

Krystallbüscheln erstarrt. Nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen auf Eis wird abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. 1.5 g (38.4% d. Th.). Das spurenweise mit Sulfat verunreinigte Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 101° (Zers.). Das Piperidiniumsalz ist in Wasser und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich und unlöslich in Äther.

$C_{11}H_{26}O_8N_2S_2$  (378.35). Ber. C 34.89, H 6.92, S 16.94.  
Gef. „, 35.08, „, 6.99, „, 16.79.

Mit Monoäthylamin: Eine eisgekühlte Lösung von 6 g Methylen-sulfat in 100 ccm Aceton, mit 2.5 g Monoäthylamin versetzt, ergab nur ein nicht krystallisierendes Öl, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Bariumchlorid verursachte in der wäsr. Lösung in der Kälte nur eine Trübung, beim Erhitzen aber eine dicke Fällung von Bariumsulfat. Aus nicht zu verd. Lösung fiel beim Versetzen mit Kalilauge Kaliummethylen-disulfat krystallinisch aus.

Mit Anilin gab Methylensulfat bei entsprechend in Aceton vorgenommener Umsetzung nur Sulfat enthaltende Niederschläge. Wurde dagegen Methylensulfat ( $\frac{1}{200}$  Mol) in Acetonitril unter schwachem Erwärmen gelöst und mit Anilin ( $\frac{1}{100}$  Mol) versetzt (danach sofortiges Kühlen), so wurde das Anilinsalz der Methylen-dischwefelsäure in feinen Krystallen und quantitativer Ausbeute erhalten. Dieses wurde außer durch die sonstigen Reaktionen der Methylen-dischwefelsäure noch durch Umsetzung mit Kalilauge (Überführen in Kaliummethylen-disulfat) identifiziert.

### 231. Karl Freudenberg, Theodor Ploetz und Wilhelm Jakob: Ein Abbau der methylierten Polysaccharide.

(Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.)

(Eingegangen am 14. November 1942.)

Vor einiger Zeit wurde festgestellt, daß die Methylmonosäuren, die als Spaltstücke der methylierten Polysaccharide auftreten, durch die bei dem Abbau und der darauf folgenden Glucosidierung benötigten starken Säuren teilweise verändert werden<sup>1)</sup>. Aus den Trimethylhexosen entstehen hierdurch kleine Mengen Dimethylhexose. Bei der Strukturermittlung der Polysaccharide liegt das Schwergewicht gerade auf den Dimethylhexosen und Monomethylpentosen, weil sie die Verzweigungsstellen anzeigen<sup>2)</sup>. Die geringste Menge der durch sekundäre Veränderung entstehenden Di- oder Monomethylzucker verursacht daher schwere und zu Fehlschlüssen führende Störungen.

Auf den eigentlichen Abbau folgt die Glucosidierung, weil die Methyl-glucoside leichter zu destillieren und zu trennen sind als die Methylzucker selbst. Für diesen Teilvergäng haben wir vor einiger Zeit sehr milde Bedingungen gefunden. So wird die 2.3.6-Trimethyl-glucose durch ein Gemisch

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 73, 609 [1940].

<sup>2)</sup> H. H. Schlubach u. K. König, A. 514, 182 [1934].

von Orthoameisensäure-methylester, Methanol und einer Spur Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur glucosidiert<sup>3).</sup>

Für die erste Stufe, den Abbau der methylierten Polysaccharide zu Methylmonosen, haben wir jetzt auch eine bei niedriger Temperatur verlaufende Katalyse gefunden. Sie besteht in der Spaltung durch Ameisensäure in Gegenwart geringer Mengen von Acetylchlorid.

In dieser Mischung quellen die methylierten Polysaccharide und lösen sich langsam zu dünnflüssigen Lösungen auf. Die Drehung wird bei Methylstärke (20°) nach etwa 190 Std. konstant. Die Enddrehung wechselt mit der Reaktionstemperatur und der Konzentration des Acetylchlorids. Die Ursache ist wohl eine teilweise Veresterung mit Ameisensäure, möglicherweise auch Reversion zu Oligosacchariden. Bei Methylcellulose sowie dem Methylderivat des Isomaltans, wie wir das ganz oder größtenteils aus Glucose bestehende Polysaccharid der „Froschlaichkrankheit“<sup>4)</sup> nennen wollen, dauert der Abbau bis zum Stillstand der Drehung länger als bei der Methylstärke. Isomaltan ist ein verzweigtes Glucan mit Isomaltose ( $\alpha$ -1-6)- und Maltose ( $\alpha$ -1-4)-Bindungen.

Nach der Verseifung der Formylgruppen, Glucosidierung und nachfolgenden Destillation bleibt ein höher oder nicht siedender Rückstand, der rund 10% der Substanz ausmacht. Wegen dieses Rückstandes muß das Reaktionsgut im Falle der Methylstärke 3 Std. mit *n*-Schwefelsäure gekocht werden. Bei der Methylcellulose und dem Methylisomaltan muß länger gekocht werden. Dadurch geht der Vorteil des Abbaus mit Ameisensäure z. Tl. verloren; dennoch halten wir das Verfahren für wesentlich milder als die übliche Methanolysen oder Hydrolyse der methylierten Polysaccharide.

Auf freie und acetylierte Polysaccharide sowie auf Proteine läßt sich der Abbau mit Ameisensäure nach unseren bisherigen Feststellungen nicht anwenden. Cellulose wird nach M. H. Guinot<sup>5)</sup> bei 75–80° durch Ameisensäure und wenig Schwefelsäure abgebaut. Methyliertes Fichtenholz geht bei 20° in Ameisensäure, die wenig Acetylchlorid enthält, fast ganz in Lösung. Der gelöste Anteil besteht aus methylierten Zucker-Lignin-Verbindungen oder -Gemischen. Freie 2,3,6-Trimethyl-glucose zeigt unter den Reaktionsbedingungen nur eine geringe Drehungsänderung.

#### Beschreibung der Versuche.

Je 0.5 g Methylstärke werden unter Zusatz von 0.1 ccm Acetylchlorid mit 50 ccm wasserfreier Ameisensäure übergossen. Der Verlauf der Spaltung wird an dem Drehwert verfolgt. Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20}$ :

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. W. Jakob, B. **74**, 162 [1941]; an einer anderen Stelle, B. **74**, 1001 [1941], haben Freudenberg u. Jakob die Meinung ausgesprochen, daß die Veresterung der Carbonsäuren mit einfachen Alkoholen durch die Gegenwart von Säurechloriden stärker beschleunigt werde als durch die äquivalente Menge Chlorwasserstoff. Diese Angabe ist unzutreffend. Acetylchlorid hat nur den Vorzug, daß es bequemer dosiert werden kann als Chlorwasserstoff.

<sup>4)</sup> Benannt nach dem äußeren Aussehen des Polysaccharids, das in Würzen entsteht, die durch Leuconostoc infiziert sind. Ein solches Material haben F. Fowler, J. Buckland, F. Brauns u. H. Hibbert (Canad. Journ. Res., Sect. B **15**, 486 [1937]) untersucht. Es entstammte einem Ansatz mit *L. mesenteroides*.

<sup>5)</sup> Génie civil **118**, 247 [1941].

+202°. Wenn sich der Drehwert nicht mehr ändert, wird die Ameisensäure im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. destilliert (bei größeren Ansätzen empfiehlt sich eine vorherige Glucosidierung).

Abhängigkeit des Spaltungsverlaufs von der Temperatur.

	20°	37°	50°
Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$ .....	+127.4	123.0	111.1
Nach Stdn. .....	304	215	136
Destillat g .....	0.580	—	0.542
Rückstand g .....	0.089	—	0.062

Erhöhung der Acetylchloridmenge auf 0.5 ccm in analogen Ansätzen beschleunigt die Spaltung.

	20°	37°	50°
Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$ .....	132.1	119	101
Nach Stdn. .....	191	160	20
Destillat .....	0.500	0.491	0.478
Rückstand .....	0.080	0.042	0.028

Eine noch weitere Erhöhung der Acetylchlorid-Konzentration empfiehlt sich nicht, da hierdurch anscheinend Reversionen oder Formylierungen begünstigt werden. Bei Verwendung einer Ameisensäure mit 10% Acetylchlorid wird keine Drehungsänderung mehr beobachtet. Quantitativ destillierbar werden die Spaltzucker erst nach einer Behandlung mit *n*-Schwefelsäure.

1 g Methylstärke und 0.5 ccm Acetylchlorid werden in Ameisensäure zu 50 ccm gelöst. Nach Beendigung der Spaltung und Entfernung der Ameisensäure werden die Rückstände mit 50 ccm 1-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert, eingedampft und destilliert.

	20°	37°
Dauer der Spaltung, Stdn. ....	190	50
Destillat g .....	1.120	1.027
Rückstand g .....	0.034	0.013

232. A. Skita, F. Keil und W. Stühmer: 4-Monoalkylierte Aminoantipyrine.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]  
(Eingegangen am 11. November 1942.)

Für die Herstellung der am Stickstoff ungleich dialkylierten 4-Amino-antipyrine sind die 4-monoalkylierten Aminoantipyrine wichtig. Daß das Schrifttum von beiden Körperklassen nur sehr wenige Substanzen kennt, wie z. B. das *N*-Methyl-amino-, *N*-Benzyl-amino- oder das *N*-Methyl-*N*-äthyl-amino-antipyrin liegt daran, daß die klassische Alkylierungsmethode der Aminoverbindungen nach A. W. v. Hofmann mit Alkylhalogeniden für die Herstellung sekundärer 4-Amino-antipyrine praktisch nicht in Betracht kommt, da hierbei in erster Linie tertiäre Amine entstehen, so daß die wenigen Vertreter der sekundären Aminopyrazolone, welche bisher nur in der Patent-