nach verschiedenen Applikationsmethoden von Interesse. Beispielsweise beträgt für die Probe, welche der Tabelle 7 zugrunde liegt (Form D), dieses Verhältnis C(2)/C(3)/C(6) 1,45:1,00:2,64. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass nach unserer Meinung das genannte Reaktivitätsverhältnis aus den Abbauprodukten *nicht* genau berechnet werden kann, da Formaldehyd eine bifunktionelle Verbindung ist und deshalb das Reaktivitätsverhältnis bei der Bildung des Halbacetals (Methylolverbindung) und des Acetals (aus einem Halbacetal und einer freien Cellulosehydroxylgruppe) nicht unbedingt gleich sein muss. Unsere Abbaumethode hat sich nach unseren bisherigen Erfahrungen auch bei Baumwollproben, bei denen Formaldehyd nach andern Methoden appliziert wurde, bewährt, sofern der Formaldehydgehalt der Cellulose mindestens 3% betrug. Merkwürdigerweise zeigte sich jedoch bei Celluloseformalen mit nur 1–2% Formaldehyd, dass neben den zu erwartenden 9 Sorbitderivaten der Tabelle 7 noch weitere gas-chromatographische Zonen auftraten, die wir bis heute noch nicht identifizieren konnten.

Das Landwirtschaftsdepartement der Regierung der USA ermöglichte uns in verdankenswerter Weise diese Untersuchung [PL 480-Projekt Nr. UR-E27-(20)-2]. Ausserdem danken wir Herrn Dr. H. K. ROUETTE für seine Mitarbeit bei der Abfassung des Manuskriptes.

3. Experimenteller Teil

3.1. *Verwendete Celluloseformale*. Die Baumwollgewebe und die Methoden zur Vernetzung der Cellulose sind an anderer Stelle beschrieben [7] [9].

3.2. *Methylierungen in Dimethylsulfoxid*. 5 g vernetzte Baumwolle wurden 16 bis 20 Std. bei Zimmertemperatur in einer CO₂- und O₂-freien Stickstoffatmosphäre mit 250 ml 40-proz. wässriger NaOH-Lösung behandelt und anschliessend abfiltriert. Das feuchte Material, welches das Dreifache seines Trockengewichtes an Lauge enthielt, wurde in einem 200 ml Dimethylsulfoxid enthaltenden 3-l-Sulfierkolben unter Stickstoff und Rühren mit 100 g Natriumhydroxid (Pillen) vermischt. Nach 3–5 Std. wurden während 8–10 Std. 220 ml gekühltes (0–7°C) Dimethylsulfat tropfenweise zugegeben. Gleichzeitig wurden portionenweise in Intervallen von 20–30 Min. 200 ml Dimethylsulfoxid und 225 g Natriumhydroxid (Pillen) hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung wurde stets unter 35° gehalten. Während man das Reaktionsgemisch nach Zugabe der Reagenzien noch 16–20 Std. ohne Rühren stehen liess, entstand eine feste Masse, die anschliessend 45 Min. auf einem siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Bei dieser Behandlung verflüssigte sich zunächst die feste Masse, wurde aber nach Zersetzung des Dimethylsulfatüberschusses erneut fest. Dabei siedete der gebildete Methylalkohol unter Rückfluss. Das Gemisch wurde daraufhin mit 12–15 l kaltem, destilliertem Wasser so verdünnt, dass die Temperatur nie über 40° stieg. Nach Stehenlassen der Mischung während 12–16 Std. bei Zimmertemperatur wurde durch eine Glassinternutsche (Durchmesser 10 cm, Nr. 3 G) filtriert. Die Filtration dauerte je nach Partikelgrösse 4–20 Std. Falls die Filtration sehr langsam verlief, wurde destilliertes, siedendes Wasser auf die Nutsche gegossen. Der feste Presskuchen wurde ohne Trocknung direkt für die nächste Methylierung verwendet. Nach 5 Methylierungen wurde der Presskuchen mit 50–60° warmem destilliertem Wasser phenolphthaleinneutral gewaschen und drei Tage über P₂O₅ in einem Vakuumexsikkator getrocknet. Schliesslich wurde das Material in einer Reibschale zerrieben und bei 45–50° 16 Std. im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute betrug nach 5 Methylierungen ca. 80% der Theorie. Bei viermaliger Methylierung von reiner Cellulose wurden mit dieser Methode nacheinander folgende Methoxylgruppengehalte erreicht: 1. 32,35%; 2. 42,42%; 3. 43,89%; 4. 44,61% (Theorie für Permethylcellulose 45,60%).

3.3. *Austauschmethylierung* [7] [20]. In der gleichen Apparatur, die man zur Dimethylsulfoxid-Methode benutzen kann, wurden zu 100 ml *n*-Butanol langsam 10,5 g (0,457 Mol) Natrium in kleinen Stücken gegeben. Das Gemisch kochte man sodann unter Rühren und Einleitung von Stickstoff 4 Std. unter Rückfluss. Der Kuchen, welcher sich bei dieser Behandlung am Boden des Kolbens bildete, wurde mit einem Glasstab gebrochen und in Suspension gebracht. Nach Zugabe von

weiteren 25 ml *n*-Butanol wurden 2 g vormethyliertes Celluloseformal in 13 ml *n*-Butanol eingetragen. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre liess man das Gemisch während 6 Std. unter Rückfluss kochen und kühlte es auf 30–35° ab. Erst dann erfolgte die Zugabe von 350 ml (5,62 Mol) frisch destilliertem, auf 5° abgekühltem Methyljodid. Nach 15 Min. Rühren wurde das Gemisch durch eine Glassinternutsche filtriert, der Rückstand sechsmal mit 200 ml siedendem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid bei 45–50°/0,05 Torr getrocknet. Die ganze Behandlungsweise musste einmal wiederholt werden.

3.4. *Infrarotspektren*. 10 mg getrocknetes methyliertes Celluloseformal und 300 mg KBr wurden miteinander gemischt und zu einer Pille geformt, die als Aufnahmesubstrat diente. Die Spektren wurden auf einem BECKMAN-IR-5-Gerät aufgenommen. Als Mass für die Konzentration der freien Hydroxylgruppen diente nicht die OH-Bande bei 2,9 μ , sondern das Verhältnis zwischen dieser OH- und der CH-Bande bei 3,45 μ ; ausserdem wurde bei der OH-Bande noch der Anteil abgezogen, der auch bei reinen KBr-Pillen wegen deren Feuchtigkeitsgehalt vorhanden ist.

3.5. *Hydrolytischer Abbau der methylierten Celluloseformale* [14] [15]. In einem 100-ml-Rundkolben wurde 0,4 g Methylcelluloseformal mit 6 ml 72-proz. Schwefelsäure versetzt und unter Stickstoff 24 Std. stengelassen. Zu diesem Gemisch fügte man 12 g Eis und liess weitere 24 Std. unter Stickstoff stehen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wurde das Gemisch in einem 500-ml-Rundkolben unter Stickstoff 24 Std. auf einem Ölbad unter Rückfluss gekocht. Dabei ist darauf zu achten, dass nur der untere Teil des Kolbens in das Ölbad taucht. Wenn der obere Teil des Kolbens überhitzt wird, werden Methylglucosen zerstört. Heizkalotten eignen sich deshalb nicht. Zum Hydrolysegemisch wurden dann unter energischem Rühren (Magnetrührer) 200 ml einer Suspension von 22 g Bariumhydroxid in Wasser getropft. Die vollständige Neutralisierung erfolgte durch Zugabe von etwas Bariumcarbonat. Der abfiltrierte Rückstand wurde zweimal mit je 100 ml Wasser und je einmal mit 150 ml 50-proz. Äthanol und 100 ml reinem Äthanol ausgekocht. Filtrat und Washwasser wurden im Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand wurde dreimal mit je 200 ml kochendem Äthanol extrahiert. Die resultierende äthanolische Lösung wurde erneut im Rotationsverdampfer eingedampft, um die Methylglucosegemische als Rückstand zu erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 0,4 g.

3.6. *Reduktion der Methylglucose-Gemische*. RIVLIN [5] hatte gezeigt, dass die bei einer Reduktion von Methylglucosen mit NaBH₄ entstandenen Boratkomplexe durch einfaches Abdampfen in methanolischer Lösung gespalten und die Borsäure als Methyl ester entfernt werden kann. Deshalb wurden Ansätze von ca. 0,4 g der durch Hydrolyse erhaltenen Methylglucosegemische in 20 ml Wasser gelöst, mit 0,15 g Natriumborhydrid in 10 ml Wasser versetzt und über Nacht stengelassen. Nachdem Amberlite IR 120 [H⁺] zur Entfernung der Natrium-Ionen zugegeben worden war, liess man stehen, bis der pH-Wert der Lösung 6–7 betrug (ca. 2 Std.). Das Ionenaustauscherharz wurde abfiltriert und fünfmal mit je 50 ml Methanol ausgewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden gemeinsam im Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand wurde fünfmal mit je 50 ml Methanol versetzt und jedesmal erneut abgedampft. Die Reduktion der Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylglucosen, die als Modellverbindung dienten (vgl. unten), zeigte, dass die Reduktion vollständig war (Papierchromatographie mit wassergesättigtem *n*-Butanol). Mit Ausnahme des 2-Methylsorbitis (Smp. 111–113°) ergaben alle Methylsorbite farblose Sirupe. Diese, sowie die beim Abbau der Celluloseformale erhaltenen Gemische, liessen sich direkt in die Derivate für die Gas-Chromatographie überführen.

3.7. *Darstellung der methylierten O-Acetylsorbite* [21]. In einem Pillenglas wurden 25 mg der Modellsbstanz, bzw. der Abbaugemische, mit 0,2 ml Pyridin und 0,2 ml Acetanhydrid versetzt, 2 Std. auf einer Heizplatte gekocht und direkt zur gas-chromatographischen Analyse verwendet.

3.8. *Darstellung der methylierten O-Trifluoracetyl-sorbite* [22]. Ungefähr 5 mg des methylierten Sorbitgemisches wurden in einer Mischung von 0,1 ml Acetonitril und 0,1 ml Trifluoressigsäureanhydrid, das etwa 10% Natriumtrifluoracetat enthielt, gelöst. Die Lösung wurde 5 Min. auf 50–60° erhitzt und dann direkt zur Gas-Chromatographie verwendet.

3.9. *Darstellung der methylierten Sorbit-Trimethylsilyläther* [23]. 10–15 mg des methylierten Sorbitgemisches wurden in 0,5 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 0,2 ml Hexamethyldisilazan und 0,1 ml Trimethylchlorsilan schüttelte man und liess während ca. 5 Min. stehen, wobei ein weisser Niederschlag entstand. Ungefähr 5 μ l dieser Lösung wurden gas-chromatographiert.

3.10. *Gas-chromatographische Trennungen.* Sämtliche Trennungen wurden auf einem Aerograph-1520-Gerät in 3–5 m langen Kupferkolonnen (innerer Durchmesser ca. 2 mm) ausgeführt. Als Träger diente sauer gewaschenes Chromosorb G. Auf Grund eingehender Untersuchungen mit künstlichen Mischungen von methylierten Sorbitderivaten, die in die 3 genannten Verbindungstypen übergeführt wurden, ergab sich, dass folgende stationäre Phasen und Chromatographierbedingungen zu den besten Resultaten führten:

Methylierte O-Acetylsorbit: 3% Äthylenglykolsuccinat LAC 4-R-866; Säulentemperatur 220°, Detektor 260°, Einspritzblock 285°; Gasgeschwindigkeit 25 ml He/Min.

Methylierte O-Trifluoracetylsorbit: 3% SE 52 (Phenylmethylsilicon-Gummi); Säulentemperatur 125°, Detektor 160°, Einspritzblock 170°; Gasgeschwindigkeit 20 ml He/Min.

Methylierte Sorbit-Trimethylsilyläther: Mit diesen Derivaten konnten 2,6- und 3,6-Dimethylsorbit nur teilweise, 2- und 3-Monomethylsorbit gar nicht getrennt werden. Es wurde entweder eine 5-m-Kolonne mit 3% SE bei 195° und einer Gasgeschwindigkeit von 15 ml He/Min. (Kolonne I) oder eine 4-m-Kolonne mit 2% SE 52 bei 175° und einer Gasgeschwindigkeit von 20 ml/Min. (Kolonne II) verwendet.

Die Retentionszeiten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. *Retentionszeiten (Min.) von methylierten Sorbitderivaten*

	Acetat	TFA ^{a)}	TMS ^{a)}	
			Kolonne I	Kolonne II
2, 3, 4, 6-Tetramethylsorbit	5,5	36,5	14,3	7,8
2, 3, 6-Trimethylsorbit	10,7	24,5	17,6	10,1
3, 6-Dimethylsorbit	15,1	14,0	21,2	11,9
2, 6-Dimethylsorbit	14,1	15,0	21,8	12,3
2, 3-Dimethylsorbit	18,3	19,5	24,2	13,7
6-Monomethylsorbit	20,0	8,2	27,2	15,4
2-Monomethylsorbit	26,6	10,9	30,0	17,1
3-Monomethylsorbit	28,7	11,8	30,0	17,0
Sorbit	38,0	6,1	39,0	22,4

a) TFA = Trifluoracetate; TMS = Trimethylsilyläther

Die *gas-chromatographischen Resultate* wurden auf einem W & W-high-speed-401-Schreiber mit Integrator registriert. Bei den Trifluoracetaten zeigte es sich im Gegensatz zu den andern Derivaten, dass trotz guter Trennung eine deutliche Schwanzbildung der Zonensignale nicht vermieden werden konnte. Die Resultate mit den Trifluoracetaten sind deshalb weniger genau.

Die Kolonnen wurden mit künstlichen Mischungen sämtlicher zu erwartender Sorbitderivate geeicht. Dazu wurden folgende vier Mischungen aus den methylierten Zuckern hergestellt:

Mischung 1 HR: Die Mischung der Methylglucosen wurde dem Hydrolysenverfahren unterworfen und anschliessend wie oben zu den Sorbitderivaten reduziert.

Mischung 2: Die Mischung der verwendeten Methylglucosen wurde in Wasser gelöst, halbiert und jeder Teil eingedampft. Die eine Hälfte wurde dem Hydrolysen- und Reduktionsverfahren unterworfen (*Mischung 2 HR*), während die andere nur reduziert wurde (*Mischung 2 R*). Eine ähnliche Mischung wurde durch Mischen der entsprechenden methylierten Sorbitderivate (*Mischung 2 G*) hergestellt.

Mischung 3: 1 Teil einer trockenen Mischung methylierter Glucosen wurde reduziert (*Mischung 3 R*); der zweite Teil wurde dem Hydrolyseverfahren unterworfen und reduziert (*Mischung 3 HR*).

Mischung 4: Analog Mischung 2 hergestellt, jedoch mit einem anderen Verhältnis der verwendeten Methylglucosen. Die Ausbeute nach Hydrolyse und Reduktion (*Mischung 4 HR*) betrug 96%.

Die Abbauprodukte aus den permethylierten Celluloseformalen wurden in gleicher Weise in Derivate übergeführt und gas-chromatographisch analysiert. Nachdem anfänglich von allen Abbaugemischen Acetate, Trifluoracetate und Trimethylsilyläther hergestellt wurden, konzentrierten wir uns später auf die Darstellung der Acetate.

3.11. *Darstellung der Modellsubstanzen.* – 2-Methyl-D-glucose: Nach HODGE & RIST [24]. Bei der Hydrolyse von N-(2-Methyl-3,4,6-triacetyl-D-glucosyl)-piperidin zeigte es sich, dass eine Reaktionszeit von 45 Min. bei 0° nach HODGE & RIST nicht genügte, vielmehr muss man 6 Std. bei 0° und anschliessend 30 Min. bei 18° Ammoniak einleiten, um zu einer Ausbeute von 37,5% zu gelangen. Die Spaltung dieses Piperidinderivates zu 2-Methylglucose erfolgte nach KLEMER [25].

3-Methyl-D-glucose: Nach GLEN, MYERS & GRANT [26].

6-Methyl-D-glucose: Nach FREUDENBERG & HÜLL [27].

2,6-Dimethyl-D-glucose: Aus α -Methylglucosid über 2,6-Dibenzoyl- α -methylglucosid [28] nach REEVES [29], in 5 Stufen. Da verschiedene Zwischenstufen nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten, wurde das als zweitletzte Stufe gewonnene 2,6-Dimethyl- α -methylglucosid nach LEMIEUX *et al.* [30] auf Celite chromatographiert. Das Endprodukt wurde aus einer wässrigen Lösung nach einer Aktivkohlenbehandlung eingedampft; auf diese Weise wurde ein Sirup erhalten: $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,1$ in Wasser) (Literatur: $[\alpha]_D = +59,8^\circ - 63,3^\circ$ [27]).

2,3-Dimethyl-D-glucose: Aus α -Methylglucosid über 4,6-Benzyliden- α -methylglucosid [31] nach BOISSONAS [32] und IRVINE & SCOTT [33].

3,6-Dimethyl-D-glucose: Nach FRIED & WALZ [34] und BELL [35]. Zur Neutralisation des Hydrolysen gemisches von 1,2-Isopropyliden-3,6-dimethyl-glucose verwendet man im Gegensatz zu BELL nicht Silbercarbonat, sondern Bariumcarbonat. Der Eindampf-Rückstand wurde mit siedendem Aceton extrahiert. Der Rückstand aus der Acetonlösung löst sich in Wasser und wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, um das Ausgangsprodukt zu entfernen, und mit Aktivkohle gereinigt. Das durch Eindampfen gewonnene Rohprodukt wurde zweimal mit frisch destilliertem Äthylacetat extrahiert. Aus diesem Lösungsmittel konnte 3,6-Dimethylglucose als weisser, etwas schmieriger Festkörper erhalten werden. Seine wässrige Lösung wurde nochmals mit Aktivkohle gereinigt und eingedampft. Der wachsartige Rückstand kristallisierte innerhalb von zwei Monaten. Smp. 103–114°, $[\alpha]_D^{20} = +61,0^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,8$ in Wasser); (nach BELL) [35]: Smp. 114–115°, $[\alpha]_D = +61,6^\circ$. Durch Papier- und Dünnschichtchromatographie konnten in der 3,6-Dimethylglucose noch Spuren (ca. 0,5%) einer Verunreinigung nachgewiesen werden.

2,3,6-Trimethyl-D-glucose: Durch Methylierung von Triacetylcellulose nach HAWORTH [36]. Da die Papierchromatographie erkennen liess, dass das Rohprodukt noch Dimethyl- und Spuren von Tetra- und Monomethylglucosen enthielt, wurde es auf einer 90 cm hohen Celitekolonne mit wassergesättigtem *n*-Butanol getrennt. Nach den ersten 800 ml Eluat enthielten die nächsten 400 ml Tetramethylglucose sowie dunkel gefärbte Verunreinigungen. Anschliessend wurde in den Fraktionen zwischen 1300 und 1800 ml die Trimethylglucose eluiert. Dimethylglucosen erschienen zwischen 2000 und 2900 ml Eluat. Die eingedampfte Trimethylglucose-Fraktion (dunkelgrünes Öl) wurde in Wasser gelöst, mit Aktivkohle entfärbt und eingedampft; der farblose Sirup erstarrte beim Trocknen im Vakuum zu einem weissen Festkörper. 7 g dieses Produktes wurden in 200 ml Äther gelöst, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und auf 50 ml eingedampft. Es kristallisierten 4 g Trimethylglucose aus. Smp. 101–106°; $[\alpha]_D^{20} = +68,8^\circ \pm 3^\circ$ (nach 3 Std., $c = 1,9$ in Wasser) (nach HAWORTH: Smp. 119°; $[\alpha]_D^{20} = +70^\circ$). Die papierchromatographische Prüfung zeigte, dass das Produkt noch wenig (ca. 2%) 2,3-Dimethylglucose enthielt.

3.12. *Chromatographische Reinheitsprüfung der Modellsubstanzen.* Sämtliche Produkte wurden, soweit dies nicht bereits angegeben ist, papier- und dünnschichtchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Für die Papierchromatographie diente im allgemeinen WHATMAN-Papier Nr. 1 mit wassergesättigtem *n*-Butanol als Laufmittel. Entwickelt wurde mit Anilinhydrogenphthalat [37], Perjodat-Benzidin [38] und anderen Entwicklungsmitteln für Zucker. Für die Dünnschichtchromatographie auf Silicagel G bewährte sich als Eluiermittel die obere Schicht einer Mischung von Benzol (200), Äthanol (25), Wasser (15) und wässrigem Ammoniak (1). Dies ist eine Modifikation eines Eluiermittels, das durch HAY *et al.* [39] empfohlen wurde. Die Entwicklung erfolgte durch Besprühen mit verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen auf 110° für ca. 15 Min.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 17. Mitteilung: S. RAMANATHAN, JOSEPH RIVLIN, O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Textile Res. J.* **38**, im Druck (1968).
- [2] TH. ABEND, O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 1391 (1966).
- [3] R. E. WAGNER & E. PACSU, *Textile Res. J.* **22**, 12 (1952).
- [4] M. ARAKI, *Wood Research (Kyoto)* **33**, 1, 8 (1964).
- [5] JONATHAN B. RIVLIN, *Diss. Univ. Princeton*, 1964.
- [6] S. FARNER, B. PORESKEY, V. S. SHEVADE & B. F. SMITH, Vortrag ACS-Meeting, Chicago, 13. Sept. 1967.
- [7] S. PATEL, *Diss. ETH*, Zürich 1967.
- [8] H. C. SRIVASTVA, P. P. SINGLE, S. N. HARSHE & K. VIRK, *Tetrahedron Letters* **10**, 493 (1964).
- [9] J. E. HODGE, S. A. KARJALA & G. E. HILBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3312 (1951); P. C. SCHERER, JR., *ibid.* **53**, 4009 (1931); P. C. SCHERER, JR. & R. E. HUSSEY, *ibid.* **53**, 2344 (1931); R. F. SCHWENKER, JR., T. KINOSHITA, K. BEURLING & E. PACSU, *J. Polymer Sci.* **51**, 185 (1961).
- [10] S. PATEL, JOSEPH RIVLIN, T. SAMUELSON, O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Textile Res. J.* **38**, im Druck (1968).
- [11] W. N. HAWORTH, *J. chem. Soc.* **107**, 8 (1915).
- [12] E. PACSU & R. STEELE, *Textile Res. J.* **35**, 554 (1965).
- [13] R. KUHN & H. TRISCHMANN, *Chem. Ber.* **96**, 284 (1963).
- [14] I. CROON, G. HERRSTRÖM, G. KULL & B. LINDBERG, *Acta chem. scand.* **14**, 1338 (1960).
- [15] I. CROON & R. ST. J. MANLEY, in *Methods of Carbohydrate Chemistry* (Herausgeber R. L. WHISTLER), New York 1965, Band III, S. 281.
- [16] C. T. BISHOP, *Adv. Carbohydrate Chemistry* **19**, 95 (1964).
- [17] W. A. REEVES, R. M. PERKIN & L. H. CHANCE, *Textile Res. J.* **30**, 179 (1960).
- [18] L. REBENFELD, Vortrag ACS-Meeting, Chicago, 14. Sept. 1967.
- [19] J. D. GUTHRIE, *Textile Res. J.* **33**, 955 (1963).
- [20] E. SCHALCH, Diplomarbeit ETH, Zürich 1967.
- [21] C. T. BISHOP & F. P. COOPER, *Canad. J. Chemistry* **38**, 388 (1960); J. S. SAWARDEKER, J. H. SLENEKER & A. JEANES, *Analyt. Chemistry* **37**, 1602 (1965).
- [22] M. VILKAS, H. I. JAN, G. BOUSSAC & M. C. BONNARD, *Tetrahedron Letters* **12**, 1441 (1966).
- [23] C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA & W. W. WELLS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2497 (1963); J. J. WILLARD, R. TURNER & R. F. SCHWENKER, JR., *Textile Res. J.* **35**, 564 (1965).
- [24] J. E. HODGE & C. E. RIST, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1498 (1952).
- [25] A. KLEMER, *Chem. Ber.* **96**, 634 (1963).
- [26] W. L. GLEN, G. S. MYERS & G. A. GRANT, *J. chem. Soc.* **1951**, 2568.
- [27] K. FREUDENBERG & G. HÜLL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **74**, 237 (1941).
- [28] TH. LIESER & R. SCHWEIZER, *Liebigs Ann. Chem.* **519**, 275 (1935).
- [29] R. E. REEVES, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 259 (1948).
- [30] R. U. LEMIEUX, C. T. BISHOP & G. E. PELLETIER, *Canad. J. Chemistry* **34**, 1365 (1956).
- [31] K. FREUDENBERG, H. TÖPFFER & C. C. ANDERSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 1758 (1928).
- [32] R. A. BOISSONAS, *Helv.* **30**, 1689 (1947); vgl. auch R. JEANLOZ, *Helv.* **27**, 1515 (1944).
- [33] J. C. IRVINE & J. P. SCOTT, *J. chem. Soc.* **103**, 575 (1913).
- [34] J. FRIED & D. E. WALZ, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5468 (1952).
- [35] D. J. BELL, *J. chem. Soc.* **1936**, 1553.
- [36] W. N. HAWORTH & E. L. HIRST, *J. chem. Soc.* **1939**, 1885.
- [37] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949).
- [38] D. F. MOWERY, JR., *Analyt. Chemistry* **29**, 1560 (1957).
- [39] G. W. HAY, B. A. LEWIS & E. SMITH, *J. Chromatogr.* **11**, 479 (1963).
-