

violette Färbung des Ausgangsmaterials. Durch Chlorphosphor wird sie in ein Chlorid verwandelt, mit dem wir hoffen, dieselben Synthesen wie mit den entsprechenden Derivaten der Gallussäure und Pyrogallol-carbonsäure ausführen zu können. E. Fischer.

311. Richard Willstätter und László Zechmeister: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. I.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Konzentrierte Salzsäure wirkt, wie A. Béchamp¹⁾ im Jahre 1856 gefunden hat, auf Cellulose lösend, sie ist aber für diesen Zweck noch nicht nützlich geworden, weil die rauchende Säure des Handels nur langsam und schwierig einwirkt. Nach Béchamp verwandeln die konzentrierten Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, die Baumwolle zunächst in breiartige Massen und lösen sie dann. Meistens hat Béchamp, namentlich in seinen späteren Untersuchungen über die optische Aktivität der Cellulose, zum Lösen in Salzsäure die Fällung verwendet, die man aus der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit Essigsäure erhält.

Zum Verzuckern der Cellulose sind Reagenzien gesucht worden, z. B. von E. Flechsig²⁾, die Lösungs- und Invertierungsmittel zu gleicher Zeit sind; Flechsig nennt die Salzsäure ein schlechtes Lösungsmittel. Unsere heutige Kenntnis hierüber wird von C. G. Schwalbe in der »Chemie der Cellulose« folgendermaßen wiedergegeben³⁾:

»Es ist aus der Laboratoriumspraxis zur Genüge bekannt, daß Filtrierpapier, also Cellulose, der Wirkung rauchender Salzsäure nicht lange widersteht, sondern allmählich durch Zerfall der Fasern in Breiform übergeht und sich teilweise löst.« Und ferner: »Bei starker Salzsäure ist der Angriff wohl noch viel beträchtlicher. Enthält die Salzsäure Chlorzink, so findet reichliche Lösung der Cellulose statt.«

Die Beobachtung von Béchamp ist also ohne Einfluß geblieben, wahrscheinlich infolge des Fehlens genauer Angaben⁴⁾.

¹⁾ A. ch. [3] 48, 458 [1856]; C. r. 42, 1210 [1856]; 51, 255 [1860].

²⁾ H. 7, 523 [1883].

³⁾ S. 69.

⁴⁾ Wir haben den Abhandlungen von Béchamp nicht entnehmen können, wie er die Cellulose mit Salzsäure in Lösung gebracht hat. Nur an einer viel späteren Stelle (C. r. 100, 370 [1885]) findet sich bei ihm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.2 erwähnt. Wenn mit dieser Angabe die Dichte 1.200 ge-

Es gelingt nicht, mit der üblichen konzentrierten Salzsäure Cellulose zu lösen. Für die Anwendbarkeit der Säure finden wir es entscheidend, daß ihre Konzentration höher ist als die der Handelsorten. Salzsäure von 37.6 % Chlorwasserstoff bewirkt bei eintägiger Einwirkung unter Schütteln Zerkleinerung und Gelatinierung der Cellulose. Ganz anders verhält sich Cellulose gegen Salzsäure von mehr als 40 % Chlorwasserstoff, zweckmäßig etwa 41 %¹⁾. Baumwolle löst sich darin reichlich und in wenigen Sekunden auf und die Säure vermag auch dem Holze rasch die gesamte Cellulose zu entziehen. Anfangs läßt sich die Cellulose aus der Lösung vollständig wieder ausfällen; allmählich erfolgt ihre Hydrolyse, so daß immer weniger Fällbares vorhanden ist, endlich enthält die Flüssigkeit nur noch Glucose.

Die Salzsäure bietet gegenüber der viel benützten Schwefelsäure einen großen Vorteil in ihrer Anwendung zur Hydrolyse. Die Schwefelsäure verbindet sich mit den Polyosen zu Estersäuren, die erst durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Alkohol zerlegt und dann in der Hitze weiter verzuckert werden müssen; dieser Prozeß läßt sich optisch nicht verfolgen. Die Hydrolyse durch Salzsäure verläuft in der Kälte vollständig und läßt sich von Anfang bis zum Ende mit dem Polarimeter beobachten. Die Methode verdient wohl ausgedehntere Anwendung zur Untersuchung der höheren Kohlehydrate.

Die Verzuckerung der Baumwolle durch die Salzsäure in der Kälte erreicht bei 1-prozentigen Lösungen in 1—2 Tagen ihr Ende und ergibt eine Ausbeute von 106—107 % des Gewichtes der Baumwolle, also 95—96% der Theorie an Glucose, die wir sowohl durch Polarisation wie durch Reduktion von Fehlingscher Lösung bestimmt haben. Die Aufgabe der quantitativen Verzuckerung von Cellulose (und von Holz) ist dadurch gelöst, nachdem man sie seit fast hundert Jahren durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure in der Hitze zu lösen versucht hat.

meint ist (entsprechend 39.1 % nach Lunge und Marchlewski), dann war seine Säure zum Lösen von Cellulose nicht gut geeignet. Nicht ohne weiteres verständlich ist es, daß die Lösungen von Béchamp noch nach 6 Stunden inaktiv waren (C. r. 100, 370 [1885]), während unsere entsprechenden Lösungen (5-proz.) schon in 1 Stunde erhebliche Zuckerbildung zeigten. Es ist daraus zu schließen, daß die Chlorwasserstoff-Konzentration in den Versuchen von Béchamp doch niedriger war, wahrscheinlich infolge von Filtrationen.

¹⁾ Unser Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Cellulose ist zum Patent angemeldet worden.

Grundlegend war die Entdeckung von H. Braconnot¹⁾, der Leinwand in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach dem Verdünnen gekocht hat; durch Ausfällen der Schwefelsäure und Eindampfen erhielt er einen vergärbaren Zucker, den er für identisch erklärte mit der Glucose aus Weintrauben oder Stärkemehl. Braconnots Ausbeute betrug 23.3 g aus 20.4 g Leinwand, während die theoretische Ausbeute 22.6 g betragen würde; aber sein Präparat war weder einwandfrei getrocknet noch rein. Es ist keinem von den vielen Forschern, die diese Angabe nachgeprüft haben, gelungen, die von Braconnot beschriebene Ausbeute bei genauer Bestimmung zu erzielen.

Erst 1883 hat Flechsig²⁾ den Beweis erbracht, daß der Zucker von Braconnot in der Tat Glucose ist, und er hat in seinen besten Versuchen Zuckerausbeuten von 95—98.6 %³⁾ zu erzielen geglaubt. Die Bestimmungen geschahen aber nur durch die Reduktion von Kupferlösung, also nach einer Methode, die bei der Anwendung auf Zuckerlösungen, die lang mit Säure gekocht worden sind, zu hohe Werte gibt. C. G. Schwalbe und W. Schulz⁴⁾ haben die Richtigkeit der Ausbeuteangaben von Flechsig bestritten. Von Wichtigkeit sind daher die letzten Untersuchungen von H. Ost und L. Wilkening⁵⁾, worin die nach Braconnot erhaltenen Zuckerlösungen auf ihr Drehungs- und ihr Reduktionsvermögen genauer geprüft werden.

Nach der Bestimmung mit der Reduktionsmethode finden Ost und Wilkening Glucose zwischen 73.4% und 113.5 % vom Gewicht der Cellulose (theoretisch 111.1 %). Bei den vier besten Versuchen wurde das spezifische Drehungsvermögen ermittelt und zwar: 29.4—44.8° anstatt 52.5°. Die Ausbeute an Glucose hat daher nur 56—85% der Theorie erreicht. Es zeigt sich, in welchem Maße hier die alleinige Bestimmung durch Reduktion von Kupferlösung irreführen würde.

Überraschend ist es, daß die Ausbeute an Glucose bei unserer Salzsäure-Methode nicht durch Bildung von Isomaltose herabgedrückt wird. Emil Fischer⁶⁾ hat entdeckt, daß aus Glucose in salzsaurer Lösung die Isomaltose entsteht, die erste synthetisch erhaltene Biose. Wir finden nun, daß ihre Bildung nur in der von E. Fischer angewandten konzentrierten Glucoselösung erfolgt. Diese zeigt beim Stehen eine wesentliche Zunahme des Drehungsvermögens, während die ver-

¹⁾ A. ch. 12, 172 [1819].

²⁾ H. 7, 523 [1883].

³⁾ Aus der Arbeit von Flechsig ist nicht zu entnehmen, ob seine Ausbeute in Prozenten der Cellulose oder der theoretischen Glucosemenge angegeben ist. Er verzeichnet: »In Zucker umgewandelte Menge Baumwolle«.

⁴⁾ B. 48, 913 [1910].

⁵⁾ Ch. Z. 34, 461 [1910].

⁶⁾ B. 23, 3687 [1890]; 28, 3024 [1895].

dünnte Lösung der Glucose in rauchender Salzsäure in ihrer Drehung tagelang konstant bleibt.

Den Verlauf der Hydrolyse von Cellulose in der salzsauren Lösung haben wir im Polarimeter verfolgt.

Die Lösungen sind anfangs inaktiv; die Ablesungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Nullpunktsbestimmung. Das Verhalten der Cellulose, welche durch Kompensation innerhalb ihres Moleküls inaktiv ist, bedeutet einen wesentlichen Unterschied von der Stärke. Unsere Beobachtung bestätigt die wichtige Angabe¹⁾ von Béchamp, die mit Unrecht von A. Levallois²⁾ bestritten wurde und seitdem als unentschieden galt oder zumeist unbeachtet geblieben ist. Unsere 1-prozentigen Celluloselösungen (1 g in 100 ccm salzsaurer Lösung) beginnen in 1 Stunde Aktivität zu zeigen, die je nach der Stärke der Säure im Laufe von 24—48 Stunden bis zum Drehungsvermögen der Glucose ansteigt. Die Lösung enthält dann in der Tat nichts anderes als Glucose, während Béchamp³⁾, der ihre starke Rechtsdrehung wahrgenommen hat, angenommen zu haben scheint, daß sie Stoffe enthalte, welche sich in Glucose überführen lassen. Zur vollständigen Erkenntnis des Sachverhalts ist Béchamp wahrscheinlich deshalb nicht gelangt, weil die Drehung der Glucose, wie wir unten zeigen, mit der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in außerordentlichem Maße ansteigt; wir beobachteten $[\alpha]_D$ wachsend von 53—180°.

Das Ansteigen des Drehungsvermögens der Cellulose-Salzsäure verläuft nicht gleichmäßig, sondern bei jedem Versuche war nach einigen Stunden für kurze Zeit ein Stillstehen zu beobachten, welches mit dem Auftreten eines Zwischenproduktes im Zusammenhang stehen wird.

Die Aktivität in irgend einem Zeitpunkte kann entweder von höherem Zucker mitbedingt sein oder nur von fertiger Glucose herühren. Der eine Fall ist in den ersten Stunden des Versuches gegeben, der zweite im späteren Verlauf zu beobachten. In den Anfangsstunden ergibt sich nämlich aus der spezifischen Drehung mehr

¹⁾ C. r. 99, 1027 [1884]; 100, 279 und 368 [1885]. Béchamp hat im Streit mit Levallois dargetan, daß sich ebenso wie Kupferoxyd-ammoniak-cellulose-Lösung auch die Kupferoxyd-ammoniak-Lösung allein verhält, und daß die unklaren Beobachtungen von Drehung bei diesen Kupferlösungen in dem benützten Halbschattenapparat nicht auf optische Aktivität schließen lassen. Die entscheidende Untersuchung von Béchamp scheint in Vergessenheit geraten zu sein; die referierende Literatur wird seinem Verdienste nicht gerecht.

²⁾ C. r. 98, 44 und 732 [1883]; 99, 1122 [1884].

³⁾ C. r. 99, 1028 [1884].

Glucose als aus dem Reduktionsvermögen; es ist also ein zusammengesetzter Zucker in Lösung. Die noch vorhandene, durch Verdünnen fällbare Polyose ist nämlich inaktiv oder fast inaktiv. Trennt man die dextrinartigen von den leicht löslichen Produkten ab und behandelt man die letzteren weiter mit Salzsäure, so steigt ihre spezifische Drehung infolge der zu Ende gehenden Hydrolyse zu Glucose. Man kann so in jedem Zeitpunkt die Menge Glucose ermitteln, die den gebildeten wasserlöslichen Zuckern entspricht. Im späteren Verlauf der Cellulose-Verzuckerung finden wir nach dem Drehungsvermögen und der Kupferzahl den gleichen Wert von Glucose. Es scheint daraus hervorzugehen, daß im späteren Verlauf der Reaktion in der Zeiteinheit weniger Zwischenprodukt (z. B. Cellobiose) entsteht als in Glucose weiter zu zerfallen vermag.

Die optische Beobachtung der Reaktion soll uns zur Grundlage für präparative Versuche über den Abbau der Cellulose dienen.

Löslichkeit der Cellulose in Halogenwasserstoffen.

In gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure (1.19) löst sich Cellulose nicht, auch nicht in der Säure 1.196. In dieser wird die Baumwollfaser durchsichtig, man nimmt sie erst auf Zusatz von Wasser wieder wahr. Diese Säuren wirken allmählich gelatinierend.

Als Lösungsmittel eignet sich hingegen rauchende Salzsäure von höherer Dichte als 1.200, nämlich einem Chlorwasserstoffgehalt von 40—42 %. Wir verwenden zumeist Säuren vom spez. Gewicht 1.204, 1.209 und 1.212 (bei 15° bestimmt), d. i. vom ungefähren Chlorwasserstoffgehalt 39.9, 40.8 und 41.4 %.

Übergießt und schüttelt man getrocknete oder luftfeuchte Baumwolle (oder Filtrierpapier) mit überschüssiger Säure 1.209 bei Zimmertemperatur, so geht in zehn Sekunden die Cellulose klar in Lösung; bei 0° erfolgt die Lösung langsamer. Mit der Säure 1.204 schütteln wir in der Stöpselflasche eine Minute oder ein paar Minuten. Zunächst wird die Baumwolle gelatinisiert, dann entsteht eine von Gasblasen etwas getrübe viscose Lösung, die in etwa einer Viertelstunde dünnflüssig wird.

Zur Gewinnung konzentrierterer Lösungen trägt man die Baumwolle in die Salzsäure ein und knetet sie damit. Wir konnten mit der Säure 1.204 7 %, mit der Säure 1.209 bei Zimmertemperatur 12—13 %, mit der Säure 1.212 etwa 15 % Cellulose lösen.

Die Lösungen sind anfangs farblos und klar, in einem Tage bildet sich öfters eine sehr geringe flockige Abscheidung, nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit hellgelb und später dunkelgelb; dann

scheidet sie dunkelbraune Stoffe ab. Ebenso verhält sich Traubenzucker in der Salzsäure.

Beim Absaugen von Chlorwasserstoff im Vakuum erfolgt keine Abscheidung; die Hydrolyse wird verlangsamt.

Beim Verdünnen verhalten sich die mehr oder weniger viscosen Cellusolösungen einander ähnlich. Versetzt man sie in den ersten 30—45 Minuten mit Wasser, so fällt eine Art Cellulose quantitativ aus. Das Filtrat wirkt noch nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung und nimmt auch bei längerem Kochen keine reduzierende Wirkung an. Nach etwas längerem Stehen beginnt die Cellulose-Salzsäure reduzierend zu wirken.

2 g Baumwolle wurden in 30 g Salzsäure (1.209) gelöst und nach 15 Minuten gefällt; nach dem Trocknen erhielten wir 1.9 g. Das gefällte Kolloid ist plastisch und wird beim Trocknen hornartig. Durch Jodlösung wird das Präparat dunkel gefärbt; die Jodreaktion ist weniger charakteristisch als bei Hydratcellulose, aber beständiger gegen Auswaschen als bei Girardscher Hydrocellulose.

Fichtenholz löst sich in der rauchenden Salzsäure rasch und hinterläßt 30 % seines Gewichts an Ligninsubstanz, die reiner erhalten wird als bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz. Wir sind mit der Untersuchung dieses Ligninpräparates beschäftigt.

Bromwasserstoffsäure von 48 % gelatiniert Baumwolle, 57-prozentige löst sie unvollständig, 66-prozentige (1.73) wirkt schon bei 0° leicht und vollständig lösend; das Kohlehydrat ist daraus anfangs quantitativ fällbar.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure löst Baumwolle in der Kälte nicht.

Flußsäure von 70—75 % gelatiniert und löst rasch, die Lösung ist fällbar.

Drehungsvermögen der Glucose in Salzsäure.

Die Mutarotation der Glucose in wäßriger Lösung wird bekanntlich durch geringe Zusätze von Säuren so beeinflusst, daß der Endwert rascher erreicht wird. Die gründlichen Untersuchungen dieser Erscheinung sind, soviel uns bekannt ist, nur mit sehr verdünnten Mineralsäuren ausgeführt worden. Messungen des zeitlichen Verlaufs der Mutarotation von Glucose bei Gegenwart von Säure, z. B. von n_{50} — n_{15} -Salzsäure, haben A. Levy¹⁾ und H. Trey²⁾ ausgeführt; bei höheren Säurekonzentrationen wird der Verlauf unmeßbar.

¹⁾ Ph. Ch. 17, 301 [1895].

²⁾ Ph. Ch. 18, 193 [1895]; 22, 424 [1897].

Wir haben das Drehungsvermögen der Glucose mit Rücksicht auf die Ausbeutebestimmung bei der Bildung aus Cellulose in stärker salzsaurer Lösung untersucht und folgende Beobachtungen gemacht.

Die Mutarotation wird so beschleunigt, daß man in der für die Auflösung des Traubenzuckers erforderlichen Zeit schon zum Endwert des Drehungsvermögens kommt. Dies gilt für alle von uns untersuchten Säuren von 3.6 bis über 40 % Chlorwasserstoff.

Ferner hat es sich gezeigt, daß die spezifische Drehung mit dem Chlorwasserstoffgehalt ansteigt von 53–106° und weit darüber hinaus. Sie wächst bei niedriger Säurekonzentration sehr langsam mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt, bei höherer Konzentration steigt sie sehr rasch. Das spezifische Drehungsvermögen in 41.4-prozentiger Salzsäure stimmt eben mit dem Anfangswert der wäßrigen Lösung überein; in stärkerer Salzsäure ist das Drehungsvermögen viel höher. Die früher untersuchten Chlorwasserstoffsäuren waren zu niedrigprozentig, als daß diese Veränderlichkeit mit dem Chlorwasserstoffgehalt zutage getreten wäre.

1 g Glucose in 100 ccm salzsaurer Lösung; 16–17°.

Angewandte Salzsäure		
d_4^{15}	Prozentgehalt	$[\alpha]_D$
1.018	3.65	54.5
1.096	19.25	57.2
1.154	30.4	61.0
1.175	34.4	67.0
1.192	37.6	82.5
1.204	39.9	97.5
1.212	41.4	106.0
—	44.5 ¹⁾	164.6

Für die Lösung von 2.2 g Glucose in 100 ccm Salzsäure 1.204 finden wir $[\alpha]_D^{16.7} = 100.3^\circ$.

Die 1-prozentige Glucoselösung in derselben Säure behielt über 40 Stdn. die in der Tabelle angegebene spezifische Drehung. Eine viel konzentriertere Glucoselösung, nämlich von 20.24 Gewichtsprozent in Salzsäure 1.19, in welcher die Isomaltosebildung nach E. Fischer erfolgt, zeigte hingegen folgende Änderung der Drehung: frisch bereitet $\alpha = 19.17^\circ$, nach 160': 20.22°, nach 20 Stdn. 40': 23.19°.

Leitet man in wäßrige oder verdünnt-salzsäure Traubenzuckerlösung Chlorwasserstoffgas ein, so folgt das Drehungsvermögen alsbald dem Chlorwasserstoffgehalt; entzieht man der Lösung Chlorwasserstoff

¹⁾ Durch Titration bestimmt; $[\alpha]_D$ in dieser Säure ist bei ca. 5° beobachtet worden.

durch Absaugen, so sinkt die Drehung auf den Wert, welcher dem jeweiligen Chlorwasserstoffgehalt entspricht.

Beispiel. Die 1-prozentige Glucoselösung in Salzsäure 1.204 zeigte $[\alpha]_D^{18} = 1.98^\circ$ (entsprechend $[\alpha] = 99^\circ$). Nach dem Absaugen von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur war das spez. Gewicht 1.181 und $\alpha = 1.50^\circ$ (d. i. $[\alpha] = 75^\circ$). Darauf sättigten wir die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff und beobachteten bei etwa 5° $\alpha = 3.63^\circ$ (entsprechend $[\alpha] = 181.5^\circ$).

Da bei der Verzuckerung der Cellulose als Zwischenprodukt Cellobiose zu erwarten ist, war es von Interesse, ihr Verhalten und ihr Drehungsvermögen in konzentrierter Salzsäure zu beobachten.

Cellobiose, $c = 1.05$; in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{16.5} = 33.5^\circ$.

Lösung in Salzsäure 1.204; $c = 1.0316$; $t = 16.5^\circ$.

Zeit: 15'; $\alpha = 1.15^\circ$

Zeit: 1060'; $\alpha = 1.93^\circ$

» 105'; $\alpha = 1.34^\circ$

» 1505'; $\alpha = 1.96^\circ$

Die Cellobiose ist schließlich in Glucose übergegangen; für die gebildete Menge derselben ergibt sich $[\alpha]$ etwas zu niedrig, nämlich $= 90.25^\circ$.

Ausbeute an Glucose.

1.0000 g bei 120° getrocknete Baumwolle (entfettet, von Kahlbaum) haben wir im 100-ccm-Meßkolben mit Säure 1.204 übergossen, die zur Vermeidung von Chlorwasserstoffverlust auf 0° abgekühlt worden, und mehrere Minuten stark geschüttelt. Die Baumwolle ging bis auf wenige dunkle Partikel in Lösung. Dann brachten wir die Temperatur auf 15° , füllten die Säure bis zur Marke auf und dichteten den Stopfen mit Paraffin. Wir ließen die Hydrolyse bei 15 – 16° vor sich gehen. Nach 22 Stunden kühlten wir die Flüssigkeit wieder auf 0° und filtrierten sie von einer geringen Trübung durch eine Röhre mit Asbest ab. Die Filtration haben wir so ausgeführt, daß so wenig als möglich Chlorwasserstoff verloren ging; wir kühlten den Filtrierkolben mit einer Kältemischung und vermieden es zu saugen, Trichter und Vorlage wurden mit einer Glasglocke bedeckt. Den immerhin unvermeidlichen Verlust einer Spur Chlorwasserstoff haben wir unberücksichtigt gelassen, weil er das Ergebnis nur etwas ungünstiger erscheinen läßt, als es bei konstantem Chlorwasserstoffgehalt gefunden würde.

Das blaßgelbe Filtrat zeigte in den nächsten Stunden nur noch eine kleine Zunahme der spezifischen Drehung, dann blieb diese konstant.

2 dm; $t = 16^\circ$, $\alpha = 2.04^\circ$ nach 23 Stdn., 2.08° nach 28 Stdn.

Nach der Formel $c = \frac{100 \alpha}{l \cdot [\alpha]}$, in die $[\alpha] = 97.5^\circ$ einzusetzen ist, ergibt sich eine Ausbeute von 1.07 g Glucose, d. i. 96.3 % der Theorie.

Die Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers mit Fehlingscher Lösung haben wir nach dem maßanalytischen Verfahren von G. Bertrand¹⁾ ausgeführt.

Doppelte Proben von 5.0 ccm wurden bei 15° abpipettiert, mit Eiswasser auf 20 ccm verdünnt und im bedeckten Becherglas mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Daß auch bei dem hohen Chlornatriumgehalt der Flüssigkeit die Tabelle von Bertrand ihre Giltigkeit behält, hat eine besondere Reihe von Versuchen gezeigt, bei welchen 6 g Natriumchlorid zu 20 ccm Zuckerlösung zugesetzt wurden.

Glucose in mg	Kupfer in mg	Kupfer nach Bertrand
100	178.6	177.8
50	96.15	95.4
25	49.85	49.6
10	20.35	20.4

Im Versuche haben wir gefunden: 100.5 mg Kupfer in den Proben, entsprechend einer Ausbeute von 1.06 g Glucose, d. i. 95.4% der Theorie.

Bei einem gleichen Versuche mit Cellulose puriss. von Schuchardt war das Ergebnis um ein Geringes ungünstiger.

Angewandt 1.0983 g Subst.; gef. $\alpha_{16} = 2.23^\circ$, demnach 1.14(4) g Glucose, d. i. 93.8% der Theorie. Nach der Reduktionsmethode fanden wir in 5 ccm 108.1 mg Kupfer entsprechend 1.14(6) g Glucose, d. i. 94.0% der Theorie.

Verlauf der Hydrolyse.

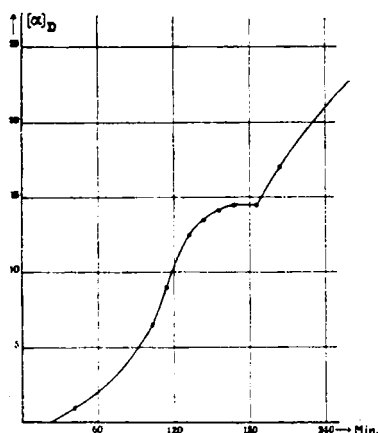
Zur Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Hydrolyse in 1- und 2.5-prozentiger Lösung teilen wir einige Beobachtungen der auftretenden Drehung mit. Die Inaktivität der Celluloselösungen wurde folgendermaßen in möglichst rasch ausgeführten Versuchen beobachtet, bei welchen zur Beschleunigung der Filtration die Lösung (in Salzsäure 1.204) durch ein Asbestfilter gesaugt worden ist; dabei ging etwas Chlorwasserstoff verloren, die Hydrolyse war daher verlangsamt. $c = 1.05$; 2 dm; 16.2°.

Zeit	α	$[\alpha]$	Zeit	α	$[\alpha]$
10'	0	—	100'	0.05	+ 2.5
25'	0	—	120'	0.11	+ 5.5
60'	0	—			

In den meisten Versuchen haben wir die Auflösung der Cellulose ebenso wie bei der Bestimmung der Zuckerausbeute vorgenommen und die Lösung mit möglichst geringem Chlorwasserstoffverlust filtriert und zwar schon nach einer halben Stunde, da die als feine Trübung hinterbleibenden unlöslichen Anteile der Baumwolle das Durchleuchten vereitelten. Leider war es erforder-

¹⁾ Bl. [3] 35, 1285 [1906]; Abderhaldens Handbuch II, 181.

lich, noch ein zweites Mal z. B. nach vier Stunden die sich wieder spurenweise trübende Flüssigkeit zu filtrieren; da dies nicht ganz ohne Verlust von



Chlorwasserstoff gelang, so war die Hydrolyse vom Zeitpunkt dieser Filtration an etwas verzögert. Aus dem beobachteten Drehungswinkel haben wir die spezifische Drehung einfach für das Gewicht der aufgelösten Substanz abgeleitet: die Figur gibt unsere Beobachtungen von $[\alpha]_D$ in den ersten Stunden wieder, also in der Zeit vor dem zweiten Filtrieren.

Die Hydrolyse verlief bei der Messung infolge der frühzeitigen und wiederholten Filtration langsamer als bei dem oben beschriebenen Versuch im geschlossenen Gefäß, bei welchem erst am Ende filtriert worden ist. Auch ist der neue Versuch für die Bestimmung der Endausbeute weniger geeignet, da der Chlorwasserstoffgehalt nicht konstant geblieben ist.

Cellulose in Salzsäure 1.204; $c = 1.00$; 2 dm; 16.2°.

Zeit	α	$[\alpha]_D$	Zeit	α	$[\alpha]_D$
40'	+ 0.02	+ 1.0	255 ¹⁾	+ 0.47	+ 23.5
105'	0.13	6.5	450'	0.84	42.0
115'	0.18	9.0	480'	0.89	44.5
130'	0.25	12.5	515'	0.93	46.5
145'	0.27	13.5	575'	1.02	51.0
155'	0.28	14.0	1665'	1.68	84.0
170'	0.29	14.5	1925'	1.76	88.0
185'	0.29	14.5	3100'	1.97	98.2
205'	0.34	17.0	3380'	1.97	98.2

Aus der quantitativen Bestimmung der Glucose in der salzsauren Flüssigkeit mittels Fehlingscher Lösung ergaben sich in den ersten Stunden des Versuches niedrigere Werte von Glucose als aus dem Drehungsvermögen. Daher sind die nach beiden Bestimmungsweisen erhaltenen Zahlen nur als scheinbare Glucosemengen zu verstehen.

Gleichzeitig mit der Ablesung am Polarimeter haben wir abpipettierte Proben aus den bei der konstanten Temperatur gehaltenen salzsauren Lösungen, von denen eine besondere für jeden Punkt angesetzt war, mit Eiswasser verdünnt und mit Bicarbonat neutralisiert. Dabei fielen unlösliche Zwischenprodukte vollständig aus, sie wurden

¹⁾ Nach dieser Ablesung wurde filtriert.

abfiltriert und nachgewaschen. Die Bestimmung des Zuckers im Filtrat geschah nach Bertrand in Doppelproben.

Baumwolle g in 100 ccm	Dauer in Minuten	$\alpha_{16-17^{\circ}}$; 2 dm	Nach der Dre- hung schein- bar vorhandene Glucose	mg Kupfer aus 5 ccm	Nach dem Reduk- tionsvermögen scheinbar vorhan- dene Glucose
2.4314	240	1.03	0.513 g	30.1	0.299 g
2.4052	270	1.10	0.548 g	41.0	0.409 g
2.4031	375	1.55	0.773 g	60.1	0.612 g
2.4000	440	1.94	0.967 g	88.2	0.920 g

Da die unlöslichen Zwischenprodukte an der Drehung nicht oder fast nicht beteiligt sind, ergibt sich aus dieser Differenz zwischen Drehungs- und Reduktionsvermögen, daß die Lösung zusammengesetzten Zucker enthält. In der Tat haben wir gefunden, daß das Drehungsvermögen der Flüssigkeit nach Beseitigung der fällbaren Zwischenprodukte und weiterer Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure zunimmt.

Die Ausführung des Versuches war aber so umständlich, daß er noch nicht die Genauigkeit einer quantitativen Bestimmung hat. Von der polarimetrisch bestimmten salzsauren Lösung haben wir 25 ccm mit 125 ccm Alkohol gefällt und nach einigem Stehen filtriert. Das Filter wurde zuerst mit Alkohol gründlich ausgewaschen, dann zur Entfernung von mitausgefallenem Zucker mit Wasser. Das gesamte Filtrat ist im Vakuum abgedampft, mit Wasser auf 100 ccm gebracht und durch Einleiten von Chlorwasserstoff auf das ursprüngliche spezifische Gewicht gebracht worden. Das Volumen wuchs dabei auf 139.6 ccm. Die Hydrolyse ist dann bis zur Konstanz der Drehung fortgesetzt worden.

Beispiel: Salzsäure 1.204, $c = 2.4$, 2 dm, $\alpha_{16\frac{1}{2}^{\circ}}$ nach 260': 1.38°. Nach fortgesetzter Hydrolyse des Filtrats betrug α , umgerechnet auf das ursprüngliche Volumen, 1.56°.

Die nach kürzerer oder längerer Dauer durch Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser, vollständiger mit Alkohol ausgefallten Zwischenprodukte sind dextrinartig, sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Die nach 3 Stunden erhaltene Fällung zeigt mit Jodjodkalium-Lösung eine wenig charakteristische dunkle Färbung, die beim Auswaschen ziemlich leicht verschwindet; das nach 7 Stunden gefällte Zwischenprodukt gibt keine Jodreaktion mehr, es löst sich schon in mäßig konzentrierter Salzsäure. Optische Aktivität konnten wir beim Wiederauflösen nicht wahrnehmen, aber sie tritt bald ein, da diese Zwischenprodukte von Salzsäure bedeutend rascher verzuckert werden als Cellulose. Sie liefern dabei nicht unmittelbar Glucose, ebenso wenig wie Cellulose selbst. Dies gilt auch von dem im späteren Verlauf der Cellulose-Hydrolyse fällbaren Zwischenprodukt, z. B. nach 7 Stunden, obwohl wir von diesem Zeitpunkt an im Fil-

trat des Zwischenproduktes nur noch Glucose nachweisen können, nämlich annähernd ebensoviel Glucose nach dem Reduktionsvermögen ermitteln wie nach dem Drehungsvermögen.

Beispiele. 1. 12 g Baumwolle wurden mit Salzsäure 1.204 zu 500 ccm gelöst und nach 3 Stunden Zwischenprodukt gefällt. Von diesem lösten wir 2.3726 g mit Salzsäure 1.204 zu 100 ccm. Nach 15 Minuten war (mit 2 dm bei 16.7°) α : 0.67°. Daraus berechnen sich 0.334 g Glucose. Die Bestimmung nach Bertrand ergab in Doppelproben von 10 ccm 0.141 g Glucose.

2. 24 g Baumwolle wurden mit Säure 1.204 zu 1 l gelöst und nach 7½ Stunden Zwischenprodukt gefällt. Von diesem lösten wir 1.5620 g zu 100 ccm und beobachteten nach 20 Minuten (2 dm, 16.7°) α = 0.55°, entsprechend c = 0.278 g Glucose. Die Bestimmung nach Bertrand mit doppelten Proben von 10 ccm ergab 0.182 g Glucose.

Von demselben Zwischenprodukt wurden 2.2824 g zu 100 ccm gelöst und nach 110 Minuten untersucht; 1 dm, 16.7°, α = 0.74, entsprechend 0.738 g Glucose. Für die Bestimmung nach Bertrand dienten je 5 ccm; gefunden 0.696 g Glucose, das ist 94% der polarimetrisch ermittelten Menge.

Während bei diesen Lösungen aus Zwischenprodukten die beiden Bestimmungsweisen anfangs große Differenzen ergeben, findet man schon nach zwei Stunden Aktivität und reduzierende Wirkung fast übereinstimmend, also annähernd reiner Glucose entsprechend.

Daraus folgt, daß höherer Zucker, wahrscheinlich Cellobiose, auch bei fortgeschrittener Hydrolyse der Baumwolle, mit Salzsäure auftritt.

312. Johannes Scheiber und Hans Reckleben: Über Umsetzungen mit Succinyl-glycylchlorid und Hippurylchlorid. [Mitteil. a. d. Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Im Anschluß an früher¹⁾ mitgeteilte Versuche mit Phthalyl-glycylchlorid sei heute über ähnliche Umsetzungen mit Succinyl-glycylchlorid und Hippurylchlorid berichtet, bei deren Bearbeitung Hr. cand. Schnabel Anteil gehabt hat.

A. Versuche mit Succinyl-glycylchlorid.

1. Darstellung des Chlorids. Zwecks Gewinnung des zur Chloridbereitung notwendigen Succinyl-glykokolls wurden fein gepulverte molekulare Mengen trocknen Bernsteinsäure-anhydrids und Glykokolls in einem evakuierten Kolben etwa 2 Stunden lang

¹⁾ J. Scheiber, B. 42, 1441 [1909]; 46, 1100 [1913].