

Das Phenylosazon schmilzt bei 191⁰. Den von E. Fischer angegebenen Wert von 193—194⁰ können wir nicht erreichen. Das Osazon gibt mit *d*-Epi-rhamnosazon keine Depression. Sämtliche Osazone und Bromphenyl-osazone wurden, wie bei *l*-Altro-methylose angegeben, hergestellt und gereinigt. Fischer und Liebermann betonen, daß das „Chinovosazon“ schwerer löslich sei als das Rhamnosazon. Wir können keinen Unterschied wahrnehmen, wohl aber finden wir für Rhamnosazon Schmp. 189⁰ (Fischer: 185⁰), so daß es möglich ist, daß unser Rhamnosazon reiner ist.

Für das *p*-Bromphenyl-osazon von „Chinovose“ fanden wir ebenso wie für das *d*-Epi-rhamnose-Bromphenyl-osazon und eine Mischprobe den Schmp. 225⁰.

Osazone der Methyl-pentosen.

Wegen der großen Wichtigkeit genauer Angaben über die Osazon-Schmelzpunkte haben wir sämtliche uns zugänglichen Osazone geprüft. Die Schmelzpunkte sind rasch genommen und ohne Korrektur angegeben:

<i>l</i> -Altro-methylose-Phenylosazon	185 ⁰	ca. +75 ⁰ ³⁰⁾
<i>l</i> -Rhamnose-Phenylosazon	189 ⁰	„ +77 ⁰
<i>d</i> -Epi-rhamnose-Phenylosazon	187—189 ⁰	} —77 ⁰
„Chinovose“-Phenylosazon	191 ⁰	
<i>l</i> -Fucose-Phenylosazon	178 ⁰	„ —70 ⁰

50. Karl Freudenberg: Cellulose (9. Mitteilung über Lignin und Cellulose)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Bis zur Entdeckung des krystallinen Baues der Cellulose ist meines Wissens kein Zweifel daran laut geworden, daß dieses Polysaccharid aus vielen Glucose-Resten aufgebaut sei, die untereinander durch Hauptvalenzen verbunden sind. Über einen Teil dieser Bindungen gab die beim Abbau entstehende Cellobiose Auskunft, und es konnte nur gefragt werden, ob die (damals noch nicht aufgeklärte) Cellobiose-Bindung das einzige Verkettungsprinzip sei, oder ob noch andere, gleichfalls auf Anhydrierung beruhende Bindungen die Zucker-Moleküle untereinander verknüpften. Daß die Cellobiose-Bindung als einziges Aufbauprinzip möglich und ausreichend ist, konnte ich vor einer Reihe von Jahren dartun²⁾.

Das Röntgen-Diagramm der Cellulose³⁾ und die Ermittlung von Elementarkörpern mit wenigen Glucose-Einheiten veranlaßte eine Anzahl Chemiker, nach einem anderen Aufbauprinzip zu suchen. Vor allem hat

³⁰⁾ $[\alpha]_D$ in Pyridin-Alkohol (2:3 Vol.) in 2-proz. Lösung.

¹⁾ Die 8. Mitteilung (Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wissensch., 3. Dez. 1928) enthielt einen vorläufigen Bericht über die vorliegende 9. Mitteilung.

²⁾ B. 54, 767 [1921]; vergl. auch P. Karrer und Fr. Widmer, Helv. chim. Acta 4, 174 [1921].

³⁾ Geschichte der Entdeckung: R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. physikal. Chem. 139, 235 [1928].

K. Hess den Gedanken bis zur letzten Folgerung durchgeführt und schließlich die Meinung vertreten, daß die Cellulose aus Einheiten von Monoglucosan, d. h. aus monomerem Glucose-anhydrid, bestände; Kräfte, die nicht nach den Regeln der alten Valenzlehre zu beschreiben sind, sollten den Zusammenhang der Einheiten herstellen.

An Zweifeln hat es nie gefehlt. So haben Modellversuche, vor allem am polymeren Formaldehyd, H. Staudinger zu einer Auffassung der hochpolymeren Stoffe geführt, die jener Vorstellung zuwiderläuft; aber es konnte der Einwand erhoben werden, daß die ungleich kompliziertere Welt der Kohlehydrate davon nicht berührt werde. Doch lehnten auch verschiedene Spezialisten der Zucker-Chemie die von K. Hess entwickelten Anschauungen ab. Obwohl die von W. N. Haworth durchgeführte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose einer valenzchemischen Auffassung der Cellulose die notwendige materielle Unterlage brachte, ließ die Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen auf sich warten.

Die Synthese des Trimethyl-glucose-anhydrids⁴⁾ widerlegte die Hypothese von K. Hess. Denn dieses Anhydrid sollte mit der Trimethyl-cellulose seiner Auffassung übereinstimmen; deren Eigenschaften sind aber ganz andere. Hieraus und aus Versuchen mit der Trimethyl-cellulose selbst forderte ich⁵⁾, „daß die Cellulose durch ein Strukturbild darstellbar sei, und zwar auf der Grundlage der Cellobiose-Verkettung“, und daß „für die Konstitution der Cellulose bis hinauf zu großen Aggregaten die strenge Linienführung der Valenzlehre“ zu verlangen sei. Diese Folgerungen waren zwar nicht für jeden Zucker-Chemiker neu, aber sie waren nunmehr bewiesen durch positive Belege und die experimentelle Widerlegung der entgegenstehenden Meinung. Auch ein anderer Einwand gegen die valenzchemische Auffassung der Cellulose fiel: die Molargewichts-Bestimmung in verdünntester Lösung, die eine Aufteilung in kleine Aggregate bis hinunter zu Mono-glucosanen vorgetäuscht hatte. Ich komme hierauf weiter unten zurück.

Inzwischen war die Röntgen-Optik gleichfalls vorgegangen. Nach einem nur teilweise geglückten Versuche von O. L. Sponsler und W. H. Dore⁶⁾, die bereits die valenzmäßige Auffassung zugrunde legen unter Verwendung der pyroiden Formel Haworths, konnten K. H. Meyer und H. Mark⁷⁾, meine oben angeführten Schlüsse bestätigend, ein Bild der Cellulose entwerfen, das den chemischen Tatsachen Rechnung trägt und diese mit den Ergebnissen der Röntgen-Optik, die sie durch neue Messungen erweiterten, in Einklang bringt. Die Geschlossenheit des Bildes bedeutet zugleich eine weitere Stütze für die Verknüpfung der Glucose-Einheiten nach dem Cellobiose-Prinzip und schließt, was die Strukturchemie nicht konnte, eine zweite

⁴⁾ K. Freudenberg und E. Braun, A. 460, 288 [Jan. 1928].

⁵⁾ Unter Entwicklung des experimentellen Materials erstmalig ausgesprochen in einem Vortrag vor den Chemikern der I.-G. Farbenindustrie in Ludwigshafen im November 1927. — Die Studien von K. Hess, C. Trogus und H. Friese (A. 466, 80 [1928]) über die Wasser-Löslichkeit unserer und ihrer Methyl-cellulose berühren meine früheren Schlüsse nicht und lassen erkennen, daß ihre Präparate stärker aufgebaut sind.

⁶⁾ Colloid Sympos. Monograph, S. 176, New York 1926.

⁷⁾ B. 61, 593 [Febr. 1928].

Bindung von Glucose zu Glucose aus — ein Schluß, der übrigens bereits von W. N. Haworth⁸⁾ angenommen war.

K. Hess⁹⁾ gab das monomere Glucose-anhydrid auf. Aber er vereinigte nunmehr seine Argumente auf ein Biose-anhydrid, ein Cellobiosan, das der Cellulose gleichzusetzen oder ähnlich sei.

Nachdem die Molargewichts-Bestimmung bereits als Stütze der Glucosan-Hypothese versagt hatte, kann das vermeintliche niedere Molekulargewicht der Acetyl- und Methyl-cellulose in Eisessig auch nicht mehr für ein Biosan ins Feld geführt werden; es muß eine methodische Unstimmigkeit vorliegen¹⁰⁾.

Das stärkste Argument, auf das sich K. Hess stützt, ist ein Hexacetyl-biosan¹¹⁾, das er bei vorsichtiger Acetolyse der Cellulose in fast quantitativer Ausbeute erhält. Ich habe die Versuche mit K. Friedrich nachgearbeitet. Als wir den Acetyl-Gehalt der mit Methylalkohol gefällten Präparate bestimmten, erhielten wir wechselnde Werte, die tatsächlich meistens auf ein Hexacetyl-biosan zutrafen. Dann haben wir das Präparat zur Entfernung der organischen Lösungsmittel in Aceton gelöst, mit viel Wasser gefällt und gut gewässert. Jetzt stieg nach sorgfältiger Trocknung der Acetyl-Gehalt auf Werte, die regelmäßig um 1% über dem eines Acetyl-biosans lagen (45.8 statt 44.8%; zur Bestimmung diente das früher beschriebene Verfahren¹²⁾, und zwar wiederholte Destillation nach dem Muster der *N*-Acetyl-Bestimmung. Blindversuche haben ergeben, daß das Verfahren zulässig ist). Das Biosan ist also kein solches¹³⁾, sondern ein Polysaccharid von einer durchschnittlichen Kettenlänge von 10–16 Gliedern. Eine acetylierte Kette von 14 Glucosen würde 45.8% Acetyl verlangen. Bereits K. Hess hat angegeben, daß sein „Biosan“ Fehlingsche Lösung reduziert, und zwar soviel, wie $\frac{1}{8}$ seines Gewichts an Glucose. Wir können diese Zahl bestätigen. Sie könnte zunächst auf ein Polysaccharid von 8 Glucosen schließen lassen. Wenn man aber bedenkt, daß Cellobiose nicht, wie man erwarten sollte, die halbe Reduktionskraft (genau 52.7%) der Glucose, sondern mehr als $\frac{2}{3}$ davon besitzt (72%), so muß man annehmen, daß ein höheres Saccharid noch stärker reduziert. Also würde ein Polysaccharid von 10–16 Glucosen soviel Kupfer-Lösung reduzieren, wie man es von einem Oktasaccharid erwarten sollte, wenn dieses einen der Glucose proportionalen Kupfer-Verbrauch verursachte.

Die angegebene Kettenlänge bedeutet einen Durchschnittsbetrag. Darunter können auch viel größere Stücke sein. Ob sie noch Bruchstücke der ursprünglichen Krystallite der Cellulose bilden, oder ob sie sich zu neuen Krystalliten zusammengelegt haben, sei dahingestellt; jedenfalls ist es nicht überraschend, wenn ein solches Polysaccharid Röntgen-Interferenzen zeigt.

⁸⁾ vergl. A. 461, 130 (März 1928); *Helv. chim. Acta* 11, 547 [1928].

⁹⁾ K. Hess und Fr. Micheel, A. 466, 100 [1928]; K. Hess und C. Trogus, B. 61, 1982 [1928].

¹⁰⁾ K. Hess und C. Trogus, l. c.; H. Friese und K. Hess, A. 456, 41 [1927]; K. Hess und H. Friese, A. 450, 40 [1926]; K. Hess und G. Schultze, A. 448, 99 [1926], 455, 81 [1927]. Über Molargewichts-Bestimmung in verdünntester Lösung s. W. Nernst, *Theoret. Chemie* [1926], S. 304.

¹¹⁾ K. Hess und C. Trogus, sowie H. Friese, l. c.

¹²⁾ A. 433, 230 [1923]

¹³⁾ wie auch K. H. Meyer und H. Mark, B. 61, 2432 [1928], schließen.

Also muß nach dem Glucosan auch das Biosan als Grundkörper der Cellulose aufgegeben werden — ganz abgesehen von der zutreffenden Bemerkung von K. H. Meyer und H. Mark, daß ein Cellobiosan aus sterischen Gründen unmöglich ist. Das Molekül kann zwar mit Kekulé's Modellen „spannungsfrei“ aufgebaut werden, aber nicht mit solchen Modellen, die dem Atomdurchmesser Rechnung tragen. Da die Cellobiose-Bildung nicht über ein Biosan verläuft, ist, im Gegensatz zur Meinung von K. Hess und C. Trogus, die Ausbeute an Cellobiose durchaus maßgebend für die Beurteilung der Konstitution der Cellulose selbst.

Wie die Cellulose ist das Lignin aus Hauptvalenzketten aufgebaut. Die Frage nach der Bindung dieser Holzbestandteile rückt dadurch in ein neues Licht. Es genügt, wenn fern von irgendeiner stöchiometrischen Regelmäßigkeit¹⁴⁾ diese Riesengebilde an einer beliebigen Stelle oder an mehreren miteinander verbunden sind, um die bekannte feste Vereinigung verständlich zu machen, deren Erklärung Schwierigkeiten bereitet, solange der gewöhnliche Molekül-Begriff zugrunde gelegt wird.

51. Wl. Ipatiew und Wl. Ipatiew jun.: Verdrängung von Kupfer aus neutralen und sauren Kupfersulfat-Lösungen durch Wasserstoff unter Druck.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Da beim Erhitzen von CuSO_4 -Lösungen mit Wasserstoff unter Druck neben Kupfer auch Cuprooxyd ausfällt¹⁾, konnte insbesondere nach den Versuchen mit $\text{CO}^2)$ angenommen werden, daß in den CuSO_4 -Lösungen durch komprimierten Wasserstoff ebenfalls Cuprosalz entsteht. Es war daher von Interesse festzustellen, ob, unter welchen Bedingungen und in welcher Menge hier Cuprosalz gebildet wird, und welchen Einfluß dabei der Zusatz von Säure zur Ausgangslösung von CuSO_4 hat, da ja früher gefunden wurde, daß ein solcher Zusatz die Fällung von Cuprooxyd unterbindet.

In Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, daß aus verdünnten Lösungen um so weniger Kupfer pro Zeiteinheit gefällt wird, je mehr freie Säure die Lösung enthält. Bei einer bestimmten Acidität unterbleibt die Verdrängung des Kupfers aus verdünnten Lösungen ganz, doch wird die Lösung fast farblos infolge Bildung von farblosen Cu-Ionen.

Danach ergaben sich folgende Fragen: Kann eine CuSO_4 -Lösung mit Wasserstoff unter Druck quantitativ zum Cuprosalz reduziert und nachträglich bei veränderten Bedingungen das ganze Kupfer metallisch gefällt werden? Kann durch genügenden Säure-Zusatz die Reaktion vollständig gehemmt und nicht nur die Metallfällung, sondern auch die Reduktion zum Cuprosalz unterbunden werden?

¹⁴⁾ K. Freudenberg, Papierfabrikant, 1928, Heft 44, Diskussions-Bemerkung vom 11. 6. 1928.

¹⁾ vergl. B. 60, 1982 [1927].

²⁾ Chim. et Ind. 19, Sondernummer, 414 [1928].