

rückstand 4.8 g *O*-Formyl-camphen-bromhydrin (73.5% d. Th.). Nochmals destilliert geht die Verbindung unter 0.6 mm Druck bei 109—111° (F. i. D., Ölbad etwa 135°) fast restlos als farbloses Öl über.

0.1428 g Subst.: 0.2653 g CO₂, 0.0856 g H₂O. 0.1007 g Subst.: 0.0728 g AgBr.

C₁₁H₁₇O₂Br. Ber. C 50.56, H 6.57, Br 30.61.

Gef. » 50.67, » 6.71, 30.76.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt

181. Emil Heuser und Georg Jayme: Zur Kenntnis der Hydro-cellulose.

[Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 31. März 1923.)

Vor kurzem haben Heuser und von Neuenstein¹⁾ ein Dimethyl-derivat einer Hydro-cellulose beschrieben, die nach den Angaben von Knoevenagel und Busch²⁾ aus regenerierter Cellulose dargestellt worden war. Die vollständige Löslichkeit dieser Hydro-cellulose in verd. Natronlauge, im Gegensatz zu den nach anderen Methoden erhaltenen Präparaten, spricht für die Einheitlichkeit dieser Hydro-cellulose. Im Sinne der von Heuser und von Neuenstein, und im Anschluß an die Ausführungen von Pringsheim einerseits und von Karrer andererseits, entwickelten Hypothese betrachten wir dieses Produkt als »amorphe« Cellulose, d. h. als eine ihrer Faserstruktur beraubte Cellulose, in der die »Krystallvalenzen«, welche in der Faser die polymeren Anhydro-cellobiose-Moleküle zusammenhalten, bereits gelöst sind und in der eine Aldehydgruppe durch Hydrolyse regeneriert worden ist. Demnach müßte diese Hydro-cellulose ein kleineres Molekulargewicht besitzen als die »krystallisierte« Cellulose. Eine Bestätigung dieser Annahme wäre als eine gute Stütze für die oben erwähnte Hypothese anzusehen. Indessen führten damals die Versuche, das Molekulargewicht der methylierten Hydro-cellulose, die in in differenten Lösungsmitteln löslich ist, zu bestimmen, zu keinem brauchbarem Ergebnis.

Dieser Versuch ist uns nun dadurch gelungen, daß wir die Bestimmung in wäßriger Lösung vornahmen. Die Dimethyl-hydrocellulose ist in kaltem Wasser leicht löslich, weshalb die Anwendung der kryoskopischen Methode keine Schwierigkeiten macht. Mit der Beckmannschen Apparatur fanden wir Zahlen, die dem berechneten Molekulargewicht sehr nahe kommen: Während sich für $[C_{12}H_{16}O_6(OCH_3)_4]_2$ die Zahl 760 berechnet, erhielten wir die Werte 769, 773, 737 und 753. Wir dürfen also behaupten, daß in der Dimethyl-hydrocellulose das Dimethylderivat der dimeren Anhydrocellobiose vorliegt, womit der von anderen Forschern (Herzog und Polanyi, Karrer) für das Grundmolekül der Cellulose ermittelte Polymerisationsgrad 2 in bester Weise bestätigt wird. Eine größere Sicherheit gewinnt unser Befund noch dadurch, daß auch bei steigender Konzentration das Molekulargewicht der Dimethyl-hydrocellulose nicht über den, dem theoretischen nahekommenden Wert steigt.

¹⁾ Heuser und v. Neuenstein, Cellulosechemie, 3, 89 und 101 [1922].

²⁾ Knoevenagel und Busch, Cellulosechemie, 3, 42 [1922].

Wir dürfen endlich weiter schließen, daß alle, im Sinne unserer Hypothese als »amorph« zu bezeichnenden Cellulose-Derivate aus dimeren Anhydro-cellobiose-Molekülen bestehen, somit auch das Ausgangsprodukt unserer Hydro-cellulose, die aus Viscose (Stapelfaser) regenerierte Cellulose. Mit anderen Worten: die Depolymerisation der Cellulosefaser, wie sie auf die verschiedenste Weise (z. B. durch Lösen der Cellulose und Wiederausfällen) erreicht werden kann, führt zu einfachen, nicht mehr unter sich verbundenen, dimeren Anhydro-cellobiose-Molekülen. Wir sind damit beschäftigt, auch für diese Verallgemeinerung den experimentellen Beweis zu erbringen.

Die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen finden sich in der Tabelle:

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Angew. Menge Substanz g	Angew. Menge Lösungsmittel g	Gefrier-Punkts-Erniedrigung	Molekular-gewicht	Konzentration %	Mittleres Molekular-gewicht
1	Wasser	0.07811	14.922	0.014	710.4	0.52	769.60
2	»	»	»	0.012	828.8		
3	-	0.1562	14.844	0.024	833.0	1.05	773.50
4	»	»	»	0.028	714.0		
5	»	0.2118	17.6216	0.030	761.2	1.20	737.45
6	»	»	»	0.032	713.7		
7	»	0.3124	19.6876	0.043	701.1	1.59	737.10
8	»	»	»	0.039	773.1		
9	»	0.4023	15.7106	0.070	695.0	2.56	752.95
10	»	»	»	0.060	810.9		

182. Karl Freudenberg und Arnold Doser:

Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, III.: Die Konstitution der Diacetonverbindungen von Glucose und Fructose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. März 1923.)

Eine der Aufgaben der heutigen Zucker-Forschung besteht darin, die sich reichlich anbietenden Kohlenhydrate präparativen Zwecken dienstbar zu machen. Diesen Bestrebungen haftet eine gewisse Eintönigkeit an, die dadurch verursacht wird, daß bei den meisten Umsetzungen die zahlreichen Hydroxyle gleichartig reagieren. Einzig die Aceto-bromglucose hat zu mannigfaltigen auswählenden Reaktionen Verwendung gefunden; von ihr aus hat sich das Gebiet der komplizierteren Glucoside und die reiche Formenwelt des Glucals erschlossen. Ihr tritt neuerdings E. Fischers Diaceton-glucose an die Seite, in der ein alkoholisches Hydroxyl unbesetzt ist. Sie ließ sich insbesondere zur Synthese methylierter und teilweise veresterter Glucose-Derivate verwenden; aber die Konstitution aller dieser Verbindungen ist ebensowenig wie die der Diaceton-glucose selbst festgestellt. J. C. Irvine und J. P. Scott¹⁾ haben die Diaceton-glucose methyliert und alsdann die beiden Acetonreste abgespalten; dabei entstand eine schön krystallisierende Monomethyl-glucose (nach ihnen Glucose-6-

¹⁾ Soc. 103, 564 [1913].