

(s. Abb. 2). Dasselbe Bild ergibt sich selbstverständlich auch dann, wenn man eine 19,5%ige Säure mit so lange steigenden Mengen Natriumsulfat versetzt, bis das Verhältnis  $H_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2 NaHSO_4$  erreicht ist. Bemerkenswert ist, daß der selbe Versuch mit einer 13,4%igen Säure (wie sie in der Technik Verwendung findet) und einem die zur quantitativen Bildung von  $NaHSO_4$  notwendige Menge überschreitenden Zusatz von  $Na_2SO_4$  eine Kurve des osmotischen Druckes liefert, welche an der Stelle, wo die Säure gerade halb abgesättigt ist, einen Umkehrpunkt aufweist (s. Abb. 3). In Abb. 4 endlich ist der osmotische Druck von  $H_2SO_4$ ,  $NaHSO_4$ - und  $Na_2SO_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Auch hier fällt der steile Anstieg des osmotischen Druckes mit zunehmender  $NaHSO_4$ -Konzentration auf.

Schließlich untersuchten wir noch den osmotischen Druck von Viscoselösungen. Unter Verwendung derselben Apparatur wurde eine Tonzelle mit 7%iger, drei Tage vorgereifter Viscoselösung gefüllt und als Außenflüssigkeit Wasser genommen. Dabei zeigte sich, daß nach dem Anschließen an das Manometerrohr der sieben- bis achtfache Betrag der in derselben Zeit erzielten Steighöhe eines Müllerbades erreicht wurde. Wählten wir als Außenflüssigkeit Müllerbad, so stieg die Flüssigkeitssäule im Manometerrohr zwar sofort, die Viscose wurde jedoch durch das eindiffundierende Müllerbad unter Gasentwicklung zersetzt. Klarer wurde das Bild der hier herrschenden Druckverhältnisse, als wir

Abb. 2. Maximale Steighöhe von Müllerbädern, bestehend aus  $H_2SO_4$ - $NaHSO_4$ -Gemischen wechselnder Zusammensetzung, aber konst. Gehalts an titrierbarer Säure.

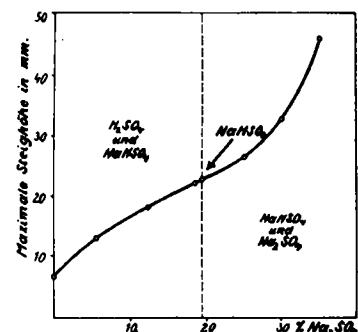


Abb. 3. Maximale Steighöhe von Müllerbädern bei konst. Gehalt an  $H_2SO_4$  (= 13,4%) und steigender Konzentration an  $Na_2SO_4$ .

Flüssigkeitssäule im Manometerrohr zwar sofort, die Viscose wurde jedoch durch das eindiffundierende Müllerbad unter Gasentwicklung zersetzt. Klarer wurde das Bild der hier herrschenden Druckverhältnisse, als wir

die mit Wasser getränkte Tonzelle mit Müllerbad füllten und als Außenflüssigkeit Viscoselösung wählten. Bei dieser umgekehrten Anordnung fiel der Meniskus im Manometer zunächst stark, um dann über den ursprünglichen Nullpunkt hinaus zu steigen. Der anfänglich überwiegende osmotische Druck der Viscoselösung sinkt demnach schließlich unter den Druck des Müllerbades. Wurde die Tonzelle bei der gleichen Anordnung mit dem Fällbad getränkt, so stieg die Flüssigkeit im Manometer von Anfang an.

Der osmotische Druck einer Viscoselösung, der gegen Wasser größer ist als der eines Müllerbades, sinkt unter den des Fällbades, sobald bei Berührung der beiden Lösungen Koagulation der Viscose eintritt, wie ja ganz allgemein der osmotische Druck von Hydrosolen durch fällende Elektrolyte herabgesetzt, durch quellungsfördernde erhöht wird.

Die zu untersuchende Frage, warum der Querschnitt des Viscoseseidenfadens um so unregelmäßiger ausfällt,

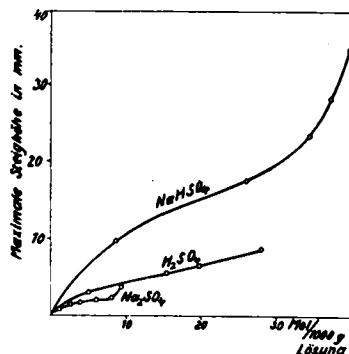


Abb. 4. Maximale Steighöhe von Lösungen von steigendem Gehalt an  $NaHSO_4$  oder  $Na_2SO_4$  oder  $H_2SO_4$ .

je mehr  $NaHSO_4$  das Fällbad enthält, ist nach obigen Untersuchungsergebnissen nunmehr leicht beantwortet: Um den in das Fällbad eintrtenden Viscosefaden bildet sich sofort eine Schicht ausgefällter Cellulose, die eine mehr oder weniger semipermeable Wand darstellt. Man hat also einen mit Viscoselösung gefüllten, im Fällbad hängenden Celluloseschlauch vor sich. Der osmotische Druck der im Innern des Schlauches befindlichen Viscoselösung sinkt unter dem koagulierenden Einfluß des Fällungsmittels, und der hohe osmotische Druck des Fällbades verursacht die Wanderung von Flüssigkeit aus dem Schlauchinnern nach außen, wodurch der Schlauch zusammengepreßt wird. Da mit steigendem  $NaHSO_4$ -Gehalt der osmotische Druck des Fällbades steil ansteigt, ist klar, daß der Unterdruck im Viscoseschlauch um so größer werden und die Zusammenpressung des Fadens um so stärker in die Erscheinung treten muß, je mehr  $NaHSO_4$  das Fällbad enthält. Der Vorgang wird noch dadurch begünstigt, daß die Porosität des Celluloseschlauches mit höherem Gehalt des Fällbades an  $NaHSO_4$  zunimmt. Selbstverständlich behält der Faden nach dem vollkommenen Erstarren seine unregelmäßige Gestalt bei.

[A. 168.]

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung aus Heft 3, S. 66.

### B. Spezieller Teil.

#### I. Aliphatische Reihe.

4. Oxy-Oxo-Verbindungen (Zuckergruppe): c) Tri- und Tetrasaccharide. Melezitose. Raffinose. Andere Trisaccharide. Tetrasaccharide. Allgemeines. Cellulose und Hemicellulosen (Cellulose, Celluloseester, Celluloseäther, Hemicellulosen). Chitin. Lignin und Huminsäuren. Stärke, Glykogen und Dextrine. Inulin. Lichenin. e) Glykoside. Konstitutionsaufklärungen. Synthesen.

#### c) Tri- und Tetrasaccharide.

##### Melezitose.

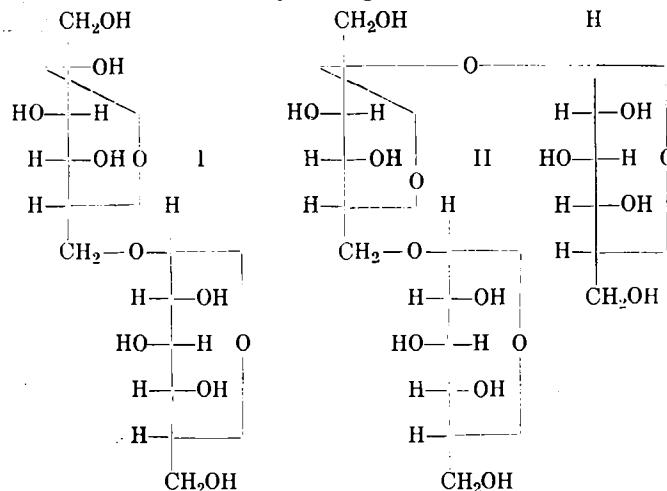
G. Zemplén und Mitarbeiter<sup>177)</sup> stellen auf Grund der Ergebnisse der Hydrolyse, der Methylierung und

<sup>177)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2230, 2539; Chem. Ztrbl. 26, II, 2561; vgl. R. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1655; Chem. Ztrbl. 26, II, 2561.

des oxydativen Abbaus der Melezitose fest, daß Turanose, die als erste Stufe der Hydrolyse von Melezitose entsteht, unter der Berücksichtigung, daß der Rohrzucker nach Haworth<sup>178)</sup> 2,5-Fructose enthält, eine <1,5>Glykosido-6-<2,5>fructose (I) ist. Der Melezitose

<sup>178)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2230; Chem. Ztrbl. 26, II, 2561.

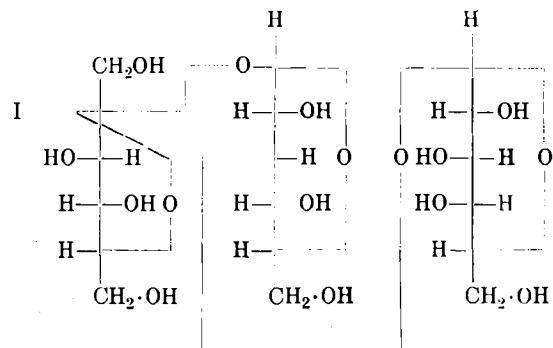
kommt dann Formel II zu. G. C. Leitch<sup>179)</sup> bestätigt an Hand seiner Methylierungsversuche an Melizitose,



dass dieses Trisaccharid zwei Glycosereste vom Amylenoxydtypus und einen Fructoserest vom Saccharosetypus enthalten muß gemäß obiger Formel. —

#### Raffinose.

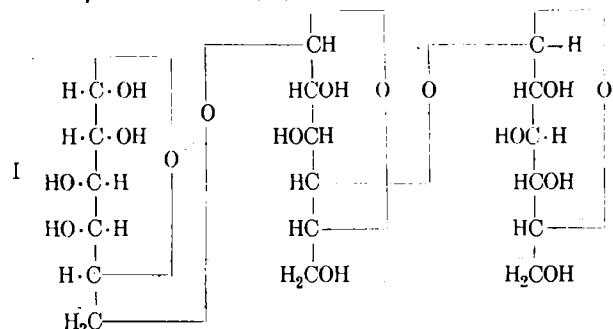
Bei Zugrundelegung der Rohrzuckerformel von Haworth<sup>180)</sup> und der Melibiose von Zemplén<sup>181)</sup> ergibt sich für die Raffinose die Formel I.



A. Pictet und H. Vogel<sup>182)</sup> erhalten durch Erhitzen von zwei Teilen Rohrzucker und einem Teil Galaktose geringe Mengen Raffinose, die auch durch Verschmelzen von Rohrzucker mit  $\alpha$ -Galaktosan entsteht.

#### Anderer Trisaccharide.

K. Freudenberg und Mitarbeiter<sup>183)</sup> gewinnen mit Hilfe der Acetonverbindungen der Galaktose und Mannose einerseits und Acetobrom-cellulobiose und -lactose andererseits Cellulosido- $\beta$ -6-galaktose- $\alpha$  (I) und Lactosido- $\beta$ -6-galaktose (II).



<sup>179)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 588; Chem. Ztrbl. 27, I, 298.

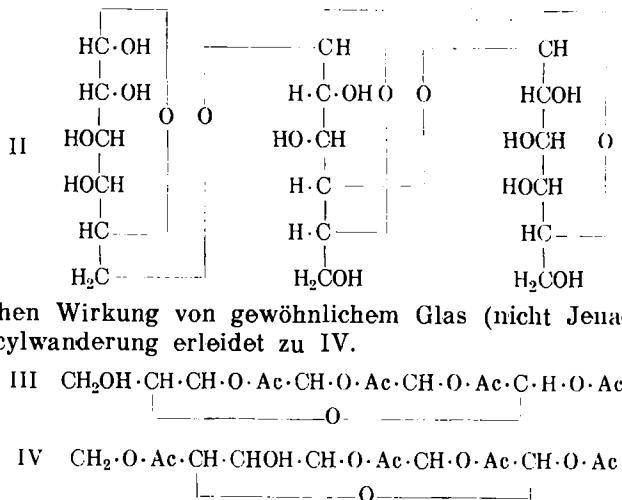
<sup>180)</sup> Chem. Ztrbl. 26, II, 2694.

<sup>181)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 923; Chem. Ztrbl. 27, I, 2725.

<sup>182)</sup> Helv. chim. Acta 11, 436, 898, 901, 905; Chem. Ztrbl. 28, I, 2803; 29, I, 228.

<sup>183)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1735 ff.; Chem. Ztrbl. 28, II, 2120.

B. Helferich und Mitarbeiter<sup>184)</sup> synthetisieren Tetracetyl-1,2,3,4- $\beta$ -d-glykose III, die unter der katalytischen Wirkung von gewöhnlichem Glas (nicht Jenaer) Acylwanderung erleidet zu IV.



Mit Hilfe von III gelingt der Aufbau der Trisaccharide 6- $\beta$ -Cellulosido- $\beta$ -d-glykose und 6- $\beta$ -Lactosido-d-glykose. Über eine neue Isocellotriose von H. Ost vgl. diese Zeitschrift 41, 696.

#### Tetrasaccharide.

B. Helferich und Mitarbeiter<sup>185)</sup> erhalten das Acetat der Cellulosido-gentiobiose durch Umsetzung von Acetobrom-6- $\beta$ -cellulosido-d-glykose mit 1,2,3,4- $\beta$ -Tetracetyl-d-glykose.

#### d) Polysaccharide.

##### Allgemeines.

J. R. Katz und Mitarbeiter<sup>186)</sup> versuchen, einen Einblick in die Form der Moleküle von Cellulose zu erhalten, dadurch, daß sie die zu untersuchende Substanz sich in monomolekularer dünner Schicht auf einer Wasseroberfläche ausbreiten lassen. Aus der Dicke der dünnsten, noch ganz bedeckenden Schicht wird auf die eine Abmessung eines Moleküls geschlossen, aus der eingeschlossenen Oberfläche wird der Querschnitt eines Moleküls berechnet. Kristallisierte Cellulosepräparate von H eß geben die gleichen Zahlenwerte wie die technischen Präparate, hochviscose und niedrigviscose. Da die Micelle in Lösung um so größer sein dürfte, je größer die Viscosität ist, sind die Micellen entweder draht- oder blattförmig, aber nicht in drei Abmessungen gebaut; die Dicke dieser Drähtchen oder Blättchen ist bloß die Dicke von ein bis zwei Kohlenwasserstoffketten. Ähnliche Abmessungen werden auch für Stärke, Lichenin, Inulin und Polymerisate gefunden. — M. Bergmann<sup>187)</sup> legt seine Theorie der Individualgruppen dar und wendet sie auf das Problem der sogenannten hochmolekularen Stoffe an. — E. Ott<sup>188)</sup> untersucht Polysaccharide röntgenographisch mit Hilfe von Eisen- und Kupferstrahlung. Für Diamylose ergibt sich die Maximalformel  $(C_6H_{10}O_5)_{22}$ , für Hexa- und Triamylose  $(C_6H_{10}O_5)_6$ , ähnlich für Inulin, für Cellulose  $(C_6H_{10}O_5)_3$ , als Bestätigung der Untersuchung von Herzog und Jancik<sup>189)</sup>; für Lichenin  $C_6H_{10}O_5)_7$ , für

<sup>184)</sup> LIEBIGS Ann. 450, 219; Chem. Ztrbl. 27, I, 1149 f.

<sup>185)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1825; Chem. Ztrbl. 28, II, 2127.

<sup>186)</sup> Naturwiss. 16, 592; Chem. Ztrbl. 28, II, 963.

<sup>187)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973; Chem. Ztrbl. 27, I, 713; vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 1141.

<sup>188)</sup> Physikal. Ztschr. 27, 174; Chem. Ztrbl. 26, I, 3028; Helv. chim. Acta 9, 31; Chem. Ztrbl. 26, I, 1966.

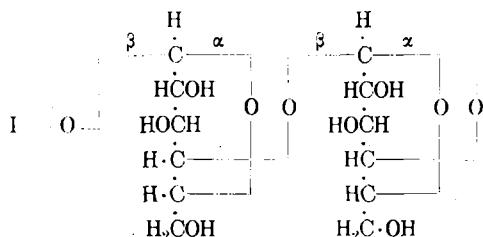
<sup>189)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2162; Ztschr. Physik 3, 196; Chem. Ztrbl. 21, I, 278, 564.

Stärke ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>. Zwischen den Röntgendiagrammen von aus Phosphorsäure gefällter Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose und Lichenin wird vollkommene Übereinstimmung festgestellt, womit die Identität der kristallinen Anteile in diesen Stoffen mit Lichenin festzustehen scheint. —

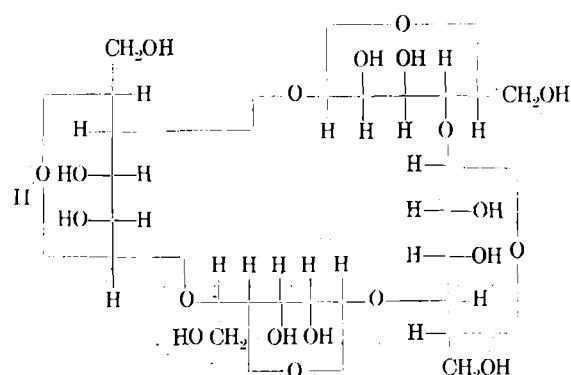
### Cellulose.

R. O. Herzog und Mitarbeiter<sup>190)</sup> berechnen auf Grund röntgenographischer Beobachtungen an Cellulose deren Gitterabstand zu 35,5 Å; für Naturseide wird eine zur Faserachse senkrechte Periode von 16 Å gemessen. — Die Elementarzelle von Baumwolle und Bastfasern umfaßt vier ( $C_6H_{10}O_5$ )-Reste; die der Nitrocellulose und Acetatcellulose sind untereinander und denjenigen der natürlichen Cellulose sehr ähnlich. Die Veresterung ist demnach eine rein topochemische Reaktion. Aus Diffusionsversuchen an kolloidaler Nitrocellulose geht hervor, daß die Teilchengröße annähernd den Kristallitabmessungen der ursprünglichen Cellulose entspricht, sie fällt in der Reihe Baumwolle > Hanf > Ramie > Flachs > Sulfatzellstoff > Viscoseseide. —

K. Freudenberg<sup>191)</sup> präzisiert seine Auffassung der Cellulosestruktur dahin, daß eine Glykose mit der andern  $\beta$ -glykosidisch mit dem C<sub>4</sub>-Atom der nächsten, und daß die  $\alpha$ -Valenzen mit dem C<sub>5</sub>-Atom der gleichen Glykose verbunden seien (I).



O. L. Sponsler und W. H. Dore<sup>192)</sup> beschreiben ihre Vorstellungen vom Bau der Cellulose auf Grund der Untersuchungen an Ramiecellulose. Die Glykoseeinheiten sind in Ketten von unbestimmter Länge durch glykosidische Verknüpfung vereinigt. Es treten abwechselnd 1-1- und 4-4-Bindungen auf, während die für Cellobiose charakteristischen 1-4-Bindungen fehlen. Eine Gruppe von acht Glykoseeinheiten repräsentiert als



einfachste Einheit die Cellulosestruktur mit den Achsen:  $a = 18,80$ ;  $b = 12,20$ ;  $c = 10,25$  Å. In der Längsrichtung ist der Zusammensetzung durch Hauptvalenzen, nach der

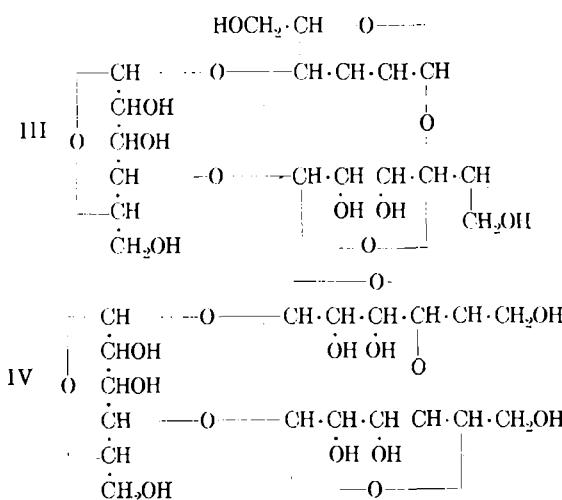
<sup>190)</sup> Ztschr. Physik 49, 27; Chem. Ztbl. 28, II, 1179; Naturwiss. 16, 618; Chem. Ztbl. 28, II, 1525; Journ. physical Chem. 30, 457; Chem. Ztbl. 26, II, 387; vgl. den Fortschrittsbericht von R. O. Herzog in dieser Ztschr. 39, 297.

<sup>191)</sup> LIEBIGS Ann. 461, 130; Chem. Ztbl. 28, I, 2936.

<sup>192)</sup> Colloid Symposium Monograph 4, 174; Chem. Ztbl. 28, II, 2527; Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1940; Chem. Ztbl. 28, II, 2326.

Seite durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome bedingt. — H. L. B. Gray<sup>193)</sup> schlägt unter Berücksichtigung der Röntgenstrahlenanalyse und der Erscheinungen bei der Viscose beistehende Strukturformel (II) für die Cellulose vor.

Nach J. C. Irvine und S. J. Robertson<sup>194)</sup> liefert die Acetylyse der Cellulose unter bestimmten Bedingungen ein Gemisch von Acetaten von Dextrinen (6%), Anhydrotriglykose (35%), Triglykose (15%) und Diglykose (20%). Hieraus wird geschlossen, daß Anhydrotriglykose neben Anhydrodiglykose am Aufbau der Cellulose beteiligt ist. Für Anhydrotriglykose wird Formel III oder IV angenommen.



Für verschiedene Kupferseiden von Viscoseseide ergeben sich nach P. Karrer und Mitarbeiter<sup>195)</sup> große Unterschiede in bezug auf Enzymfestigkeit. Die Spaltung der Kupferseide wie auch der Viscoseseide nimmt in arithmetischer Reihe ab, wenn die Verdünnung der Enzymlösung in geometrischer Progression wächst. Native Cellulose wird von Schneckencellulase langsam aber kontinuierlich verdaut. Die Kinetik ist etwa die gleiche wie für die enzymatische Verzuckerung der Reservecellulose und der Kunstseide. Die Cellulose wird von Kaolin nicht adsorbiert, wohl aber von Tonerdepräparaten und basischen Al-sulfaten; Ablösung erfolgt mit Phosphaten. — P. Karrer und Mitarbeiter<sup>196)</sup> arbeiteten außerdem ein neues Verfahren zur Darstellung von Hydrocellulose durch Erhitzen mit Phosphorsäure aus. — H. Pringsheim und Mitarbeiter<sup>197)</sup> spalten Lichenin und Cellulose durch Lichenase und Cellobiase, die sie mit Hilfe von Al- $\beta$ -(OH)<sub>2</sub> anreichern. Aus Triacetylcellulose entsteht beim Erhitzen in Naphthalin Cellosantriacetat<sup>198)</sup>,  $C_{12}H_{16}O_8$ , das bei der Verseifung das Glykoseanhidrid Cellosan liefert. Die Mol.-Gewichtsbestimmung nach Bargier-Rast entspricht  $C_6H_{10}O_5$ . Malzextrakt führt in Glykose, Lichenase in Cellobiose über; Acetylyse ergibt Octacetylcellulose. Cellosan wird als der Elementarkörper der Cellulose angesehen. (Vgl. hierzu K. Heß und G. Schultz<sup>199)</sup>). Eine Zusammenfassung der früheren Arbeiten von Heß und

<sup>193)</sup> Ind. Engin. Chem. 18, 811; Chem. Ztbl. 27, II, 44.

<sup>194)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1498; Chem. Ztbl. 26, II, 1263; vgl. G. W. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3864; Chem. Ztbl. 29, I, 639.

<sup>195)</sup> Helv. chim. Acta 8, 797; Chem. Ztbl. 26, I, 2194; Kolloid-Ztschr. 36, Erg.-Bd., 91; Helv. chim. Acta 8, 245; Chem. Ztbl. 25, II, 1953.

<sup>196)</sup> Cellulosechemie 7, 1; Chem. Ztbl. 26, I, 2675.

<sup>197)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 173, 188; Chem. Ztbl. 28, I, 2766.

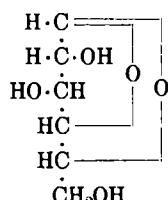
<sup>198)</sup> LIEBIGS Ann. 448, 163; Chem. Ztbl. 26, II, 880.

<sup>199)</sup> LIEBIGS Ann. 450, 65; Chem. Ztbl. 26, II, 2893.

Mitarbeiter<sup>200</sup>) ist vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift erschienen. Über Alkalicellulose hat E. Heuser<sup>201</sup>) vor kurzem ebenfalls in dieser Zeitschrift berichtet. Die Fortschritte auf dem Gebiete der Cellulose- und Holzfabrication hat E. Hägglund<sup>202</sup>) in einer in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung zusammengefaßt. — Über amidierte Baumwolle vergleiche den Bericht von P. Karrer und W. Wehrli in dieser Zeitschrift<sup>203</sup>).

### Celluloseester.

K. Hess und Mitarbeiter<sup>204</sup>) gelingt die Herstellung kristallisierter Acetylcellulose. Die Kristalle sind nur in Berührung mit dem Lösungsmittel beständig. — Ferner wird über die Äthylierung der Cellobiose zu Heptaäthyl- $\beta$ -äthylcellobiosid und dessen Acetolyse im Vergleich mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Octacetylcellobiose und Cellobiose berichtet. Durch Substitution von OH-Gruppen können Glykosidbindungen des gleichen Moleküls gegen hydrolytische Medien geschwächt werden. Da die Reaktions-



folge<sup>205</sup>): Fasercellulose → kristall. Acetat → molekular zu  $C_6H_{10}O_5(CO \cdot CH_3)_3$ , bzw.  $C_6H_8O_5 \cdot (CO \cdot CH_3)_2$ , in Eisessig gel. Acetat → kristall. Acetat → Cellulose ohne chemische Veränderung vor sich geht, wird die Cellulose für ein quellbares und wenig lösliches Glykoseanhydrid vorstehender Formel angesehen. Die Bildung von Cellobiose erfolgt durch Zusammenschluß von 2 Mol.  $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$  unter Verkettung durch eine O-Brücke unabhängig von der Teilchengröße. — Bei Unterbrechung der Acetylierung von Ramiefasern<sup>206</sup>) bleiben spindelförmige, total auslöschende Kristalle zurück. Ihre Größe in Richtung der Längsachse ist 0,05—0,1 mm, d. h. 5000 bis 10 000mal so groß wie die aus der Verbreitung der Röntgeninterferenzen ermittelte Größe der Kristallite der Ramiefaser. — Nach M. Bergmann und E. Knehe<sup>207</sup>) wird Acetylcellulose durch Eisessig-Bromwasserstoff zu einem molekulardispers löslichen Tetracetyl-cellobiose-anhydrid  $C_{12}H_{16}O_{10}(COCH_3)_4$  abgebaut, das bei Verseifung ein unlösliches, amorphes Produkt bildet von der Zusammensetzung eines Cellobioseanhydrids,  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . Dieses ist ein hochmolekulares Kohlehydrat, wobei unter hochmolekularen Stoffen dreidimensionale Aneinanderreihungen einfacherer Elementarkörper verstanden werden; sie sind für sich nicht beständig, sondern

<sup>200</sup>) Liebigs Ann. 442, 46; Ztschr. angew. Chem. 37, 993; Liebigs Ann. 440, 290; 435, 1; Chem. Ztrbl. 25, I, 949, 1280, 1700; 24, I, 751.

<sup>201</sup>) Ztschr. angew. Chem. 37, 1010; Chem. Ztrbl. 25, I, 642; Cellulosechemie 6, 13, 19; 7, 169; 8, 31; Chem. Ztrbl. 25, I, 1862 ff.; 27, I, 2407 f.

<sup>202</sup>) Ztschr. angew. Chem. 41, 6.

<sup>203</sup>) Ebenda 39, 1509.

<sup>204</sup>) Liebigs Ann. 444, 266, 287; 445, 111; Naturwiss. 13, 1003; Chem. Ztrbl. 26, I, 884 ff.; Ztschr. angew. Chem. 37, 999; Chem. Ztrbl. 25, I, 1280; Ztschr. angew. Chem. 34, 453; Chem. Ztrbl. 22, I, 522.

<sup>205</sup>) Liebigs Ann. 450, 29; 455, 81, 104, 115; Ztschr. Elektrochem. 31, 316; Liebigs Ann. 443, 71; Chem. Ztrbl. 26, II, 2892; 27, II, 554 f.; 25, II, 913, 2139; Kolloidchem. Beih. 23, 93; Liebigs Ann. 448, 99; Chem. Ztrbl. 28, II, 387.

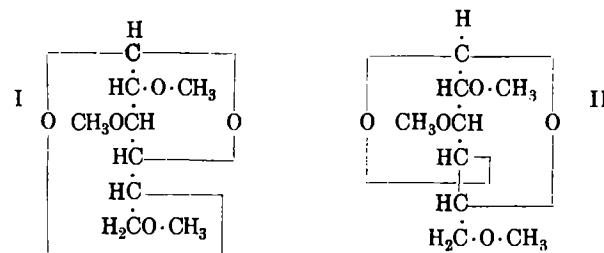
<sup>206</sup>) Liebigs Ann. 456, 55; Chem. Ztrbl. 27, II, 1467.

<sup>207</sup>) Liebigs Ann. 445, 1; Chem. Ztrbl. 26, I, 850.

existieren nur durch übermolekularen Affinitätsausgleich einer großen Zahl von ihnen. — Eine neue Abbaumethode für Acetylcellulose entdecken H. Pringsheim und Mitarbeiter<sup>208</sup>) in der Behandlung mit Benzolsulfosäure in Chloroform. Unter Teilchenverkleinerung bildet sich Sekundäracetat (Näheres im Original). — H. Gault und P. Hermann<sup>209</sup>) finden im Gegensatz zu G. Kita<sup>210</sup>), daß unveränderte Cellulose nur unlösliche Ester gibt, wie Grün und Wittka<sup>211</sup>) beschrieben haben. Hydrocellulose gibt Monoester und Diester. Triester werden am besten aus Diestern durch nochmalige Acylierung hergestellt. — W. Traube und Mitarbeiter<sup>212</sup>) stellen aus Cellulose und einem SO<sub>3</sub>-haltigen Luftstrom Celluloseschwefelsäureester der Formel [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> her, aus dem Cellulose sich aber nicht regenerieren läßt. — Einen Trischwefelsäureester erhalten auch E. Gebauer-Fünnegg und Mitarbeiter<sup>213</sup>) bei der Sulfurierung von Cellulose mit Chlor-sulfinsäure in Pyridin.

### Celluloseäther.

K. Heß und Mitarbeiter<sup>214</sup>) gewinnen kristallisierte Trimethylcellulose durch Reinigen von Trimethylcellulosen aus Cellulose A, Viscose und Kupferseide. — Durch wiederholte Behandlung von Cellulose mit Diäthylsulfat entsteht kristallisierende Triäthylcellulose, die im Gegensatz zur Trimethylcellulose in Wasser unlöslich ist. — F. Micheel und K. Heß<sup>215</sup>) syntheti-



sieren die Anhydride I und II der 2,3,6-Trimethylglykose <1,5>, die als Formeln für die Trimethylcellulose für den Fall in Betracht kamen, daß die Cellulose ein Glykoseanhydrid ist. Die Anhydride sind jedoch nicht identisch mit Trimethylcellulose. E. Heuser und Mitarbeiter<sup>216</sup>) studieren die Methylierung der Cellulose und verschiedener mehr oder weniger weit abgebauter Umwandlungsprodukte und die Eigenschaften der erhaltenen Methylderivate, um Aufschluß über die Molekulargröße der Cellulose zu erlangen. Es ergeben sich Größen von 6—8000 (für Baumwollcellulose) bis herunter zu 800 (für Hydrocellulose) je nach Herstellungsart der Cellulosen. — Beim Vergleich des Depolymerisationsschemas mit demjenigen von Staudinger und Lüthy<sup>217</sup>) für Oxymethylen zeigen sich ganz analoge Verhältnisse.

<sup>208</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2019; Chem. Ztrbl. 28, II, 2004.

<sup>209</sup>) Bull. Soc. chim. France (4) 39, 873; Chem. Ztrbl. 26, II, 1407; 23, III, 1214.

<sup>210</sup>) Kunststoffe 16, 41; Chem. Ztrbl. 26, II, 1266.

<sup>211</sup>) Ztschr. angew. Chem. 34, 649; Chem. Ztrbl. 22, I, 631.

<sup>212</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 754; Chem. Ztrbl. 28, I, 2595.

<sup>213</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2000; Monatsh. Chem. 50, 324; Chem. Ztrbl. 29, I, 47, 870.

<sup>214</sup>) Liebigs Ann. 450, 29 ff.; 455, 205; Chem. Ztrbl. 26, II, 2892 ff.; 27, II, 1341.

<sup>215</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1898; Chem. Ztrbl. 28, I, 30; Liebigs Ann. 466, 100; Chem. Ztrbl. 29, I, 226.

<sup>216</sup>) Cellulosechemie 6, 101, 125, 153; Chem. Ztrbl. 26, I, 1891 ff.

<sup>217</sup>) Helv. chim. Acta 8, 41; Chem. Ztrbl. 25, I, 1582.

Hierzu bemerkt K. H eß<sup>218)</sup>, daß die kryoskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung und Charakterisierung von Cellulosepräparaten ungeeignet sei.

### Hemicellulosen.

Aus der morphologischen Lamellenstruktur der Zellwände und dem Ausfall der Chlorzinkjodreaktion leitet M. Lüdtke<sup>219)</sup> die Ansicht ab, daß die Verholzung neben anderen Veränderungen im Gewebe auf der Ausbildung der Mittellamelle, im besonderen in der Anfüllung mit dem als Lignin benannten Substanzgemisch beruhe. Bindung von Cellulose an Lignin oder Pektin wird für ausgeschlossen gehalten. K. H eß und M. Lüdtke<sup>220)</sup> isolieren aus Fichtensulfatzellstoff Mannan und Xylan. Das Mannan ist mit Mannan A aus Steinnüssen identisch; das Xylan ist von dem aus Bambus verschieden. Das Vorhandensein einer Mannocellulose wird abgelehnt. Bambusspäne werden mit Chlordioxyd aufgeschlossen. Als Hauptbestandteil des Parenchyms wird Xylan gefunden; in den inneren Schichten bildet Cellulose den Hauptanteil. Mit Kupferamin entstehen perlchnurartige Quellungsbilder. Die Untersuchung der Schichtung und Streifung der Zellwand ergibt, daß jede Innenschicht wie die ganze Faser von einer Haut umgeben ist, und daß die Innenschichten genau wie die unter der Außenhaut liegende erste Schicht in regelmäßige Einheiten unterteilt ist. Cellulose aus jungen Trieben und altem Kernholz zeigt in allen faßbaren Eigenschaften Übereinstimmung. — Durch auswählende Gärung mit Hilfe der Reinkulturen von *Schizosaccharomyces Pombe*, die Galaktose nicht vergären, können E. Schmidt, F. Trefz und H. Schneeg<sup>221)</sup> ermitteln, daß Galaktose am Aufbau der Hemicellulosen der Zellmembran von Flachs in nicht geringer Menge beteiligt ist. Die an Cellulose gebundenen Hemicellulosen enthalten keine Galaktose. Dasselbe gilt für die Zellmembran der Fichte. — Bei der Einwirkung von ClO<sub>2</sub> auf pflanzliche Membranen besteht ein Hauptteil des wasserlöslichen Anteils aus Galakturonsäure, die jedoch nicht durch Kohlehydratoxydation entstanden sein kann. Unter Inkruste soll der durch ClO<sub>2</sub> in Wechselwirkung mit Natriumsulfit angreifbare Anteil der Zellmembran verstanden werden. Die gesamte, pflanzliche Zellmembran ist als zweifacher Ester zu betrachten, dessen Alkohol in der Skelettsubstanz die Cellulose bzw. das Chitin, in der Inkruste der von ClO<sub>2</sub> angreifbare Membranbestandteil ist. Die bisher untersuchten, an Cellulose gebundenen Hemicellulosen tragen Carboxylgruppen, die der Glykuronsäure zukommen. Die Galakturonsäure vermittelt die Bindung der Hemicellulosen an die Inkrusten<sup>222)</sup>. Über Pektinstoffe hat Ehrlisch<sup>223)</sup> in dieser Zeitschrift einen zusammenfassenden Bericht gegeben. — H. Pringsheim<sup>224)</sup> berichtet über ein Mannan des Salep, T. Ohtsuki<sup>225)</sup> über das Konjakmannan, einen hemicelluloseartigen Reservestoff von *Amorphophallus Konjak*. K. Smolenski<sup>226)</sup> und Mitarbeiter setzen ihre Untersuchungen über die Pektinstoffe der Zuckerrübe fort. Sie finden: Cellulose 22,4%,

Eiweiß 6%, Hexuronsäuren (Galakturonid) 25,5%, Araban 31,1%, Methylalkohol 2,4%, Essigsäure 3,4%. Die Hydrolyse des Galakturonids ergibt Galakturonsäure (Pektinsäure) (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, die des Arabans nur Arabinose.

### Chitin.

H. W. Gonell<sup>227)</sup> isoliert durch Behandeln von Chitin mit Glycerin und Salzsäure die einzelnen Schichten des Chitinpanzers und erhält davon ein ausgeprägtes Faserdiagramm, ähnlich wie von Cellulose, das beim Chitin der Käfer am schönsten ist. Identitätsperiode c = 10,44 Å. — P. Karrer und Mitarbeiter<sup>228)</sup> schließen aus den Ergebnissen der Zu-Staub-Destillation von Chitin und von Fructosazin, daß der Elementarkörper des Chitins aus mehr als zwei Glykosaminresten aufgebaut sein muß.

### Lignin.

Bei der Kalischmelze von Lignin erhalten K. Freudenberg und Mitarbeiter<sup>229)</sup> 5% Protocatechusäure und Spuren von Brenzcatechin. Mindestens 8% des Willstätter-Lignins bestehen aus dem Gerüst von Protocatechusäure. Mit 12% Alkohol spaltet Lignin bis 1% Formaldehyd ab, der in Form einer Methylendioxygruppe am Brenzcatechinrest gebunden sein muß. Zur Bestimmung des Charakters der Hydroxyle des Lignins werden die Reaktionen der Schwefelsäure- oder Sulfonsäureester primärer Alkohole mit Aminen verwendet. Aus dem Verhältnis von Toluolsulfon- zu Toluolsulfinsäure = 4,6 : 1 ergibt sich, daß von den 5 Hydroxylen noch nicht eins (0,9) aromatisch sein kann, während 4,1 aliphatisch oder hydroaromatisch sind. Von diesen können wiederum 0,6 primär sein. — W. Fuchs<sup>230)</sup> behandelt acetyliertes Fichtenholz mit Brom. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß das Lignin in acetyliertem Holz eine Doppelbindung in einem Tetrahydrobenzolring enthält, und daß dieser Ring durch die Bromierung in ein Derivat des Brombenzols übergeführt wird. Aus dem Bromgehalt errechnet sich ein Mol.-Gewicht von 690. In diesem Molekül enthält das Fichtenlignin 7—8 freie OH-Gruppen, 4—5 OCH<sub>3</sub>-Gruppen und wahrscheinlich eine CH<sub>2</sub>.CO-Gruppe. — Durch Verschmelzen von Lignin mit β-Naphthol erhalten W. Küster und Mitarbeiter<sup>231)</sup> 3 Spaltprodukte: 1. aus Chloroform mit Äther C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>OCH<sub>3</sub>, 2. mit Petroläther (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>), 3. aus den Mutterlaugen Merolignin C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O. Auch Holz wird durch β-Naphtholschmelze vollkommen aufgelöst, während Cellulose für sich unverändert bleibt. Daher wird eine chemische Bindung zwischen Lignin und Cellulose im Holz angenommen, die durch die Naphtholschmelze gelöst wird. — A. Hillmer<sup>232)</sup> studiert die Löslichkeit von Lignin in Phenolen mit und ohne Anwendung von Salzsäure als Katalysator und stellt Lignin-Phenolverbindungen mit verschiedenen Phenolkomponenten dar. — A. Friedrich und B. Brüda<sup>233)</sup> beschreiben ein Verfahren zur Dar-

<sup>218)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 152, 18; Chem. Ztbl. 26, I, 2676.

<sup>219)</sup> Helv. chim. Acta 7, 928, 1038; Chem. Ztbl. 24, II, 2460; 25, I, 656.

<sup>220)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1760; Chem. Ztbl. 28, II, 2550; LIEBIGS Ann. 448, 121; Chem. Ztbl. 26, II, 881.

<sup>221)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 648, 2197; 60, 957, 1184; Chem. Ztbl. 28, I, 2936, II, 2550; 27, I, 3065; II, 49; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 948; Chem. Ztbl. 28, I, 2936; Brennstoff-Chem. 9, 363; Chem. Ztbl. 29, I, 1009.

<sup>222)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 149, 150; Chem. Ztbl. 26, I, 1140.

<sup>223)</sup> Cellulosechemie 6, 169; Chem. Ztbl. 26, I, 889.

<sup>224)</sup> Roczniki Chemji 7, 591; Chem. Ztbl. 26, II, 881; Monatsh. Chem. 46, 597; Chem. Ztbl. 26, I, 1966.

<sup>218)</sup> Ztschr. Elektrochem. 31, 613; Chem. Ztbl. 26, I, 1394.  
<sup>219)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 461; LIEBIGS Ann. 456, 201; Chem. Ztbl. 28, I, 2264; 27, II, 1354.

<sup>220)</sup> LIEBIGS Ann. 466, 18—72; Chem. Ztbl. 29, I, 230—232.

<sup>221)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2635; Chem. Ztbl. 27, I, 1191.

<sup>222)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1394; Chem. Ztbl. 28, II, 1765.

<sup>223)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1305.

<sup>224)</sup> LIEBIGS Ann. 460, 32; Chem. Ztbl. 28, I, 1167.

<sup>225)</sup> Acta phytotax. 4, 1; Chem. Ztbl. 28, II, 1105.

<sup>226)</sup> Roczniki Chemji 7, 591; Chem. Ztbl. 26, II, 439; 27, I, 2980.

stellung von Primärlignin aus Weißbuchenholz. Mit 13%iger HCl ist ein Lignin mit dem hohen Methoxylgehalt von 20,9% und der Bruttoformel  $C_{38}H_{48}O_{14}$  gewinnbar. Von den fünf Methoxygruppen sind zwei esterartig, die anderen ätherartig gebunden. Bei der Oxydation mit verdünntem  $H_2O_2$  tritt Abspaltung von zwei Methoxygruppen und sechs Kohlenstoffatomen ein; bei der Benzoylierung entsteht ein Tribenzoat. Zwischen Lignin und Vanillin wird nähere Beziehung vermutet. — Auf Grund der Identität von  $\alpha$ -Ligninhydrosulfonsäure und Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure kommt P. Klasson<sup>234)</sup> zu dem Schluß, daß der Baum das Lignin durch Kondensation von Coniferylaldehyd aufbaut. In einer Ablauge finden sich 67% des Lignins als  $\alpha$ -Lignosulfosäure, etwa 40% als  $\beta$ -Lignosulfosäure. Die  $\beta$ -Säure enthält wahrscheinlich eine Kombination von Coniferylaldehyd und -alkohol vom Typus  $R\cdot CH(OH)O\cdot CH_2\cdot R$  und der Formel  $C_{19}H_{18}O_6$ . — Ueber das Verhalten von Lignin und Chlorlignin bei der Herstellung von Zellstoff mittels Chlors hat P. Waentig in dieser Zeitschrift<sup>235)</sup> berichtet. — Gleichfalls in dieser Zeitschrift<sup>236)</sup> hat L. Marcusson seine Auffassung über Lignin und Oxycellulosetheorie dargelegt.

#### Huminsäuren.

Die Fortschritte in der Chemie der Huminsäuren hat W. Fuchs<sup>237)</sup> vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift mitgeteilt.

#### Stärke.

C. S. Hudson, H. Pringsheim und J. Leibowitz<sup>238)</sup> entwickeln eine neue Theorie über die Beziehungen zwischen optischem Drehvermögen und Struktur in der Polysaccharidchemie. Sie wenden das Prinzip der optischen Superposition nach dem Verfahren von Hudson auf die von ihnen erhaltenen Spaltstücke des Stärkemoleküls an. Denkt man sich das Glykosemolekül in zwei Teile, A und B, zerlegt gemäß Formel I und in analoger Weise die Moleküle der Amylobiose II und der Amylotriose III, so ergeben sich für die molekularen Drehungen dieser Zucker folgende Gleichungen:

$$M_{\text{Glykose}} = M_A + M_B$$

$$M_{\text{Amylobiose}} = M_A + M_L + M_{A'} + M_B$$

$$\begin{aligned} M_{\text{Amylotriose}} &= M_A + M_L + M_{A'} + M_L + M_A + M_B \\ &= M_A + M_B + 2M_{A'} + 2M_L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{folglich: } M_{\text{Amylotriose}} - M_{\text{Amylobiose}} &= M_{\text{Amylobiose}} - M_{\text{Glykose}} \\ &= M_{A'} - M_L \end{aligned}$$

Diese beiden Differenzen betragen 25 100 und 28 100; für die Acetate 41 600 und 42 200. Aus der Konstanz dieser Differenz wird geschlossen, daß der in der Amylobiose angenommene  $\gamma$ -Glykosidrest in der Amylotriose zweimal, und zwar mit gleicher Konfiguration, auftritt. Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Di- und Trihexosan (IV und V). Daraus wird abgeleitet, daß die Triamylose aus der Diamylose durch Einschiebung des

<sup>234)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 171; Chem. Ztbl. 28, I, 1280; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 614; Chem. Ztbl. 28, I, 2379.

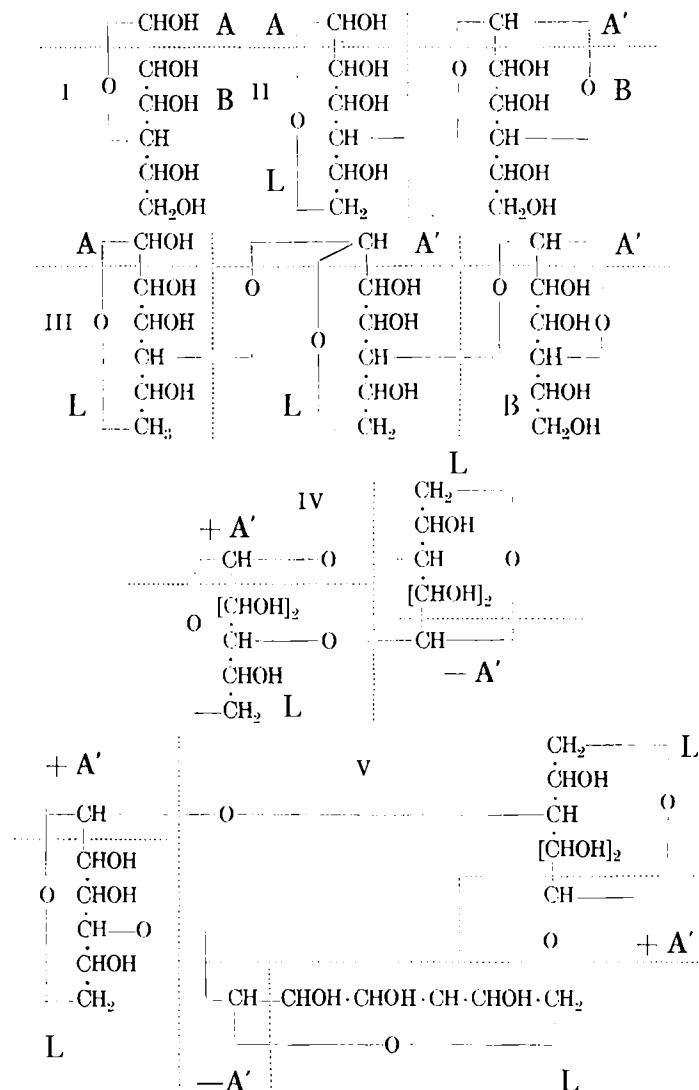
<sup>235)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 493; Chem. Ztbl. 28, II, 237; vgl. L. Kalb u. Mitarbeiter, „Zur Isolierung des Lignins“, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1007; Chem. Ztbl. 28, II, 236; M. Phillips, Chemie des Lignins, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 2037; 50, 1986; Chem. Ztbl. 27, II, 1816; 28, II, 874.

<sup>236)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 898; 40, 48; Chem. Ztbl. 26, II, 1526; 27, I, 1430.

<sup>237)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 851; Brennstoff-Chem. 9, 178, 363; Chem. Ztbl. 28, II, 571; 29, I, 1009.

<sup>238)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 288; Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2808; 26, I, 2567.

gleichen Komplexes hervorgeht, um den auch das Dihexosan erweitert werden muß, um Trihexosan zu ergeben. Aus der Übereinstimmung der  $[\alpha]_D$  der Glieder beider Polyamylosereihen wird eine Stütze für die Au-

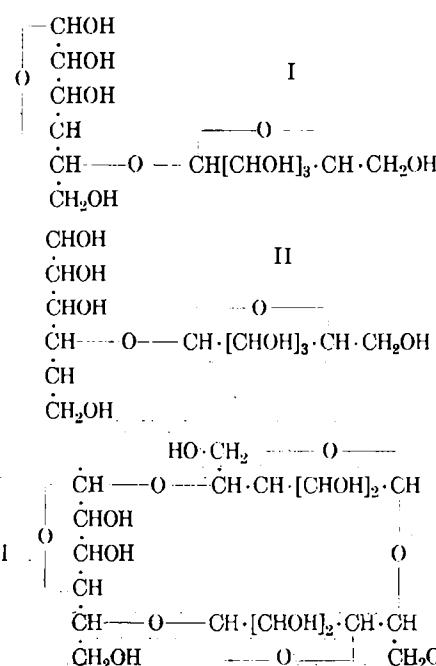


nahme gesehen, daß die Polymerisation der Grundkörper Di- und Triamylose zu den höheren Polyamylosen ausschließlich durch Betätigung von intermolekularen Kräften ohne intramolekulare Hauptvalenzverschiebung erfolgt. — Aus der verschiedenen Wirkungsweise der Amylasen schließt R. Kuhn<sup>239)</sup> auf das Vorhandensein von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen. Bei Einwirkung von  $\alpha$ -Amylase tritt neben der Hydrolyse und der Mutarotation der Zucker noch eine von starkem Anstieg des Drehungsvermögens begleitete Reaktion ein. Daraus ist zu entnehmen, daß je zwei Glykosidreste in der Stärke ungleichartig sind, daß nur immer einer eine 1,4-O-Brücke trägt. — Es werden drei Wege des Stärkeabbaues unterschieden: 1. Hydrolyse durch Malzamylase unter Isomerisierung in der reduzierenden Hälfte des gebildeten Malzzuckers; 2. intraglykosidische Umlagerung in der nicht reduzierenden Hälfte eines Disaccharids durch Pankreasamylase gleichfalls unter Bildung von Maltose; 3. interglykosidische Isomerisierungen, wie z. B. bei der Umlagerung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Polyamylosen, die zu Anhydriden von Trisacchariden führen können. — H. Pringsheim und J. Leibowitz<sup>240)</sup> erreichen

<sup>239)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1965; Chem. Ztbl. 25, I, 235.

<sup>240)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1262; Chem. Ztbl. 25, II, 1363; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 991; 61, 2737; Chem. Ztbl. 26, I, 3403; 27, I, 997.

auf Grund dieser Vorstellungen von Kuhn über den Bau der Stärke durch kombinierte Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen die Bildung von Glykose aus Stärke. Damit scheint die Abwesenheit von Maltosebindungen in der Stärke erwiesen. — Aus dem Verlauf der fermentativen Spaltung von Polyamylosen mit Taka-Diastase geht hervor, daß die Polyamylosen untereinander und von der Stärke verschieden gebaut sein müssen. Dieselben Untersucher<sup>241)</sup> stellen auch Salpetersäureester von Polyamylosen her. Es werden mehrere einheitliche, kristallisierte Nitrate gewonnen. — Methylierungsversuche, die zur Einführung von sechs Methylgruppen führen, und Spaltung der erhaltenen Hexamethylamylobiose beweisen für die Amylobiose die Konstitution einer 4-Glykosido-(1,4)-Glykose-(1,6). — Mol.-Gewichtsbestimmung nach Barger-Rast ergibt, daß Triamylose und  $\beta$ -Hexamylose nicht identisch sind. Die Acetate der Tetramylose und  $\alpha$ -Hexamylose werden in Eisessig und Phenol bis zum Mol.-Gewicht des Diamyloseacetats dispergiert. Die regenerierten und verseiften Acetate zeigen die Mol.-Gewichte der ursprünglichen Kohlenhydrate. — E. Peiser<sup>242)</sup> acetyliert und chloriert Stärke und erhält eine Verbindung  $C_{48}H_{56}O_{42}(CO \cdot CH_3)_{28}Cl$ . Daraus wird der Schluß gezogen, daß die mittlere Aldehydgruppe locker gebunden ist, und daß die ihr benachbarte Alkoholgruppe an der Kettenbildung beteiligt ist. In der Kälte acetylierte Stärke enthält auf 26 Acetylgruppen 8 Monosaccharidreste:  $C_{48}H_{56}O_{42}(CO \cdot CH_3)_{28}$ , von denen die endständigen je vier, die mittelständigen je drei Acetylgruppen enthalten. Acetylierung bei  $44^\circ$  ergibt  $C_{24}H_{28}O_{22}(CO \cdot CH_3)_{14}$ . — J. C. Irvine und J. Macdonald<sup>243)</sup> deuten die Ergebnisse ihrer Methylierungsversuche dahin, daß sie Stärke als einen Stoff ansehen, der aus verschiedenen Polymerisationsprodukten einer Grundsubstanz, die alle in 2,3,6-Triinethylglykose umgewandelt werden können, aufgebaut ist. Für Maltose wird I, für Cellobiose II als wahrscheinlich angenommen. Der einfachste Baustein der

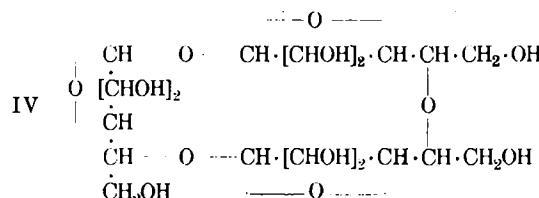


<sup>241)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1889; 59, 2058; 59, 2737; Beitr. zur Chemie der Stärke, ebenda 59, 1001; Chem. Ztbl. 26, I, 55; II, 2157; 27, I, 997; 26, I, 3531.

<sup>242)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 167, 88; 161, 210; Chem. Ztbl. 27, II, 1018; I, 716.

<sup>243)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1502; Chem. Ztbl. 26, II, 1265.

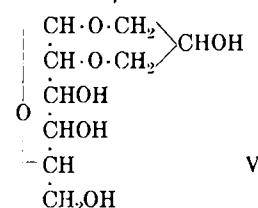
Stärke muß ein Trihexosan oder ein Multiplum davon sein, gemäß III oder IV. Das Vorhandensein von Poly-



amylosen mit gerader Anzahl von C<sub>6</sub>-Ketten fordert die Annahme von Hexahexosan als Grundbaustein, also III bzw. IV verdoppelt.

W. N. Worth und Mitarbeiter<sup>244)</sup> führen in das Triacetat der Stärke in Aceton durch Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung 89% Methoxyl ein.

Durch Erhitzen von Kartoffelstärke in Glycerin gewinnt A. Pictet<sup>245)</sup> Hexa-, Tetra-, Tri- und Dihexosane, an denen er die Beziehungen zwischen Drehungsvormögen und Polymerisationskoeffizienten untersucht. Aus den molekularen Drehungen, die dem Polymerisationskoeffizienten proportional sind, wird der Polymerisationskoeffizient der Stärke zu 18 graphisch extrapoliert.  $(C_6H_{10}O_5)_{18}$  wäre lösliche Stärke. Bei der vollständigen Depolymerisation<sup>246)</sup> bildet sich 1,2-Glycetylenglykose V. Das in der Verbindung enthaltene Hexosan ist  $\alpha$ -Glykosan. Da das früher<sup>247)</sup> aus Stärke gewonnene Trihexosan ein  $\beta$ -Glykosylmaltosan ist, muß bei



der Depolymerisierung mit Glycerin Umlagerung erfolgt sein.

### Glykogen.

Das Triacetat des Glykogens läßt sich nach H. Pringsheim und Mitarbeitern<sup>248)</sup> in Chloroform mit Benzolsulfosäure zum Glykogen desaggregieren, dessen Drehwert und Jodfärbung denen des Glykogens gleich sind, und das bei  $100^\circ$  wieder aggregiert. —

### Dextrine.

J. C. Irvine und J. W. H. Oldham<sup>249)</sup> polymerisieren  $\beta$ -Glykosan durch Erhitzen mit Zn-Staub im Vakuum. Es entstehen drei Dextrine, von denen jedes ein Triacetat liefert. Die Methylierung ergibt auf je sechs Kohlenstoffatome drei Hydroxylgruppen. Die Produkte werden als Heptaglykosan, Tetraglykosan und Triglykosan charakterisiert. Außerdem können ein Di-(trimethylglykosan) und ein Poly-(trimethylglykosan) gefaßt werden. — Nach A. Pictet und Mitarbeitern<sup>250)</sup> gibt Hexahexosan ( $C_6H_{20}O_5)_6$  mit J-Lösung intensiv rote Färbung. Von Dextrinreagenzien wird es nicht gefällt, durch Amylase wird es zu Maltose gespalten. Trihexosan wird mit verdünnter Schwefelsäure zu Glykose um-

<sup>244)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2681; Chem. Ztbl. 29, I, 992.

<sup>245)</sup> Helv. chim. Acta 9, 33; Chem. Ztbl. 26, I, 1965.

<sup>246)</sup> Helv. chim. Acta 10, 276; Chem. Ztbl. 27, I, 2407.

<sup>247)</sup> Helv. chim. Acta 8, 948; Chem. Ztbl. 26, I, 2193.

<sup>248)</sup> Beiträge zur Chemie der Stärke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2011; Chem. Ztbl. 28, II, 2003.

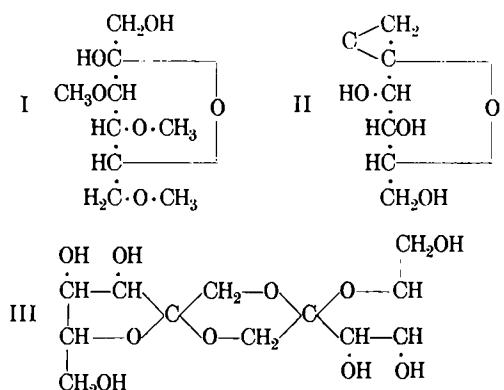
<sup>249)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2903; Chem. Ztbl. 26, I, 2673.

<sup>250)</sup> Helv. chim. Acta 8, 946, 948; Chem. Ztbl. 26, I, 2193.

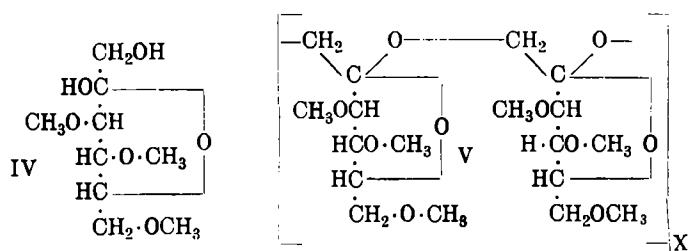
gesetzt, durch Amylase zu Maltose gespalten. Dihexosan ist ein Anhydrid der Maltose, Tetrahexosan ein Polymerisationsprodukt des Dihexosans. —

### Inulin.

An Inulin, das aus der Verseifung des Acetats dargestellt worden ist, machen H. Pringsheim und Mitarbeiter<sup>251)</sup> die Beobachtung, daß es nicht wieder aggregiert; kryoskopische Bestimmung der Teilchengröße ergibt Abfall von viermal zu dreimal zu zweimal C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Bei der Disaccharidstufe bleibt die Verkleinerung stehen. Inulin wird, da es aus  $\gamma$ -glykosidischen Fructoserenen aufgebaut ist, leichter als andere Polysaccharide hydrolysiert. Die Desaggregation des Inulinacetats in Chloroform mit Benzolsulfösäure führt daher nicht zu einem Hexoseanhydrid<sup>252)</sup>. — M. Bergmann und E. Knehe<sup>253)</sup> erklären das Inulin auf Grund von Acetylierungs- und Diffusionsversuchen am Acetylierungsprodukt für ein Difructoseanhydrid, das durch eine kräftige Tendenz zur Ausbildung übermolekularer Verbände ausgezeichnet ist. — H. H. Schulbach und H. Elsen<sup>254)</sup> gelingt es, aus den Acetonierungsprodukten der Fructose ein neues Fructoseanhydrid herauszuholen, das bei der Methylierung das Hexamethyllderivat eines Difructoseanhydrids ergibt. Dieses liefert bei der Hydrolyse 3,4,6-Trimethylfructose <2,5> (I), die auch aus Trimethylinulin entsteht. Das Fructoseanhydrid hat die Formel II, das Dimere III. Es wird als Grundkörper des Inulins betrachtet.



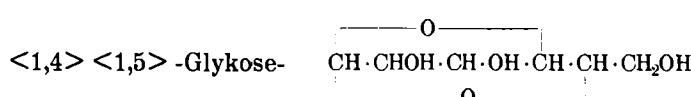
H. Vogel und A. Pictet<sup>255)</sup> depolymerisieren Inulin durch Erhitzen mit Glycerin unter Vakuum und erhalten je nach Bedingungen Mono-, Di- und Trifructosan. — W. N. Haworth und Mitarbeiter<sup>256)</sup> methylieren Inulin mit Dimethylsulfat und  $\text{CH}_3\text{J}$  und bekommen ein Trimethylprodukt, von dem sie beweisen, daß die Hydroxyle 1 und 2 nicht methyliert sind. Aus dem oxydativen Abbau wird die Formel IV für die Trimethyl- $\gamma$ -fructose aus Inulin, für das methylierte Inulin selbst Formel V



abgeleitet. — Molekulargewichtsbestimmungen sprechen dafür, daß im Inulin mindestens 20—24 Fructosereste verkettet sind. —

Lichenin.

Unter Hinweis auf die große Ähnlichkeit zwischen den Röntgendiagrammen von Lichenin und umgefällter Hydratcellulose erklärt R. O. Herzog<sup>257)</sup> die kristallisierten Elementarkörper von Lichenin und  $\beta$ -Cellulose für identisch. — Durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin auf 240° erhalten H. Pringsheim und Mitarbeiter<sup>258)</sup> Lichosan, das sie als den Elementarkörper dieses Polysaccharides auffassen. Dieses assoziiert sich in Wasser wieder zu einer unlöslichen Verbindung, deren Röntgenspektrum Identität mit dem ursprünglichen Lichenin wahrscheinlich macht. Lichosan wird als ein



anhydrid aufgefaßt. — M. Bergmann und E. Knehe<sup>259)</sup> halten Pringsheim's Lichosan für ein durch Asche verunreinigtes Präparat, wodurch das geringe Mol.-Gewicht vorgetäuscht wird. Sie selbst erhalten ein Lichosan vom Mol.-Gewicht 575—622. Diese schonende Acetylierung führt zu einer molekulardispersierenden Triacetylverbindung, die bei der Spaltung eine Verbindung vom Mol.-Gewicht 583 und 670 ergibt. Das Präparat wird Lichohecosan genannt; es reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Wie P. Karrer und Mitarbeiter<sup>260)</sup> mitteilen, baut eine Schneckenfermentlösung, der die Cellobiase durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  völlig entzogen ist, Lichenin zu einem Trisaccharid, Lichotriose genannt, ab.

e) Glykoside.

## Konstitutionsermittlungen

A. Windaus und Mitarbeiter<sup>261)</sup> teilen die Isolierung des Gitoxins aus Digitalisblättern mit. Es hat die Formel  $C_{42}H_{66}O_{14}$  +  $H_2O$  und wird zu Digitoxose und Gitoxigenin,  $C_{24}H_{34}O_5$ , hydrolysiert, aus dem ein dreifach ungesättigtes Monoxyllacton,  $C_{24}H_{32}O_3$ , das Dianhydrogitoxigenin, entsteht. Es ist mit Digitaligenin identisch. Die Verschiedenheit der Glykoside aus Digitalinum verum und Gitoxin erstreckt sich wahrscheinlich nur auf die Zuckerkomponente. — Weiterhin wird über einige aus Digitogenin durch Oxydation mit Salpetersäure bzw. Permanganat erhaltene Säuren, Lactone und Ester berichtet<sup>262)</sup>. Dem Digitoxin entspricht gemäß Analysen, Mol.-Gewichtsbestimmungen und Spaltstücken die Formel  $C_{41}H_{66}O_{13}$  am besten. Digitoxigenin erhält dann die Formel  $C_{23}H_{34}O_4$ , und die Spaltung verläuft nach  $C_{41}H_{66}O_{13} + 3 H_2O = C_{23}H_{34}O_4 + 3 C_6H_{12}O_4$ . — Das aus Digitoxin erhaltliche Sublimat ist

<sup>257)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 152, 119; Chem. Ztbl. 26, I, 2676.

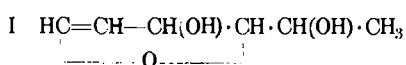
<sup>258) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2135; LIEBIGS Ann. 450, 255; Chem. Ztbl. 26, I. 622; 27, I. 1151.</sup>

<sup>259</sup>) LIEBIGS Ann. 448, 76; Chem. Ztrbl. 26, II, 558.

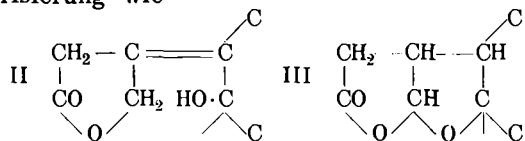
<sup>260</sup>) Helv. chim. Acta 8, 248; Chem. Ztrbl. 25, II, 1953.  
<sup>261</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1515; Chem. Ztrbl. 26, I, 407; vgl. Kraft u. Kiliani, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 252, 18; Chem. Ztrbl. 1914, I, 2110; vgl. M. Cloetta, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 112, 261; Chem. Ztrbl. 26, II, 771.

<sup>222)</sup> Reindarstellung des Digitonins, Ztschr. physiol. Chem. 150, 205; 151, 86; Chem. Ztrbl. 26, I, 1418, 2199; Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2503. — Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1926, 1, 170; Chem. Ztrbl. 27, I, 2912.

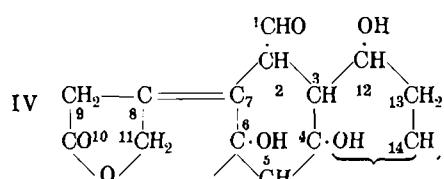
Anhydrogititoxose,  $C_6H_{10}O_5$ , die Konstitution I besitzt. Auf Grund ihrer Abbaustudien an Strophanthidin nehmen W. A. Jacobs und Mitarbeiter<sup>263)</sup> an, daß in



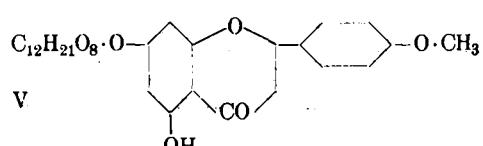
diesem Glykosid eine  $\gamma$ -Ketosäure vorliegt, und zwar in Form ihres Enol-Lactons. Die im Strophanthidin, Dihydro- und Dianhydrostrophanthidin vorhandene CO-Gruppe scheint aldehydischer Natur zu sein<sup>264)</sup>. Aus dem Samen von Strophanthus courmonti ist ein Enzym gewinnbar, das aus K-Strophanthin- $\beta$  Glykose abspaltet, ohne die Aglykon-Cymarosebindung anzutasten<sup>265)</sup>. Daraus folgt, daß K-Strophanthin- $\beta$  das Glykosidocymarosid des Strophanthidins ist. — Auf Grund der Erscheinung, daß die Aglycone des Ouabains und der Digitalisglykoside die gleichen Farbreaktionen geben wie Strophanthidin, wird Strukturähnlichkeit mit den Strophanthidinen vermutet. — Periplogenin<sup>266)</sup>,  $C_{23}H_{24}O_5$ , ist mit Gitoxygenin isomer. Ihm kommt die Teilformel II eines  $\Delta\beta,\gamma$ -Lactons zu. Es erleidet mit Alkali ebenfalls Isomerisierung wie



Strophanthidin und Digitoxigenin, wobei Isoperiplogenin-III entsteht. Kombestrophanthin<sup>267)</sup> ist von Hispidusstrophanthin in bezug auf die Bindungsart der Glykose verschieden. Die bisherigen Abbaustudien führen für das Strophanthidin zu der Teilformel IV.



— S. Dutt<sup>268)</sup> untersucht Rottlerin aus indischem Kamala. Es enthält wahrscheinlich zwei Phloroglucinreste, einen  $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot C$ -Rest und einen Benzolkern mit wenigstens 3 Seitenketten. — S. Hattori<sup>269)</sup> isoliert aus den Blättern von Robinia pseudacacia L. das Glykosid Acaciin,  $C_{28}H_{32}O_{18}$ , (V) das bei der Hydrolyse in den Flavonkörper  $C_{16}H_{12}O_5$ , der mit Apigenin-4-methyläther identisch ist, und 2 Moleküle Rhamnose zerfällt.



<sup>263)</sup> Journ. biol. Chemistry 64, 383; Chem. Ztbl. 26, I, 405.

<sup>264)</sup> Journ. biol. Chemistry 65, 491; Chem. Ztbl. 26, I, 953; vgl. Windaus und Mitarbeiter, Über Cymarin und Strophanthin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1509; Chem. Ztbl. 26, I, 406.

<sup>265)</sup> Journ. biol. Chemistry 67, 609; 74, 787, 795; 78, 573; 68, 107; Chem. Ztbl. 26, II, 220; 27, I, 294; 28, I, 520—26; II, 2368.

<sup>266)</sup> Journ. biol. Chemistry 79, 519; Chem. Ztbl. 29, I, 79.

<sup>267)</sup> Journ. biol. Chemistry 79, 531; Chem. Ztbl. 29, I, 80.

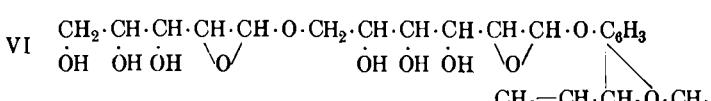
<sup>268)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2044; Chem. Ztbl. 26, I, 409.

<sup>269)</sup> Acta phytochim. 2, 99; Chem. Ztbl. 26, I, 955.

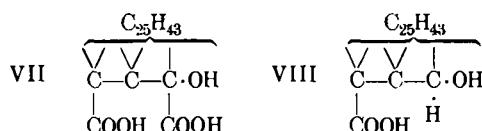
M. Bridel und C. Béguin<sup>270)</sup> gewinnen aus den Blüten von Ulex europeus L. das kristalline Glykosid Ulexosid, das durch Rhamnodiastase zu Ulexogenol hydrolyzierbar ist. — In den Blättern von Salix triandra L. steckt das Glykosid Rutosid, das ebenfalls mit Rhamnodiastase spaltbar ist. Es entstehen Quercetinglykose und Rhamnose. In der Rinde kommt das Glykosid Salidrosid vor, das mit Emulsin Glykose und ein ätherisches Öl von Rosengeruch abspalten. — O. Dafer und Mitarbeitern<sup>271)</sup> gelingt die Darstellung von reinem Cyclamin aus Cyclamenknollen. Das Glykosid enthält d-Glykose und l-Arabinose; seine Hydrolyse erfolgt nach:



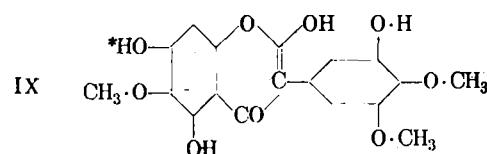
Dem Gein erteilen H. Hérissey und Mitarbeiter<sup>272)</sup> die Formel  $C_{21}H_{30}O_{11} \cdot H_2O$ . Die fermentative Spaltung liefert Vicianose und Eugenol, die Säurespaltung d-Glykose, l-Arabinose und Eugenol. Die Aldehydgruppe des Glykoserestes muß mit dem Hydroxyl des Eugenols verbunden sein (VI), da Gein nicht reduziert.



Aucubin hat nach M. Bergmann und Mitarbeitern<sup>273)</sup> die Formel  $C_{15}H_{24}O_{10} = C_{15}H_{22}O_9 + H_2O$ . Bei der Acetylierung entsteht eine Acetylverbindung,  $C_{15}H_{16}O_9(CO\cdot CH_3)_6$ , die mit  $Br_2$  zwei isomere Bromide liefert,  $C_{27}H_{33}O_{16}Br$ . — Für Chinovasäure,  $C_{30}H_{46}O_5$ , den zuckerfreien Bestandteil des Glykosids Chinovin, stellen H. Wieland und Mitarbeiter<sup>274)</sup> die Teilformel VII auf. Die Brenzreaktion ergibt Brenzchinovasäure VIII; unter den Spaltprodukten mit konzentrierter Schwefelsäure befindet sich auch Novasäure. — Aus den Blättern von Fatsia japonica extrahiert K. Ohata<sup>275)</sup> zwei neue Saponine, Fatsiasapotoxin und Fatsin. Fatsiasapotoxin hat die empir. Formel  $C_{37}H_{62}O_{10}$  und gibt bei der Hydrolyse das Sapogenin I,  $C_{32}H_{54}O_4$ ; Fatsin hat die empirische Formel  $(C_{31}H_{53}O_9)_2$ . Aus den Produkten der Hydrolyse werden Sapogenin II,  $C_{18}H_{30}O_3$ , und Sapogenin,  $C_{18}H_{28}O_5$ , herausgezogen. — Dem Irigenin, dem Stammkörper des Glykosids Iridin aus Veilchenwurzel, legt W. Baker<sup>276)</sup> die nachstehende Konstitution IX bei; der Glykoserest hängt an der mit Stern bezeichneten OH-Gruppe.



säure befindet sich auch Novasäure. — Aus den Blättern von Fatsia japonica extrahiert K. Ohata<sup>275)</sup> zwei neue Saponine, Fatsiasapotoxin und Fatsin. Fatsiasapotoxin hat die empir. Formel  $C_{37}H_{62}O_{10}$  und gibt bei der Hydrolyse das Sapogenin I,  $C_{32}H_{54}O_4$ ; Fatsin hat die empirische Formel  $(C_{31}H_{53}O_9)_2$ . Aus den Produkten der Hydrolyse werden Sapogenin II,  $C_{18}H_{30}O_3$ , und Sapogenin,  $C_{18}H_{28}O_5$ , herausgezogen. — Dem Irigenin, dem Stammkörper des Glykosids Iridin aus Veilchenwurzel, legt W. Baker<sup>276)</sup> die nachstehende Konstitution IX bei; der Glykoserest hängt an der mit Stern bezeichneten OH-Gruppe.



<sup>270)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 183, 75, 231; Chem. Ztbl. 26, II, 1289 f.

<sup>271)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 264, 409; Chem. Ztbl. 26, II, 2437.

<sup>272)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 183, 1307; 181, 565; Chem. Ztbl. 27, I, 1025; 26, I, 2358.

<sup>273)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 935; Chem. Ztbl. 27, I, 2746.

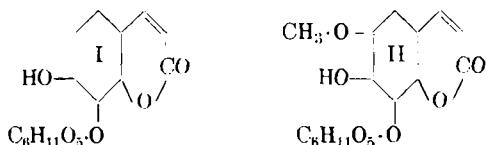
<sup>274)</sup> LIEBIGS Ann. 453, 83; Chem. Ztbl. 27, I, 2833.

<sup>275)</sup> Ber. ges. Physiol. 40, 348; Chem. Ztbl. 27, II, 1157.

<sup>276)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 1022; Chem. Ztbl. 28, II, 158.

## Synthesen.

F. Wessely und Mitarbeiter<sup>277)</sup> können durch Abbau die Konstitution des synthetischen Daphnins beweisen. Es ist ein 8-Glyko-7,8-dioxycumarin (I). Für das Fraxin wird Formel II sichergestellt.



P. A. Levene und Mitarbeiter<sup>278)</sup> synthetisieren Theophyllinpentoside. Als Zuckerkomponenten werden Xylose und Ribose in Form ihrer Acetobromverbindungen angewandt. Die in 7-Stellung gezuckerten Theophylline haben mit den natürlichen Nucleosiden die größte Ähnlichkeit. — B. Helferich und Mitarbeiter<sup>279)</sup> stellen Verbindungen von Aldosen mit Harnstoff her zum Zweck der Synthese von N-haltigen Glykosiden, von denen die Darstellung des Veronaltetracylglykosids gelingt. — Eine neue Salicinsynthese bringt A. Kuhn<sup>280)</sup>. Bei Behandlung von Tetracetyl-β-o-Kresyl-glykosid mit Brom entsteht Tetracetylsalicinbromid, das mit Silber-

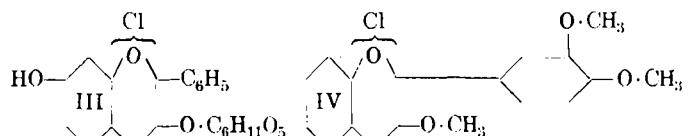
<sup>277)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 115, 120; Chem. Ztrbl. 29, I, 1006.

<sup>278)</sup> Journ. biol. Chemistry 65, 463, 469; Chem. Ztrbl. 26, I, 1190 f.

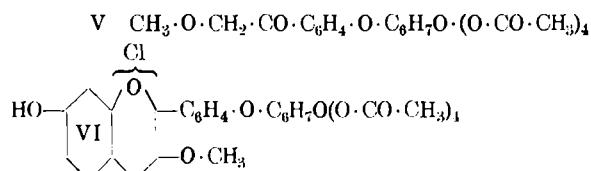
<sup>279)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 69; Chem. Ztrbl. 26, I, 1967.

<sup>280)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 262; Chem. Ztrbl. 26, I, 2590.

carbonat Tetracetylsalicin gibt. Dieses wird in die Pentacetylverbindung übergeführt und mit Natrium zu Salicin entacetyliert. — Versuche zur Synthese von Anthocyaninen unternehmen A. Robertson und R. Robinson<sup>281)</sup>.  $\omega$ -O-Tetracetylglykosidoxyacetophenon kondensiert sich mit  $\beta$ -Resorcyaldehyd zu einem Produkt, das mit Ammoniak 3,β-Glykosidoxy-7-oxyflavyliumchlorid liefert (III). Mit  $\omega$ -Methoxyacetoveratron



entsteht entsprechend 7-Glykosidoxy-3,3',4'-trimethoxyflavyliumchlorid IV. Aus p-(Tetracetyl-β-glykosidoxy)- $\omega$ -methoxyacetophenon V lässt sich durch Kondensation mit Resorcyaldehyd das Anthocyan VI aufbauen<sup>282)</sup>.



(Fortsetzung folgt.)

<sup>281)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 242; Chem. Ztrbl. 27, I, 2427.

<sup>282)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1713; Chem. Ztrbl. 26, II, 2180.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Quantitative Analyse des Hanföles.

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN<sup>1)</sup> und Prof. S. JUSCHKEWITSCH (Smolensk).

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 11. Dezember 1929.)

Die klimatischen Verhältnisse bedingen infolge ihres Einflusses auf Flora und Fauna die jeweils verschiedene Bedeutung einzelner Fette für bestimmte Länder. In tropischen Gegenden spielen Palmkern- und Cocosfett eine überragende Rolle, in den nordischen Ländern die Trane, in der Mandschurie das Sojaöl, in Amerika das Baumwollsamenöl, in Rußland das Sonnenblumenkernöl usw. Infolgedessen schwankt auch die Wertschätzung der einzelnen Fette; so baut sich z. B. auf dem bei uns teuersten Speiseöl, dem Olivenöl, an anderen Orten die fettverarbeitende Industrie auf (Seifenindustrie<sup>2)</sup>).

In Rußland ist das Sonnenblumenkernöl das bei weitem verbreitetste Fett. Ihm stehen aber in einigen Distrikten das Leinöl und das Hanföl ebenbürtig zur Seite. Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn M. L. Bratnianan, Moskau, einige statistische Angaben über die Kultur der Ölsaaten in Rußland und insbesondere über den Anteil von Leinsaat und Hanfsaat.

Produktion der wichtigsten Ölsaaten in Rußland (in 1000 t)

	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29
Sonnenblumenkerne .	2 222	1 545	2 131	2 160
Leinsaat . . . . .	583	537	518	563
Hanfsaat . . . . .	548	530	596	534
Baumwollsamen . . .	377	373	479	574

<sup>1)</sup> Studien auf dem Fettgebiet, 18. Mitteilung.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Ausbau der Seifenindustrie in der Türkei, Chem.-Techn. Rundschau 44, 1281 [1929].

Somit überstieg 1927/28 in Rußland der Anbau von Hanf die Kultur der Leinsaat. Er machte 15,9 bzw. 11,6% der Gesamtverarbeitung der Ölsaaten aus. Berechnet man den Anteil der daraus gewonnenen Öle an der gesamten Ölgewinnung in Rußland, so ergibt sich folgendes Bild (in Prozenten):

	1925/26	1926/27	1927/28
Leinöl . . . . .	15,7	18,2	13,5
Hanföl . . . . .	11,1	12	12,5

Die wichtigste Anwendung, in einer Menge von 60—65% der Produktion, findet das Hanföl als Nahrungsmittel. Die Bauern nennen es bisweilen „berauschendes Öl“, da anscheinend Bestandteile des Unverseifbaren (ätherisches Öl, Cannabinol, in Spuren?) auf das Nervensystem einwirken. Die restlichen Mengen werden technisch verarbeitet und dienen als Rohstoff beim Sieden der sogenannten „grünen“ Seife, und zur Bereitung des Hanfölfirnis. Letzterer trocknet zwar etwas langsamer als Leinölfirnis, wird aber zu größeren Malerarbeiten viel benutzt.

Die Abkommandierung des einen von uns nach Deutschland, zum Studium neuer fettanalytischer Methoden, schuf die Gelegenheit zu einer eingehenderen Untersuchung des Hanföles. Sonnenblumenkernöl<sup>3)</sup>) und

<sup>3)</sup> Apoth.-Ztg. 41, 938 [1926].