

1. 1 g lösliche Stärke wurde unter Zusatz von 5.2 ccm einer 3.85-n. Kalilauge zu 20 ccm aufgelöst und die Lösung mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt. Es gingen soviel von diesem in Lösung, als 0.0560 g Cu entsprechen.

2. 3 g lösliche Stärke wurden mit 20 ccm 10.65-proz. Äthylendiamin-Lösung in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf 35 ccm aufgefüllt und dann mit überschüssigem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ geschüttelt. 5 ccm des Filtrates vom ungelösten Kupferoxyd-hydrat enthielten 0.1974 g Cu; demgemäß die gesamte Lösung 1.3888 g Cu. Im Äthylendiamin allein konnten sich nur 1.126 g Cu lösen. 0.263 g Cu waren also infolge der oft erwähnten sekundären Reaktion in Lösung überführt worden.

Als gewöhnliche Stärke (0.2 g) 24 Stdn. mit 10 ccm 10.65-proz., mit Kupferoxyd-hydrat gesättigter Äthylendiamin-Lösung in Berührung blieb, quoll sie sehr stark auf und färbte sich dabei intensiv blau. Diese Färbung konnte auch durch langdauernde Behandlung mit Wasser nicht ausgewaschen werden. Ferner enthielt das gut ausgewaschene Präparat noch Stickstoff, so daß hier vielleicht eine bestimmte Verbindung alkoholartiger Natur vorliegen dürfte. Mit Äthylendiamin-Lösung allein übergossen, zeigte gewöhnliche Stärke die Erscheinung der Quellung nicht.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche bin ich im Wintersemester 1920/21 von Hrn. Dr. H. Gockel und im Sommersemester 1921 von Hrn. Dr. W. Schulze unterstützt worden. Beiden Herren sage ich für die mir geleistete, sehr wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle besten Dank.

369. Kurt Heß und Walter Wittelsbach: Die Depolymerisation der Äthyl-cellulose. (VI. Mitteilung über Cellulose.)

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

(Eingegangen am 1. November 1921.)

Bei der Acetolyse von Äthyl-cellulose haben wir¹⁾ neben den entstehenden zucker-artigen Anteilen »Depolymerisate«²⁾ beobachtet, die in reichlicher Menge kurz nach Beginn der Reaktion auftreten und im Laufe der Reaktion zugunsten der zucker-artigen Anteile verschwinden.

Diese »Depolymerisate« zeigen Molekulargewichte, die auf den Zusammenschluß von höchstens vier Glykose-Resten schließen lassen. Die Depolymerisate zeigen ferner ein starkes Assoziationsvermögen,

¹⁾ Z. Ang. 34, 449 [1921].

²⁾ Über die Definition vergl. l. c., S. 449 Anm. 7.

das einmal durch die verschiedenen Molgewichte in verschiedenen Lösungsmitteln zum Ausdruck kommt, dann aber auch durch das Ansteigen des Molgewichtes mit der Konzentration im gleichen Lösungsmittel (Eisessig). Wir hatten schon die Frage aufgeworfen, ob das beobachtete Molgewicht tatsächlich dem Elementarbaustein der Cellulose (Celluxose) entspricht, oder ob nicht bei der obwaltenden Konzentration (ca. 1.5 %) noch die Assoziation eines niedermolekularen Körpers (etwa eines Glykose- oder Biose-anhydrids) vorliegt.

Wir haben nun in unserer V. Mitteilung¹⁾ bekanntgeben können, daß es mit Acetylchlorid gelingt, die Cellulose in einen Körper von der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht eines Biose-anhydrides zu depolymerisieren, der trotz seines niederen Molekulargewichtes noch eine große Ähnlichkeit mit der Cellulose besitzt.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Depolymerisate der Äthyl-cellulose ebenfalls letzten Endes äthylierte Körper von der Molekulargröße eines Biose-anhydrides sind, die in den von uns früher mitgeteilten Molekulargrößen noch in Form von Assoziaten vorliegen. Durch weiteres Herabsetzen der Konzentration bei den Molgewichts-Bestimmungen mußte sich dies entscheiden lassen.

In der Tat ergab es sich, daß nicht nur die bereits beschriebenen Präparate nach 3 und 8 Stdn. Einwirkungsdauer des Acetolysierungsmittels in niederen Konzentrationen Molgewichte eines Tetraäthylbiose-anhydrids zeigen, sondern schon das Präparat nach 2-stündiger Einwirkungsdauer und ferner noch die Präparate nach 5-, 24- und 144-stündiger Reaktion.

Wir erkennen also, daß die Depolymerisation der Cellulose zu einem Elementarkörper, den wir »Celluxose« nennen, erheblich leichter vor sich geht, als dies bis in die neueste Zeit noch angenommen worden ist²⁾. Über die Frage, ob bei der Depolymerisierung der Cellulose ausschließlich Biose-anhydrid bzw. seine Substitutionsprodukte entstehen, werden wir nächstens berichten.

Versuche.

52.2 g trockne Äthyl-cellulose (ca. 2 OC_2H_5 -Gruppen auf je $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) wurden in einer Mischung von 75 ccm Eisessig und 75 ccm Essigsäure-anhydrid unter Umrühren gelöst und in einer Stöpselflasche bei 18° 15 Stdn. bis zur homogenen Lösung stehen gelassen. Dann wurde eine Mischung von 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäure-

¹⁾ B. 54, 2867 [1921].

²⁾ Vergl. z. B. Pringsheim, B. 54, 1282 [1921]; Karrer, Helv. chim. acta 4, 814 [1921].

anhydrid und 5.32 g 96-proz. Schwefelsäure (Temperatur beim Mischen beider Komponenten nicht über -5°) unter kräftigem Rühren bei 18° zusammengegeben. Dabei trat zunächst eine weitere Viskositätsabnahme bei kaum merklicher Erwärmung (höchstens 19°) ein. Nach etwa 5 Min. gesteht der Ansatz plötzlich zu einer steifen Masse, die sich dann wieder verflüssigt. Während dieser Verdickung tritt auch keine bemerkenswerte Erwärmung ein.

Über die Ursache dieser Erscheinung können wir vorläufig noch keine Mitteilung machen. Mehrere so angestellte Ansätze wurden nach verschiedenen Zeiten unterbrochen¹⁾.

Nach 1 Stde.

Es wurde nur hochkomplexes Material isoliert, mit einem Essigsäuregehalt von 12.1 %, während sich für das vollständig acetylierte Material von der Zusammensetzung $C_6H_7O_2(O C_2H_5)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)$ 23.0 % Essigsäure berechnet.

Nach 2 Stdn.

Das Depolymerisat wurde wie früher angegeben isoliert und gereinigt.

0.1094 g Sbst.: 0.2042 g AgJ.

Ber. für vollständig acetyliertes Produkt OC_2H_5 34.62. Gef. OC_2H_5 35.81.

0.3828 g Sbst. in 25 ccm alkohol. KOH (= 20.3 ccm $\frac{1}{2}$ - H_2SO_4): zurücktitriert 18.4 ccm, d. i. 1.9 ccm $\frac{1}{2}$ - $CH_3 \cdot COOH$ = 15.2 % Essigsäure, also noch nicht die berechnete Menge Acetyl aufgenommen (23 % Essigsäure).

Schmp.: beginnende Dunkelfärbung bei 140° ; beginnendes Sintern bei 166° ; flüssig bei $196-205^{\circ}$.

0.2393 g Sbst. in 17.25 g Eisessig ($K = 38.9$); Konzentration = 1.93 %; $d = 0.122(3)$; Molgewicht 440. Ber. für Tetraäthyl-diacetyl-bioseanhydrid Mol.-Gew. 520.

Das nach der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak in üblicher Weise erhaltene Präparat ergab folgende Bestimmungen:

0.1094 g Sbst.: 0.2254 g AgJ. — 0.1253 g Sbst.: 0.2564 g AgJ.

Ber. für Tetraäthyl-bioseanhydrid OC_2H_5 41.29. Gef. OC_2H_5 39.53, 39.26.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 145° , flüssig bei $204-219^{\circ}$.

0.3535 g Sbst. in 25 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = 0.24^{\circ}$, $t = 20^{\circ}$. — 0.1462 g Sbst. in 25 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = 0.25^{\circ}$, $t = 22^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = +16.97^{\circ}; [\alpha]_D^{22} = +17.10^{\circ}.$$

Sbst.	Eisessig ($K = 38.9$)	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.0910 g	15.30 g	0.59 %	0.057 ^o	406
0.1124 »	15.35 »	0.73 »	0.061 ^o	466
0.1752 »	15.33 »	1.14 »	0.108(5) ^o	410
0.6938 »	15.35 »	4.52 »	0.168 ^o	1047
0.7977 »	15.37 »	5.19 »	0.171 ^o	1182

¹⁾ Vergl. Z. El. Ch. 26, 250 [1920]; Z. Ang. 34, 450 [1921].

Sbst.	Naphthalin (K = 68.9)	Konz.	<i>d</i>	Mol.-Gew.
0.1472 g	15.20 g	0.97 %	0.042°	1589
0.3578 »	15.30 »	2.34 »	0.079°	2039
0.5500 »	15.30 »	3.59 »	0.119°	2082

Sbst.	Phenol (K = 72.7)	Konz.	<i>d</i>	Mol.-Gew.
0.1470 g	15.20 g	0.97 %	0.048°	1465
0.4630 »	15.23 »	3.04 »	0.178°	1293

Das Mol.-Gew. für Tetraäthyl-bioseanhydrid ist **436**.

Nach 3 Stdn.

Das Präparat enthält 14.3 % Essigsäure.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 142°, Braunfärbung bei 157°, unter Schwarzfärbung geschmolzen bei 163°

Sbst.	Eisessig	Konz.	<i>d</i>	Mol. Gew.
0.0894 g	15.08 g	0.59 %	0.044°	524
0.3386 »	15.15 »	2.24 »	0.108°	806
0.7075 »	15.20 »	4.65 »	0.169°	1071

Ber. für Tetraäthyl-diacetyl-bioseanhydrid Mol.-Gew. 520.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	<i>d</i>	Mol.-Gew.
0.1198 g	15.40 g	0.78 %	0.021(5)°	2493
0.1183 »	15.20 »	0.78 »	0.026(5)°	2024

Die Mol.-Gew. der acetylhaltigen Präparate zeigen nach unseren Erfahrungen größere Schwankungen. So haben wir früher für das 3-Stdn.-Depolymerisat die Mol.-Gew. 1303 und 1658 erhalten.

Das nach der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak in üblicher Weise erhaltene Präparat ergab folgende Werte:

Ber. OC_2H_5 41.29. Gef. OC_2H_5 39.93, 40.16.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 195°, Gelbfärbung bei 210°, Schmelzen unter bräunlicher Verfärbung bei 222°.

$$[\alpha]_D^{25} = +17.3^\circ; [\alpha]_D^{15} = +17.9^\circ.$$

Sbst.	Eisessig	Konz.	<i>d</i>	Mol.-Gew.
0.1118 g	14.90 g	0.75 %	0.063(6)°	459
0.1270 »	14.40 »	0.88 »	0.068°	505
0.2711 »	17.9 »	1.5 »	0.072°	818
0.2718 »	17.9 »	1.5 »	0.088°	670
0.5090 »	18.0 »	2.8 »	0.136°	938
0.5448 »	17.7 »	3.1 »	0.082°	1457
0.7221 »	18.05 »	4.0 »	0.129°	1206
0.9905 »	17.1 »	5.8 »	0.124°	1737

Ber. Mol.-Gew. **436**.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1295 g	15.70 g	0.82 %	0.037 ^o	1536
0.2432 »	17.0 »	1.4 »	0.058(7) ^o	1679
0.2830 »	17.0 »	1.7 »	0.048(5) ^o	2365
0.3000 »	17.1 »	1.7 »	0.055 ^o	2198
0.3668 »	17.0 »	2.2 »	0.105(7) ^o	1407
0.5167 »	17.0 »	3.0 »	0.115 ^o	1813
0.6932 »	17.1 »	4.0 »	0.135 ^o	2069

Sbst.	Bromoform (K = 144)	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1437 g	36.20 g	0.40 %	0.0014 ^o	—

In Bromoform ist die Substanz demnach nahezu vollständig assoziiert.

Sbst.	Benzol (K = 49)	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.2098 g	13.80 g	1.58 %	0.024 ^o	3181

In Benzol ist also die Assoziation eine wesentlich höhere als in Naphthalin und Phenol.

Nach 5 Stdn.

Das in üblicher Weise isolierte und gereinigte Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

0.1034 g Sbst.: 0.1784 g AgJ.

$C_{12}H_{14}O_4(O_2C_2H_5)_4(O.CO.CH_3)_2$. Ber. $O_2C_2H_5$ 34.62. Gef. $O_2C_2H_5$ 33.10.

0.2432 g Sbst. in 25 ccm alkohol. KOH (= 20.3 ccm $\frac{1}{2}$ -H₂SO₄): zurücktitriert 18.4 ccm, d. i. 1.9 ccm $\frac{1}{2}$ -CH₃.COOH = 20.6 % Essigsäure.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 142°, beginnendes Verfärben bei 157°, flüssig bei 196—204°.

Sbst.	Eisessig	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1309 g	17.40 g	0.74 %	0.062(5) ^o	468
0.1578 »	19.40 »	0.81 »	0.071 ^o	445
0.2898 »	19.45 »	1.49 »	0.099(7) ^o	580
0.6875 »	17.43 »	3.94 »	0.168 ^o	913

Ber. Mol.-Gew. 520.

Das nach der Verseifung erhaltene Präparat ergab:

0.1120 g Sbst.: 0.2285 g AgJ.

Ber. $O_2C_2H_5$ 41.29. Gef. $O_2C_2H_5$ 39.14.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 125°, flüssig bei 156—160°.

0.2498 g Sbst. in 25 ccm Chloroform-Lösung: $i = 1$, $\alpha = 0.17$, $t = 20^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = 17.02^\circ.$$

Sbst.	Eisessig	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1312 g	15.20 g	0.86 %	0.080 ^o	420
0.3414 »	15.25 »	2.25 »	0.195 ^o	447

Ber. Mol.-Gew. 436.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1090 g	15.00 g	0.72 %	0.030°	1669
0.1358 »	15.25 »	0.89 »	0.039°	1578
0.5498 »	15.28 »	3.62 »	0.142°	1753
Sbst.	Phenol	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1654 g	15.88 g	1.04 %	0.040°	1604
0.5212 »	15.93 »	2.02 »	0.097°	1511

Nach 8 Stdn.

Das Präparat enthält ~ 20.0 % Essigsäure.

Schmp.: beginnende Sinterung bei 110°, Erweichen bei 140–150°

Sbst.	Eisessig	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.0865 g	17.93 g	0.48 %	0.036°	586
0.1334 »	17.95 »	0.74 »	0.048°	604
0.4310 »	17.0 »	2.5 »	0.107°	1616
0.6460 »	17.0 »	3.8 »	0.146°	1776
0.4296 »	10.8 »	4.0 »	0.116°	1387
0.5982 »	10.8 »	5.5 »	0.142°	1518

Ber. Mol.-Gew. 520.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1022 g	16.50 g	0.62 %	0.029°	1472
0.2508 »	17.0 »	—	0.077°	1320

Das nach der Verseifung erhaltene Präparat ergab:

42.13 % OC_2H_5 . Ber. 41.29 %.

Schmp.: beginnendes Erweichen bei 95°, Schmelzen bei 103°.

0.2184 g Subst. in 20 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = +0.24^\circ$, $t = 23^\circ$. — 0.1188 g Subst. in 10 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = 0.26^\circ$, $t = 19^\circ$

$[\alpha]_D^{23} = +22.0^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +21.89^\circ$.

Sbst.	Eisessig	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.0961 g	15.52 g	0.62 %	0.055(5)°	434
0.2174 »	16.25 »	1.34 »	0.110°	473
0.2171 »	12.35 »	1.8 »	0.070°	977
0.2775 »	11.0 »	2.5 »	0.110°	1078
0.3683 »	12.35 »	3.0 »	0.123°	943
0.4793 »	15.52 »	3.09 »	0.144°	834
0.9932 »	17.1 »	5.8 »	0.209°	1031
0.5030 »	7.75 »	6.5 »	0.115°	956

Ber. Mol.-Gew. **436**.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	d	Mol.-Gew.
0.1301 g	15.30 g	0.85 %	0.039°	1502
0.1295 »	15.70 »	0.82 »	0.037°	1536
0.3660 »	17.0 »	2.1 »	0.091°	1631
0.2552 »	8.95 »	2.8 »	0.140°	1407
0.5936 »	17.0 »	3.5 »	0.139°	1731

Der früher in dieser Reihe mitgeteilte Wert von Mol.-Gew. 916 bei einer Konzentration von 1.7 % scheint uns durch irgend eine methodische Fehlerquelle zu niedrig zu sein, und wir dürfen ihn wohl entsprechend den übrigen fünf Werten hier unberücksichtigt lassen.

Sbst.	Phenol	Konz.	λ	Mol.-Gew.
0.1215 g	15.38 g	0.79 %	0.040 ⁰	1436
0.5002 »	15.41 »	3.24 »	0.159 ⁰	1484

Nach 24 Stdn

Das in üblicher Weise isolierte und gereinigte Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

0.0963 g Sbst.: 0.1752 g AgJ

Ber. OC_2H_5 34.62. Gef. OC_2H_5 34.90.

0.2019 g Sbst. in 25 ccm alkohol. KOH ($= 20.3$ ccm $\frac{n}{2}\text{-H}_2\text{SO}_4$): zurücktitriert 19.0 ccm $\frac{n}{2}\text{-H}_2\text{SO}_4$, d. i. 1.3 ccm $\frac{n}{2}\text{-CH}_3\text{COOH} = 18.9$ % Essigsäure.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 80°, flüssig bei 112–114°.

Sbst.	Eisessig	Konz.	λ	Mol.-Gew.
0.1010 g	16.70 g	0.60 %	0.043 ⁰	522
0.2654 »	16.75 »	1.58 »	0.114(7) ⁰	536
0.4480 »	16.80 »	2.67 »	0.153 ⁰	677

Ber. Mol.-Gew. 520.

Das nach der Verseifung erhaltene Präparat ergab:

0.0664 g Sbst.: 0.1389 g AgJ.

Ber. OC_2H_5 41.29. Gef. OC_2H_5 40.14.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 65°, flüssig zwischen 94° und 104°

0.1464 g Sbst. in 10 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = 0.330$, $t = 22^0$.

$$[\alpha]_D^{22} = +22.54^0.$$

Sbst.	Eisessig	Konz.	λ	Mol.-Gew.
0.1044 g	15.40 g	0.67 %	0.065 ⁰	407
0.4792 »	15.45 »	3.11 »	0.254(3) ⁰	476

Ber. Mol.-Gew. 436.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	λ	Mol.-Gew.
0.1177 g	15.20 g	0.77 %	0.034 ⁰	1569
Sbst.	Phenol	Konz.	λ	Mol.-Gew.
0.1502 g	15.93 g	0.94 %	0.058 ⁰	1182
0.5209 »	15.98 »	3.26 »	0.173 ⁰	1370

Nach 144 Stdn.

0.1477 g Sbst. in 25 ccm alkohol. KOH ($= 20.3$ ccm $\frac{n}{2}\text{-H}_2\text{SO}_4$): zurücktitriert 19.3 ccm $\frac{n}{2}\text{-H}_2\text{SO}_4$, d. i. 1.0 ccm $\frac{n}{2}\text{-CH}_3\text{COOH} = 21.3$ % Essigsäure.

Hier haben wir nur das verseifte Präparat näher untersucht.

Dieses entstand nach dem Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak mit folgender Zusammensetzung:

0.0808 g Sbst.: 0.1684 g AgJ.

Ber. OC_2H_5 41.29. Gef. OC_2H_5 39.99.

Schmp.: beginnendes Sintern bei 63° , flüssig bei $95\text{--}103^\circ$.

0.0718 g Sbst. in 10 ccm Chloroform-Lösung: $l = 1$, $\alpha = 0.15^\circ$, $t = 19^\circ$

$$[\alpha]_D^{19} = +20.8^\circ.$$

Sbst.	Eisessig	Konz.	Δ	Mol.-Gew.
0.0865 g	15.60 g	0.55 %	0.060°	360
0.0791 »	15.20 »	0.52 »	0.049°	413
0.2302 »	15.35 »	1.50 »	0.147(6)°	395

Ber. Mol.-Gew. 436.

Sbst.	Naphthalin	Konz.	Δ	Mol.-Gew.
0.1448 g	15.20 g	0.95 %	0.047°	1397

Wir haben, genau wie früher angegeben, neben den Depolymerisaten, die in Äther spielend löslich sind, auch in allen Fällen den äther-unlöslichen, aceton-löslichen Anteil isoliert, der wiederum in allen Fällen hochkomplexes Material ist, der aber im Gegensatz zu der optisch indifferenten Äthyl-cellulose bereits verhältnismäßig hohe Drehwerte ergibt. Die Eigenschaften der den 7 Versuchen entsprechenden Anteile dieser Art — soweit sie nicht wieder verschwunden sind — geben wir auch in der allgemeinen Zusammenstellung auf S. 3240 wieder.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß der Abbau der Äthyl-cellulose zu dem zucker-ähnlichen Anteil (Spalte 20 und 21) über den noch hochkomplexen Anteil, den wir als den äther-unlöslichen Anteil bezeichnen, und dessen auffallende Eigenschaft das positive Verhalten im polarisierten Licht ist, sodann über eine niedermolekulare Phase, die aus Verbindungen der Zusammensetzung eines Tetraäthyl-bioseanhydrid besteht, verläuft. Durch Vergleich der kursiv gezeichneten Angaben in Spalte 4, 9, 21 ist der Verlauf des Abbaus recht scharf zu übersehen.

Die Mol.-Gew. sind die Mittelwerte der vorher angegebenen zahlreichen Bestimmungen. In Eisessig sind die Werte monomolekular, bei höheren Konzentrationen in Eisessig bimolekular, in Naphthalin und Phenol im großen und ganzen annähernd vierfach molekular. Trotz der sehr sorgfältig und mit großem Arbeitsaufwand durchgeführten Bestimmungen, wobei wir Wert darauf legten, alle von uns ermittelten Werte anzuführen, auch dann, wenn möglicherweise eine Unregelmäßigkeit durch methodische Fehler (Feuchtigkeit während des Impfens) hervorgerufen ist, sind die Werte befriedigend nur bei den niedrigen Konzentrationen in Eisessig (Spalte 17). Die mitunter schwankenden Werte in den assoziierenden Lösungsmitteln sind u. E. auf die Tatsache zurückzuführen, daß bei der Depolymerisation auch

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Reaktionsdauer in Stdn.	angew. Sub- stanzmenge in g	Äther-unlöslicher Anteil (hochkomplex)					Depolymerisat (acetylhaltig)					Depolymerisat (acetylfrei)					Zucker- ähnlicher Anteil			
		Ausbeute in %	Acetylgehalt in % Essigsäure	Acetyl- gehalt in % C ₂ H ₅	Acetylfreie Substanz [η]	Ausbeute in %	Acetylgehalt in % Essigsäure	Acetylgehalt in % C ₂ H ₅	Essigsig	Mol.-Gew.	Naphthalin	Schmp.	[α]D	Essigsig	Naphthalin	Phenol	Ausbeute in %	Zucker- ähnlicher Anteil	Ausbeute in %	Zucker- ähnlicher Anteil
1	10.4	5.4	51.9	12.1		0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	15.7	4.7	29.9	18.0	41.09	9.8	52.3	15.2	35.81	440	—	um 210°	+17.03° [η] ₂₂	427	1903	1379	1.6	10.2	—	—
3	52.2	15.5	29.7	18.4	40.78	19.2	30.8	14.2	39.24	524	2258	222°	+17.9° [η] ₁₅	482	1867	—	7.0	13.4	—	—
5	30.9	0.2	0.09	—	—	8.3	33.2	20.6	33.10	497	—	156-160°	+17.02° [η] ₂₀	433	1666	1558	13.5	64.6	—	—
8	52.2	0.3	0.06	—	—	18.5	29.7	20.0	38.05	595	1396	um 100°	+22.0° [η] ₂₃	454	1541	1460	34.6	66.3	—	—
24	20.9	0.15	0.07	—	—	2.8	11.2	18.9	34.9	575	—	um 95°	+22.51° [η] ₂₂	442	1569	1276	18.2	87.1	—	—
144	54.2	0.0	0.00	—	—	0.8	1.5	21.3	—	—	—	um 95°	+20.8° [η] ₁₉	389	1397	—	47.0	86.7	—	—
berech- nete Werte				23.0 ¹⁾ 41.29 ²⁾				34.62 ³⁾	520					436	4 × 436 = 1744					

¹⁾ Berechnet für vollkommene Acetylierung (C₁₂H₁₀O₄(OC₂H₅)₂(O.CO.CH₃)).

²⁾ Berechnet für (C₁₂H₁₀O₄(OC₂H₅)).

³⁾ Berechnet für C₁₂H₁₀O₄(OC₂H₅)₂(O.CO.CH₃)₂.

Isomerisation stattfindet und daß diese eine Änderung der Assoziationsfähigkeit zur Folge hat.

Wir wollen noch bemerken, daß wir den Mol-Bestimmungen der unverseiften Depolymerisate nicht die hohe Beweiskraft zusprechen, wie den verseiften Präparaten, trotzdem auch diese Werte nicht unbefriedigend sind (Spalte 12), da immerhin geringe Anteile von Schwefelsäure (von der Acetolyse herrührend) gelegentlich Veranlassung zu größeren Differenzen geben können, zumal bei höherer Temperatur in Naphthalin (Spalte 13).

Wir untersuchen zurzeit die methylierten und äthylierten Bioseanhydride, die wir inzwischen durch Alkylierung des unlängst von uns aufgefundenen Doppelanhydrids aus Cellulose mit Acetylchlorid (Abhandlung V) erhalten haben.

Wir behalten uns vor, auf Schlußfolgerungen, die sich aus dieser und der vorhergehenden Abhandlung für den Aufbau der Cellulose ergeben, erst später zurückzukommen.

370. Erich Schmidt und Franz Duysen: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. (Mitteilung II.)

(Eingegangen am 2. November 1921.)

Um aus Pflanzenteilen Inkrusten zu entfernen, kann man sich an Stelle der abwechselnden Behandlung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit¹⁾ vorteilhaft einer Lösung von Chlordioxyd in Essigsäure²⁾ bedienen. Diese Methode ist der zuvor erwähnten insofern überlegen, als die von Chlordioxyd angegriffenen Inkrusten sich gleichzeitig in der Essigsäure lösen.

Demnach läßt sich nach der Einwirkung von Chlordioxyd-Essigsäure auf Pflanzenteile leicht entscheiden, ob Skelettsubstanzen durch Chlorzink-Jod-Lösung blaufärbbare Polysaccharide enthalten oder nicht, denn eine eindeutige Reaktion mit Chlorzink-Jod-Lösung tritt erst nach dem Entfernen der Inkrusten ein.

Vornehmlich für mikrochemische Untersuchungen wird Chlordioxyd-Essigsäure infolge seiner einfachen Handhabung und Lagerbeständigkeit von Bedeutung sein.

Bemerkt sei noch, daß die Zellwände durch die Einwirkung von Chlordioxyd-Essigsäure etwas quellen. Da die Quellung jedoch vollkommen gleichmäßig stattfindet und der Zellverband nicht gelöst

¹⁾ E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1860 [1921].

²⁾ Nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Hrn. Eberhard Geisler.