

19. P. Karrer: Bemerkungen zu der Arbeit K. Heß: Über einen neuen Abbau der Cellulose; Umwandlung der Cellulose in ein Biöse-Anhydrid¹⁾.

(Eingegangen am 1. Dezember 1921.)

In dem am 15. März dieses Jahres ausgegebenen Heft der »Helvetica chimica acta« hatte ich die erste Mitteilung über die Acetylbromid-Spaltung der Amylosen und der Stärke gemacht²⁾. Diese Abhandlung scheint Hr. K. Heß die Anregung gegeben zu haben, auch Cellulose mit Acetylbromid und Acetylchlorid umzusetzen, wie eine soeben erschienene Arbeit zeigt³⁾. Wenn ich mich auch über jede erfolgreiche Anwendung der neuen Spaltungsmethode freue, befand ich mich doch im — wie sich nun zeigt unrichtigen — Glauben, man würde uns ihre Übertragung auf Cellulose wenigstens während einiger Monate überlassen, da ich bereits in jenem am 15. März 1921 erschienenen Heft der *Helv. chim. acta*, S. 217, Anm. 6 über solche Versuche eine kurze Mitteilung machte und eine ausführlichere Publikation in Aussicht stellte, von welcher seither ein Teil erschienen ist⁴⁾.

Da Heß auf meine im März publizierten Versuche so bald in kritischen Betrachtungen einging, konnte er vor deren Niederschrift von unserer zweiten, am 1. Oktober veröffentlichten, ausführlicheren Beschreibung der Acetylbromid-Spaltung der Stärke und der Amylosen⁵⁾ noch nicht Kenntnis nehmen; sonst wären möglicherweise mehrere Bemerkungen unterblieben.

Heß wirft uns zunächst vor, wir hätten es unterlassen, Maltose unter denselben Bedingungen wie die Amylosen mit Acetylbromid umzusetzen, um zu prüfen, ob dabei Glucose-Derivate entstehen. Nun hatte ja schon E. Fischer⁶⁾ Acetylbromid mit Maltose unter ähnlichen Bedingungen reagieren lassen, wie wir sie beim Umsatz der Amylosen anwandten. Wir haben diesen Versuch wiederholt und seither beschrieben⁶⁾. Dabei sind wir allerdings nicht so verfahren wie K. Heß, der im zugeschmolzenen Gefäß und somit unter bedeutendem Bromwasserstoff-Druck arbeitete. Daß dabei Glucose-Derivate entstehen, wußten wir schon lange; auch aus Stärke und Amylosen erhält man beim Arbeiten in geschlossenen Röhren nur sehr wenig Maltose-Derivate. Wir beschrieben darum immer genau die äußeren Bedingungen, unter

¹⁾ B. 54, 2867 [1921]. ²⁾ *Helv. chim. acta* 4, 169, 263 [1921].

³⁾ *Helv. chim. acta* 4, 700 [1921].

⁴⁾ *Helv. chim. acta* 4, 678 [1921].

⁵⁾ B. 43, 2524 [1910]. ⁶⁾ *Helv. chim. acta* 4, 693 [1921].

denen wir gearbeitet haben. Da Hr. Heß sich nicht an diese gehalten hat, so erübrigt es sich, auf seine völlig ungerechtfertigte Kritik einzugehen.

Heß bemängelt den in unserer ersten Abhandlung gebrauchten Ausdruck, die Amylosen gingen mit Acetyl-bromid quantitativ in Aceto-brommaltose über; wie dies gemeint ist, geht aus unserer zweiten Mitteilung klar hervor, wo gerade dieser Punkt in aller Breite und Ausführlichkeit erörtert worden ist: die Amylosen geben dieselbe Menge Aceto-brommaltose wie die äquivalente Gewichtsmenge Maltose selbst, also das Maximum, das in dieser Reaktion erfahrungsgemäß isoliert werden kann; in dieser Beziehung kann der Umsatz quantitativ genannt werden, wenn auch die auf das Ausgangsmaterial berechnete Ausbeute an Aceto-brommaltose nur 80% oder etwas über 80% der theoretisch möglichen ausmacht. Das neue und wesentliche Ergebnis ist doch das, daß sowohl Maltose, als Amylose, als auch Stärke dieselbe Ausbeute an Aceto-brommaltose (ca. 80%) liefern.

Endlich will Heß meine Deutung der eben mitgeteilten Ergebnisse nicht annehmen, weil dabei der Depolymerisationsvorgang der Stärke unberücksichtigt bleibt. Was dieser mit dem Ergebnis zu tun hat, daß sich aus Maltose, Amylose und Stärke unter analogen Bedingungen gleich viel Aceto-brommaltose isolieren läßt, ist mir leider völlig unklar. Die Depolymerisationsgeschwindigkeit kann bei unseren Versuchen schon darum keine wesentliche Rolle spielen, weil wir die erwähnten Kohlehydrate ganz verschiedenen lange der Acetyl-bromid-Einwirkung bei 0—10° unterworfen und dabei — innerhalb der Versuchsfehler — dieselben Ausbeuten an Aceto-brommaltose erreichten, ob nun die Einwirkungsdauer 12, 24, 39 oder 48 Stdn. betragen hatte. Auch die analogen Einwände, die K. Heß gegen meine Acetolysierungsversuche der Cellulose und diejenigen von K. Freudenberg an anderem Orte¹⁾ gemacht hat, werden durch den Hinweis hinfällig, daß das Verhältnis der aus Cellulose und Acetyl-cellulose gewonnenen Umsetzungsprodukte ziemlich konstant war, unabhängig von der Dauer der Hydrolyse. Die Übereinstimmung der Resultate, die Freudenberg durch Acetolyse bei gewöhnlicher Temperatur und wir bei 105° und bei 110° in ganz verschiedenen Reaktionszeiten erzielten, widerlegt die Bemerkung von Heß ausreichend. Würde übrigens die Depolymerisationsgeschwindigkeit der Stärke und der Cellulose einen größeren Einfluß auf die Acetolyse ausüben, so könnte dieser

¹⁾ Z. Ang. 31, 449 [1921].

doch nur in der Richtung liegen, daß zu wenig Maltose, bezw. Cellobiose während einer bestimmten Zeit der Acetolyse aus den Polysacchariden erhalten werden. Bei der Stärke wäre ein solcher Schluß ohne Sinn, weil die Acetolyse bereits 100% Maltose anzeigt, für die Cellulose würde ein solches Ergebnis noch mehr für meine Anschauung über den Celluloseaufbau sprechen.

Als K. Freudenberg und wir die quantitative Acetolyse der Cellobiose und Acetyl-cellobiose untersuchten, um sie mit jener der Cellulose zu vergleichen, war das nach Heß wegen der vernachlässigten Depolymerisationsgeschwindigkeit nicht richtig¹⁾; als ich aber in der ersten Arbeit über Acetolyse der Stärke den analogen Umsatz der Maltose und Acetyl-maltose mit Acetylbromid noch nicht zum Vergleich heranzog, war das auch nicht richtig²⁾, und Heß glaubte, ihn selbst ausführen zu müssen; als wir die Versuche dann nachholten, so war dies — wegen vernachlässigter Depolymerisationsgeschwindigkeit — wieder nicht richtig³⁾.

Auf S. 2871 a. a. O. steht: »Die Bedeutung der Umsetzung von α -Amylose zu Aceto-brommaltose für die Karrerschen Interpretationen kann nur anerkannt werden, wenn die Umsetzung quantitativ ist«. Und als wir den Nachweis geleistet hatten, daß aus Stärke und α -Amylose genau gleich viel Aceto-brommaltose entsteht wie aus Maltose selbst, also das Maximum, das praktisch entstehen kann, sagt Heß in der »Anmerkung bei der Korrektur«, l. c. S. 2868: »ebenso müssen wir die Deutung der neuen Versuche Karrers bei der Stärke ablehnen, da hier bei dem Vergleich der Acetylbromid-Einwirkung auf Maltose einerseits, auf Stärke andererseits der Depolymerisationsvorgang bei der Stärke unberücksichtigt bleibt.«

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. Ang. 34, 449 [1921].

²⁾ B. 54, 2871 [1921].

³⁾ B. 54, 2868 Anm. [1921].