

Demnach bestanden alle drei Fraktionen nur aus dem Salz der *d*-Säure.

Diese ließ sich völlig rein gewinnen durch Aufnehmen in 10 Tln. kaltem Eisessig und sofortiges Eingießen in 30 Tle. Eiswasser. Man erhielt glänzende Nadeln oder Prismen, die chlorfrei waren, während in das Filtrat nach Salzsäure-Gehalt und bläulicher Fluorescenz salzsaures Chinidin gegangen war. Der ganze Verlust war etwa $\frac{1}{5}$.

Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Bei 60° und 15 mm über P_2O_5 verloren sie Wasser, während die *d, l*-Säure unter den gleichen Bedingungen wasserfreie derbe Tafeln bildet.

$C_{10}H_9O_3N + H_2O$ (209). Ber. H_2O 8.62. Gef. H_2O 9.67, 9.5.

0.1216 getr. Subst.: 0.2812 g CO_2 , 0.0545 g H_2O .

$C_{10}H_9O_3N$ (191). Ber. C 62.83, H 4.71.

Gef. » 63.07, » 4.98.

Die getrocknete Säure ist in Bicarbonat noch klar löslich und schmilzt ebenfalls bei 145–146° unter Zersetzung.

Auch die Aktivität ist ihr erhalten geblieben. Ihre 3.4-proz. Lösung, in Eisessig, die nicht wie sonst augenblicklich entsteht, drehte im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr nach 10 Min. + 0.75° und schied schnell Krystalle ab.

Eine 5.02-proz. Lösung der wasserhaltigen reinen Säure hatte als Drehung nach

0'	5'	10'	15'	20'	35'
+ 1.5°	+ 1.37°	+ 1.25°	+ 1.13°	+ 1.02°	etwa + 0.70°

(extrapoliert) unter Beginn der Krystallisation.

Nach 3 Stdn. war das Filtrat ganz inaktiv. Es berechnet sich

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.5^\circ \cdot 2 \cdot 100}{5.02 \cdot 1.06} = + 56.4^\circ \text{ (bezogen auf wasserhaltige Säure).}$$

104 Kurt Heß und Ernst Meßmer: Über den asymmetrischen Aufbau der Cellulose und über die Beeinflussung der Rotation von Kohlehydraten durch Kupferhydroxyd-Ammoniak (Schweizers Reagens).

(III. ¹) Mitteilung über Cellulose.)

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Die Frage nach der Rotation der Cellulose ist vor nahezu 35 Jahren der Gegenstand einer Diskussion der beiden französischen Chemiker A. Levallois²⁾ und A. Béchamp³⁾ gewesen, die zu einer befriedigenden Lösung nicht geführt hat.

¹) I.: Z. El. Ch. 26, 232 [1920]. II.: Helv. chim. act. 3, 866 [1921].

²) C. r. 98, 44, 732 [1884]; 99, 43, 1122 [1884]; 100, 456 [1885].

³) C. r. 99, 1027 [1884]; 100, 117, 279, 368 [1885]; vergl. auch die Schlußbemerkung C. r. 100, 882 [1885].

Seither ist die Angelegenheit von keiner Seite eingehender behandelt worden, und es scheint sich die Auffassung eingebürgert zu haben¹⁾, daß die Cellulose ein optisch inaktiver Stoff ist, dessen Inaktivität auf eine besondere optisch kompensierende Anordnung der sie aufbauenden Zuckermoleküle zurückgeführt werden müsse.

Im Zusammenhang der von uns begonnenen Untersuchungen der Cellulose interessiert die Klärung der Frage.

Als Untersuchungsobjekt benutzte Levallois die bekannte Auflösung der Cellulose in Kupferhydroxyd-Ammoniak und beobachtete bei einer bestimmten Kupfer-Konzentration eine Ablenkung von $\alpha = \text{ca. } -20^\circ$ für 1 proz. Lösung im 2-dm-Rohr. Levallois erkannte eine Abhängigkeit des Drehwertes von der Kupfer-Konzentration. Er erklärte auf Grund dieser Untersuchungen die Cellulose für optisch aktiv, wir hätten somit auf den optisch-asymmetrischen Aufbau der Cellulose zu schließen.

Béchamp glaubte dem entgegenzutreten zu müssen: Er²⁾ stellte fest, daß aus ihren Kupferlösungen »regenerierte Cellulose« in konz. Salzsäure zunächst — bevor also Hydrolyse eingetreten war — optisch inaktiv ist. Er glaubt, daß an der Rotation der Kupferhydroxyd-Ammoniak-Cellulose-Lösungen die Cellulose primär unbeteiligt ist und sieht die Ursache der Drehung im Kupferhydroxyd-Ammoniak. Er deutet die Abhängigkeit der Rotation der Cellulose-Lösungen von der Kupfer-Konzentration in diesem Sinne, glaubt in einer Aktivität cellulose-freier Kupferhydroxyd-Ammoniak-Lösungen eine Bestätigung seiner Auffassung gefunden zu haben und erklärt die Beeinflussung von aktiven cellulose-freien Kupferlösungen durch inaktive Cellulose durch den Vergleich mit der Rotationsänderung von z. B. aktiver Weinsäure durch inaktive Borsäure, indem er das Kupferhydroxyd-Ammoniak-Molekül in Parallele mit der Weinsäure setzt, die Cellulose mit der Borsäure vergleicht! Die beobachteten Rotationen solcher cellulose-freien Lösungen wurden von Béchamp schwankend gefunden, etwa von $\alpha = +1.53^\circ$ bis -1.56° . Die Deutung seiner Versuchsergebnisse sind völlig unhaltbar, die Drehwerte liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die bei Béchamp sehr groß sind³⁾, wie sich aus anderen Bestimmungen von Kupferoxyd-Ammoniak-Cellulose-Lösungen ergibt, wo Differenzen ein und derselben Lösung bis zu über 7° beobachtet wurden.

Levallois lehnte Béchamps Einwände ab.

¹⁾ Vergl. R. Willstätter und L. Zechmeister, B. 46, 2404 [1913].

²⁾ C. r. 42, 1210 [1856]; 51, 255 [1860]; vergl. auch Berthelot: Chimie organique fondée sur la synthèse 2, 744.

³⁾ Vergl. die Beanstandung Levallois', C. r. 100, 456 [1885].

Aus dieser kurzen Darstellung der Diskussion dürfte die Anschauung Levallois' unbedingt als die wahrscheinlichere hervorgehen. Daß sie sich nicht in der Literatur allgemeine Geltung verschafft hat¹⁾, liegt an einer durch die lange Diskussion und die Hartnäckigkeit Béchamps für den Leser leicht zurückbleibenden Unklarheit, die durch Rechenfehler und irrtümliche Deutungen verstärkt wird²⁾.

Wir haben zunächst die Versuche Levallois' wiederholt: sie bestätigen sich. Cellulose-freie Kupferhydroxyd-Ammoniak-Lösungen sind optisch inaktiv. Wir heben hervor, daß die Drehwert-Bestimmungen der blauen Lösungen schwieriger durchführbar sind. Das menschliche Auge ist zur Erkennung von Intensitätsunterschieden im Gebiete des blauen Lichtes weniger befähigt, so daß schon für Nullpunkteinstellungen größere Intervalle schlechterdings nicht auszuschalten sind. Bei sehr sorgfältiger Einstellung hat der eine von uns (M.) eine durchschnittliche Fehlergrenze von ± 0.05 absoluter Drehung beobachtet. Diese Abweichung ist nicht unerheblich, sie kommt besonders in den spezifischen Werten zur Geltung, so daß wir unsere Beobachtungskurven im Gebiete des blauen Lichtes in absoluten Drehwerten angeben. Levallois hat eine Fehlergrenze nicht festgestellt. Zu der beobachteten Fehlergrenze kommt hinzu, daß die Rotationsdispersion im Bereiche des blauen Lichtes besonders groß ist. Wir haben ihren Einfluß durch Wahl gleicher Verhältnisse, die aus dem Versuchsteil zu entnehmen sind, möglichst auszuschalten versucht.

Levallois hat sich bemüht, die Abhängigkeit der Rotation von der Verdünnung der Cellulose-Lösungen durch eine Kurve darzustellen. Die erhaltene Kurve erlaubt jedoch nicht, die Verhältnisse quantitativ zu überblicken, da sie die Dispersionsänderung durch die Verdünnung mit Wasser nicht berücksichtigt, während für die Verdünnung mit Schweizers Reagens, wodurch an und für sich einwandfreie Verhältnisse geschaffen wären, keine quantitativen Angaben gemacht sind. Wir haben vorläufig die Drehwerte Levallois' annähernd bestätigt gefunden und behalten uns vor, auf Grund der im Folgenden wiedergegebenen Erfahrungen eine quantitative, einwandfreie Ermittlung des Abhängigkeitsverhältnisses von Drehwert und Kupfer-Konzentration zu erbringen. Die von uns aufgefundenen Drehwerte sind:

$\alpha = -0.8^{\circ}$; 0.4 g Cellulose in 12-proz. Ammoniak mit 0.6 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lösung, $l = 0.2$ dm. — $\alpha = -1.9^{\circ}$; 1.0 g Cellulose in 24-proz. Ammoniak mit 1.0 g Kupferhydroxyd in 100 cem Lösung.

¹⁾ vergl. R. Willstätter und L. Zechmeister, l. c.

²⁾ Auch die Arbeit von Levallois weist Irrtümer auf, die jedoch den Kern der Sache nicht berühren.

Die erhaltenen Ablesungen entsprechen den Beobachtungen von Levallois; für die von Levallois benutzten Konzentrationen und Rohrlängen berechnen sich unsere Werte zu $\alpha = -19^\circ$ und $\alpha = -20^\circ$.

Es ist hervorzuheben, daß diese Rotationswerte spezifischen Werten von außerordentlicher Höhe entsprechen: $[\alpha] = \text{ca. } -950^\circ$ und -1000° .

Es ergibt sich, daß die Ursache der Rotation von Kupferhydroxyd-Ammoniak-Cellulose-Lösungen die Cellulose ist. Sie muß einen optisch unsymmetrischen Bau besitzen. Die sich beim Studium der Diskussion Levallois-Béchamp aufdrängende Frage, ob es sich für die Cellulose um eine mathematische Kompensation optisch unsymmetrischer Bauelemente, oder ob es sich um eine mit unserer üblichen Methodik nicht nachweisbare Beeinflussung des polarisierten Lichtstrahles, und damit um einen asymmetrischen, unkompensierten Aufbau der Cellulose handelt, entscheidet sich bereits durch Levallois' Arbeit.

Wir bestätigen indessen auch die optische Indifferenz von »regenerierter Cellulose« in konzentrierter Salzsäure; wir beobachten weiterhin die optische Indifferenz von ätherischen Lösungen von Äthyl-cellulose, von wäßrig-alkalischen Auflösungen der Xanthogenat-Cellulose, von Quellungen der Cellulose in Neutralsalzlösungen. Wir erkennen in der Cellulose mit aller Schärfe einen Fall »latenter Asymmetrie«, wie er in der Reihe der niederen Kohlehydrate bzw. ihrer zugehörigen Alkohole nicht selten ist. Wir erinnern an den Mannit, der in wäßriger Lösung keine Rotation erkennen läßt, dessen asymmetrischer Aufbau indessen nicht zu leugnen ist. Es folgt, daß die Ablenkung der Polarisationssebene so minimal ist, daß sie mit Hilfe der zur Verfügung stehenden üblichen Methodik nicht zu erkennen bleibt. Dies bestätigte Bouchardat¹⁾: Unter Anwendung eines drei Meter langen Rohres hat er eine Drehung von $\alpha = -1.8^\circ$, d. i. $[\alpha] = -0.25^\circ$ beobachten können. Vignon²⁾ fand zuerst die Möglichkeit des direkten Nachweises einer derartigen latenten Asymmetrie durch Zusatz von Borax, der bekanntlich, wie die Arbeiten von Biot zuerst zeigten, die Drehwerte stark beeinflußt und beim Mannit eine Erhöhung auf $[\alpha] = 28.3^\circ$ hervorruft. E. Fischer³⁾ überträgt die Methode auf *l*-Arabit, α -Methylgalaktosit, *d*-Sorbit, *l*-Sorbit u. a.

Wir müssen die Erscheinung der scheinbaren Indifferenz von Cellulose dem polarisierten Lichtstrahl gegenüber

¹⁾ C. r. 80, 120 [1875].

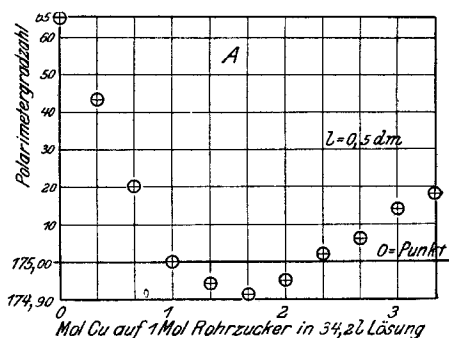
²⁾ C. r. 77, 1191 [1873].

³⁾ B. 25, 531 [1892]; 28, 1155 [1895]; 24, 2144 [1891].

in konz. Salzsäure diesem Prinzip unterstellen: offenbar spielt Kupferhydroxyd-Ammoniak für Cellulose eine ähnliche Rolle wie die Borsäure bezw. der Borax für die niederen Kohlehydrate.

Wir treten der Frage näher, wie die Rolle des Kupferhydroxyd-Ammoniaks zu deuten ist. Die Erörterung steht im Zusammenhang mit den Umwandlungen, die die Cellulose bei der Auflösung in Schweizers Reagens erleidet, mit ihrer Umwandlung in Cellulose (Hydrat-cellulose). Wir haben diesen Vorgang durch die Aufhebung der Nebenvalenzen zu deuten gesucht, die die Cellulose zum Verbande der Cellulose zusammenhält. Die Nebenvalenzen werden vom Kupfer »abgezogen« und verursachen unter Zerfall des Cellulose-Moleküls die Bildung komplexer, wasserlöslicher Cellulose-Kupferverbindungen. Es wäre demnach die Kupfer-Ammoniak-Cellulose, die den Drehwert des an und für sich »latent asymmetrischen« Cellulose-Moleküls verursacht¹⁾.

Wir haben die Frage nach der Richtigkeit dieser Vorstellung zunächst an bekannten Kohlehydraten studiert. Liegt der Cellulose eine von uns angenommene Formulierung oder eine ähnliche zugrunde, so mußte es denkbar erscheinen, daß niedere Kohlehydrate eine analoge Beeinflussung durch Schweizers Reagens erfahren wie Cellulose, d. h. der Drehwert mußte vielleicht nach links verschoben werden, und es ergab sich die Möglichkeit, durch systematisches Studium der Drehwertbeeinflussung auf Verbindungstypen von Kohlehydraten und komplex gebundenes Kupfer zu schließen.

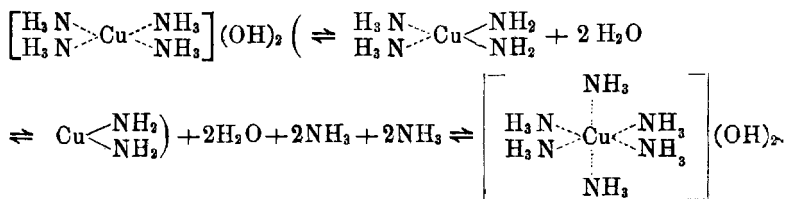


Wir haben die Frage beim Rohrzucker studiert und wissenschaftliche Ergebnisse erhalten. Die Kurve A zeigt den Einfluß von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf den Drehwert des Rohrzuckers bei

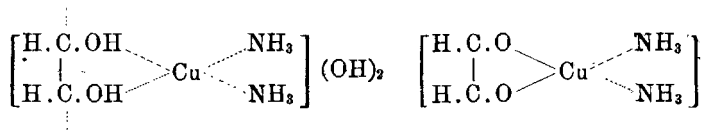
¹⁾ Bekanntlich sind es auch Verbindungen von Kohlehydrat und Borsäure, die die Ursache für die Rotationsänderung von Mannit usw. sind (vergl. Adolf Grün, Zur Kenntnis der komplexen Borate, M. 37, 409 [1916]).

wechselnden Konzentrationen des Kupfers. Selbstverständlich haben wir die Dispersionsänderung durch Vorschaltung kompensierender Kupferhydroxyd-Ammoniak-Lösungen nach Möglichkeit ausgeschaltet. Wir erkennen, daß die Saccharose-Rotation abnimmt, durch Null geht und bei einem Verhältnis von 3 Mol. Saccharose zu 5 Mol. Kupfer ein Minimum aufweist, von dem aus mit steigender Kupfer-Konzentration sich höhere ansteigende Drehwerte anschließen. Es handelt sich also in der Beeinflussung des Drehwertes offenbar nicht um den mechanischen Einfluß der Kupferlösung, der mit der aufgefundenen Abhängigkeit nicht zu vereinbaren wäre, sondern um die Rotationsänderung auf Grund chemischer Verbindungen. Welcher Art diese Verbindungen sind, läßt sich noch nicht genau übersehen, es wird dies erst möglich werden, wenn wir den Einfluß des Ammoniaks auf die Rotationsänderung studiert haben, dessen Konzentration wir im gleichen Verhältnis mit der des Kupfers änderten.

Wir haben letzthin¹⁾ schon angedeutet, daß wir im Kupferhydroxyd-Ammoniak sicher nicht allein die dem Kupfer-ammoniak-sulfat zugrunde liegende Base vor uns haben, sondern wahrscheinlich ein Gleichgewicht verschiedener Verbindungen, wobei vielleicht je nach der Ammoniak-Konzentration die Koordinationszahlen 4 und 6 eine Rolle spielen:



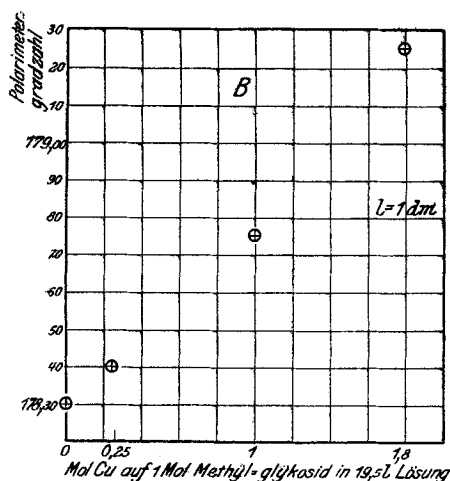
Wir glauben wohl, daß der Kohlehydratrest in den Kupferverbindungen ringförmig eintritt und je nach der stereochemischen Voraussetzung Systeme folgender Art bildet:



Wir haben auch den Einfluß von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf α -Methyl-glykosid untersucht und auch hier in dem von uns gemessenen Bereich eine starke Verschiebung des Drehwertes beobachtet (vergl. Kurve B). Eine systematische Untersuchung anderer Kohle-

¹⁾ Helv. chim. act. 3, 866 [1921].

hydrate bleibt vorbehalten, auch bemühen wir uns, auf Grund der nunmehr sicher gestellten chemischen Vereinigung von Kohlehydraten mit Schweizers Reagens Verbindungen zu isolieren.



Wir haben zu folgern, daß in der Einwirkung von Kupferoxyd - Ammoniak auf Cellulose ähnliche Reaktionen eine Rolle spielen, und daß Cellulose - Kupferkomplexe komplizierte Vertreter des skizzierten Typus darstellen. Wir werden bald ausführlicher die Verhältnisse bei der Cellulose erörtern.

Für die Untersuchung des Rohrzuckers diente eine 1-proz. Lösung. Zu diesem Zwecke wurden jeweils 2.5 ccm einer 10 proz. Zuckerlösung in einem 25-ccm-Meßkolben aus der Bürette eingetragen, was nach dem Auffüllen einer Konzentration von ca. 0.03 Mol. im Liter entspricht. Die Auffüllung auf 25 ccm geschah mit Schweizers Reagens von unten angegebener Konzentration jeweils nach Zugabe solcher Mengen Wasser, daß 10, 20, 30 usw. Vol. Proz. Reagens, d. h. Mengen von 2.5, 5; 7.5 ccm, vorhanden waren. Damit bei der Messung stets die gleiche Absorption vorlag, mußte vom Licht stets dieselbe Menge Schweizer-Reagens durchlaufen werden. Wir erreichten dies dadurch, daß zusammen mit dem den Rohrzucker enthaltenden Rohr mit einem Gehalt von 10, 20, 30 usw. % Schweizer-Reagens ein gleich langes Polarisationsrohr mit 90, 80, 70 usw. % Schweizer-Reagens in Wasser als Kompensator eingeschaltet wurde.

Die Messung erfolgte im 0.5-dm-Rohr; vom Licht wurden insgesamt bei allen Messungen durchlaufen 0.5 dm 1-proz. Zuckerlösung und 0.5 dm Schweizer Reagens.

Das Schweizer-Reagens enthielt im Liter 100 g Ammoniak = 5.87 M und 10 g Kupferhydroxyd = ca. 0.1 Mol.

Der Nullpunkt lag bei 175.00° unseres Polarimeters (Lippich).

c_1 = Molkonzentration des Rohrzuckers = 0.03 Mol. im Liter (c = Bruttokonzentration).

c_2 = Molkonzentration des Kupfers =

0 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05 0.06 0.07 0.08 0.09 0.10

Diesen Konzentrationen entsprechen folgende Ablesungen am Polarimeter (bei einer Fehlergrenze von ± 0.03 im Mittel):

175.65 175.43 175.20 175.00 174.94 174.91 174.95 175.02 175.06 175.14 175.18

$\frac{c_1}{c_2} =$ ∞ $\frac{3}{1}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{5}$ $\frac{3}{6}$ $\frac{3}{7}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{9}$ $\frac{3}{10}$

Wir haben uns davon überzeugt, daß der Drehwert einer Lösung von Saccharose in Schweizers Reagens selbst nach tagelangem Stehen sich nicht ändert.

Für die Untersuchung des α -Methyl-glykosides diente ebenfalls eine 1-proz. wäßrige Lösung. Die Anordnung war der oben beschriebenen analog. Die Messung erfolgte in 1-dm-Rohren.

c_1 = Molkonzentration des Glykosids = 0.05 Mol. im Liter.

c_2 = Molkonzentration des Kupfers:

0 0.125 0.05 0.09 Mol. im Liter.

Diesen Konzentrationen entsprechen folgende Ablesungen am Polarimeter (bei einer Fehlergrenze von 0.05 im Mittel):

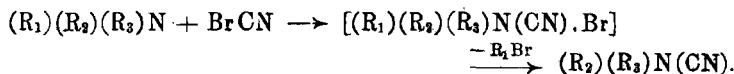
	178.30	178.40	178.75	179.25
$\frac{c_1}{c_2} =$	$\frac{4}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1.8}$	

105. Wilhelm Steinkopf und Johannes Müller: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, II.¹⁾: Die Einwirkung von Bromcyan auf Triäthylarsin.

[Aus dem Organ-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Februar 1921.)

Durch die Arbeiten von R. Scholl und W. Nörr²⁾, sowie von J. v. Braun und seinen Mitarbeitern³⁾ ist die Reaktion zwischen Bromcyan und tertiären Aminen eingehend untersucht worden. Sie verläuft danach in der Hauptsache so, daß sich Bromcyan primär an das tertiäre Amin anlagert und daß dann diese Additionsprodukte, für deren Entstehung wohl Anzeichen vorhanden waren, die sich aber nie isolieren ließen, spontan Bromalkyl abspalten und in dialkylierte Cyanamide übergehen:



Das abgespaltene Bromalkyl tritt zum Teil mit dem Ausgangsprodukt zu einem quartären Salze zusammen. Bezüglich der Bromalkyl-Abspaltung bei Aminen mit verschiedenartigen Alkylen ließen sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten auffinden. Bei cyclischen tertiären

¹⁾ I.: Steinkopf und Mieg, B. 53, 1013 [1920].

²⁾ Scholl und Nörr, B. 33, 1550 [1900].

³⁾ v. Braun, B. 33, 1438, 2728, 2734 [1900]. — v. Braun und Schwarz, B. 35, 1279 [1902]. — v. Braun und Röver, B. 36, 1196 [1903]. — v. Braun, B. 36, 2286 [1903]; 40, 3914, 3933 [1907]; 41, 2100, 2113 [1908]; 42, 2035, 2219 [1909]; 43, 3209 [1910]; 44, 1252 [1911].