

die Salzsäure alle 4–5 Stdn. erneuert wurde. Nach Erkalten wurde Lösung und Zink ausgeäthert, die Äther-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand krystallisierte auf Zusatz von Alkohol. Zur Entfernung des nicht reduzierten Penthianons wurde mehrfach aus Eisessig umgelöst, bis die Krystalle mit konz. Schwefelsäure keine Farbe mehr gaben. Ausbeute 40% d. Th. Schmp. 98°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Eisessig.

2. *trans*-Form: Aus dem Diphenyl-penthianon vom Schmp. 87 bis 88° nach dem gleichen Verfahren. Schmp. 142°, sonstiges Verhalten wie bei der *cis*-Form.

$C_{17}H_{18}S$. Ber. C 80.3, H 7.1, S 12.6. — Gef. für Schmp. 98°: C 80.0, H 7.1, S 12.8; für Schmp. 142°: C 80.0, H 6.9, S 12.8.

37. Max Bergmann und Hans Machemer: Über Zwischenprodukte der Cellulose-Hydrolyse und die chemische Ermittelung ihrer Molekulargröße.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Wir haben festgestellt, daß alle faßbaren Abbauprodukte von Acetyl-cellulosen alkalische Jodlösung reduzieren. Der Jodverbrauch gibt dabei ein sehr genaues und reproduzierbares Maß für den Gehalt an freien Aldehydgruppen und für die Molekulargröße des Präparates ab. Das von R. Willstätter und G. Schudel¹⁾ angegebene Bestimmungsverfahren für Glucose und andere freie Aldehyd-Zucker erhält durch die Anwendung auf höhere und acetylierte Polysaccharide einen ausgedehnten Anwendungs-Bereich.

Wir arbeiten dabei so, daß wir mit Natronlauge die Acetyle abspalten und im gleichen Versuch, ohne Isolierung des freien Kohlenhydrates, sofort mit Jod oxydieren²⁾. Den Verbrauch an $n/10$ -Jodlösung, auf 1 g Analysensubstanz umgerechnet, nennen wir ihre Jodzahl (JZ).

Wir erläutern die Bedeutung der Jodzahl zunächst an einfachen Zuckern und Sacchariden. Die JZ ist für jeden reinen Zucker oder Acetyl-zucker eine Konstante, deren Zahlenwert stöchiometrisch durch die Molekulargröße des Kohlenhydrats und die Zahl seiner Aldehydgruppen bestimmt wird. Infolgedessen ist z. B. die JZ für Aldoheptosen (111) und Aldopentosen (133) so verschieden, daß beide Zucker-arten durch Bestimmung der JZ analytisch sicher zu unterscheiden sind. Bekanntlich versagen die Kupfer-Methoden hier vollständig.

Aus der Jodzahl eines Kohlenhydrates oder seines Acetats läßt sich sein Molekulargewicht (MG) nach der Formel $MG = 20000/JZ$ berechnen. Diese Art der chemischen Molekulargewichts-Bestimmung zeichnet sich durch bemerkenswerte Genauigkeit aus.

¹⁾ B. 51, 780 [1918].

²⁾ Bei unserer Arbeitsweise kommt also das in Freiheit gesetzte Kohlenhydrat, im Gegensatz zur Glucose-Bestimmung nach Willstätter und Schudel, zuerst mit Alkali und dann mit Jod in Berührung.

Wir führen im folgenden für eine Reihe von Zuckern, Sacchariden und deren Acetylverbindungen die Bestimmung der JZ und des MG nach diesem Verfahren an:

| Präparat | Ein- wage in g | Jodverbrauch in ccm $n/_{10}$ - Lösung | JZ gef. | Mol.-Gew. | |
|--|----------------------|--|------------|-----------|------|
| | | | | gef. | ber. |
| Arabinose | 0.1241 | 16.40 | 132 | 151 | 150 |
| Glucose | 0.1158 | 12.91 | 112 | 179 | 180 |
| Cellobiose | 0.2691 | 15.59 | 57.9 | 345 | 342 |
| Maltose | 0.1968 | 10.62 | 54.0 | 371 | 360 |
| β -Tetracetyl-glucose | 0.2367 | 13.44 | 56.8 | 352 | 348 |
| β -Pentacetyl-glucose | 0.0848 | 4.36 | 51.4 | 389 | 390 |
| | 0.2739 | 14.00 | 51.1 | 391 | 390 |
| Cellobiose-octacetat ³⁾ | 0.4468 | 13.51 | 30.2 | 662 | 678 |
| Fructose | 0.1327 | 0.27 | (2.0) | — | — |
| Rohrzucker | 0.3892 | 0.07 | (0.2) | — | — |
| α -Tetraamylose | 1.2020 | 0 | 0 | — | — |
| Triacetyl-laeovoglucosan | 0.6969 | 0.17 | (0.2) | — | — |

Die vier letzten Beispiele zeigen, daß der Jodverbrauch von Ketosen⁴⁾, sowie von nicht-reduzierenden Sacchariden und Zucker-anhydriden so gering ist, daß er keinesfalls Aldosen oder Saccharide mit freier Aldehydgruppe vortauschen kann.

Wir haben die Bestimmung der Jodzahl an drei verschiedenen Abbauprodukten der Cellulose durchgeführt. Zwei davon haben wir beim Abbau von Acetyl-cellulose mit Bromwasserstoff-Eisessig gewonnen und durch ihre verschiedene Löslichkeit in heißem Methylalkohol getrennt (s. Beschreibung der Versuche). Von diesen Präparaten ist das eine noch etwas, wenn auch ziemlich schwer, löslich in heißem Methylalkohol („Acetyl-saccharide A“); das andere ist so gut wie unlöslich („Acetyl-saccharide B“). Als drittes Untersuchungs-Objekt diente das sog. Acetyl-cellobiose-anhydrid von K. Hess und H. Friese⁵⁾.

Acetyl-saccharide A: Dieses Präparat entspricht nach Darstellung und Eigenschaften den „Acetyl-cellobiose-anhydriden“ von M. Bergmann und E. Knehe⁶⁾, nur daß unser jetziges Präparat weitergehend gereinigt und energischer acetyliert war (Einzelheiten s. Beschreibung der Versuche).

| | Ein- wage in g | Verbrauch ccm $n/_{10}$ -Jodlsg. | JZ | MG |
|--------------------|----------------------|--|-----|------|
| Präparat I | 0.8177 | 7.05 | 8.6 | 2300 |
| | 0.7227 | 6.14 | 8.5 | 2350 |
| Präparat II | 0.7124 | 6.04 | 8.5 | 2350 |
| Präparat III | 0.4144 | 3.70 | 8.9 | 2250 |
| Präparat IV | 0.5735 | 4.87 | 8.5 | 2350 |
| Präparat V | 0.9212 | 7.55 | 8.2 | 2450 |
| Präparat VI | 1.0189 | 8.55 | 8.4 | 2400 |

³⁾ Beim Cellobiose-acetat wurde mit methylalkoholischer Alkalilauge verseift; vergl. Beschreibung der Versuche.

⁴⁾ vergl. Willstätter und Schudel, a. a. O., sowie F. Auerbach und E. Bodländer, Ztschr. angew. Chem. **36**, 602 [1923]. ⁵⁾ A. **450**, 40 [1926]. ⁶⁾ A. **445**, 1 [1925].

Das aus der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali in Freiheit gesetzte, in Wasser sehr schwer lösliche Kohlenhydrat gab folgende Zahlen:

Einwage 0.5341 g, Verbrauch 7.70 ccm n_{10} -Jodlsg.; JZ 14.4, MG 1300.

Nach den Jodzahlen handelt es sich bei den „Sacchariden A“ um ein Polysaccharid oder noch wahrscheinlicher um ein Gemisch von ähnlichen Polysacchariden aus 7–9, im Durchschnitt 8, Hexose-Resten.

$C_{48}H_{80}O_{36}$ ($C_6H_{10}O_5$)₂₃ (2119). Ber. JZ 9.4.

$C_{54}H_{83}O_{46}$ ($C_6H_{10}O_5$)₂₉ (2696). „ JZ 7.4.

Acetyl-saccharide B: Wir haben dieses Produkt bei unseren Abbauprobungen an technischen Acetyl-cellulosen mit Bromwasserstoff-Eisessig als farbloses, krystallines, leicht filtrierbares Pulver, das in Methylalkohol praktisch unlöslich war, erhalten. Derartige Präparate ergaben:

| | Ein- wage in g | Verbrauch ccm n_{10} -Jod- Lösung | JZ | MG |
|--------------------|----------------------|---|-----|------|
| Präparat I | 2.997 | 18.3 | 6.1 | 3300 |
| | 2.561 | 15.5 | 6.1 | 3300 |
| Präparat II | 0.6769 | 4.16 | 6.1 | 3250 |
| Präparat III | 0.8662 | 5.15 | 6.0 | 3350 |
| Präparat IV | 1.3450 | 8.64 | 6.4 | 3100 |
| Präparat V | 0.4166 | 2.91 | 7.0 | 2860 |

Aus den Jodzahlen und MG-Werten folgt in Verbindung mit den Acetylbestimmungen (4 verschiedene Präparate enthielten 46.2–46.6% CH_3CO), daß es sich um peracetylierte Polysaccharide mit durchschnittlich 9–11 Hexose-Resten handelt. Dabei ist die naheliegende Annahme gemacht, daß jedes Polysaccharid-Molekül nur eine nicht-glucosidische Aldehydgruppe enthält.

$C_{56}H_{83}O_{46}$ ($C_6H_{10}O_5$)₂₉ (2696). Ber. JZ 7.4.

$C_{66}H_{97}O_{56}$ ($C_6H_{10}O_5$)₃₅ (3272). „ JZ 6.1.

Produkte der Acetolyse von Cellulose nach Hess und Fries: Nach der Vorschrift, welche diese Forscher für die Darstellung ihres „Acetylcellobiose-anhydrids“ gegeben haben, erhielten wir ein Produkt, das wir in vier verschiedene Fraktionen (I–IV) zerlegten, die folgende Jodzahlen ergaben:

| Fraktion Nr. | Sinter-Pkt. /Schmp. | $[\alpha]_D$ in Tetra- chlor-äthan | Bestimmung der Jodzahl | | JZ | MG aus JZ |
|-----------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|--|-----|-----------------|
| | | | Ein- wage in g | Verbrauch ccm n_{10} - Jodlsg. | | |
| I | 255/266 | —18.7 | 1.0006 | 5.10 | 5.1 | 3900 |
| II | 239/258 | —18.2 | 0.8616 | 4.40 | 5.1 | 3900 |
| III | 222/235 | —16.9 | 0.8570 | 5.70 | 6.7 | 3000 |
| IV | 187/216 | —16.7 | 1.1126 | 9.10 | 8.2 | 2450 |

Für peracetylierte Polysaccharide aus 8, 10 und 13 Hexose-Resten sind folgende Jodzahlen und Molekulargewichte berechnet:

$C_{48}H_{80}O_{41}$ ($C_6H_{10}O_5$)₂₆ (2407). Ber. JZ 8.3.

$C_{66}H_{97}O_{51}$ ($C_6H_{10}O_5$)₃₂ (2984). „ JZ 6.7.

$C_{78}H_{91}O_{66}$ ($C_6H_{10}O_5$)₄₁ (3848). „ JZ 5.2.

Wir schließen aus den gefundenen Jodzahlen, daß bei vorsichtiger Acetolyse von Cellulose eine Reihe höherer Polysaccharide mit freier Aldehydgruppe entsteht, die untereinander recht ähnliche Eigenschaften aufweisen, sich aber durch die Größe ihrer Saccharid-Ketten unterscheiden. Auch unsere vier Fraktionen dürften noch Gemische von verwandten Sacchariden gewesen sein. Schon K. Freudenberg⁷⁾ hat das Acetyl-cellobiose-anhydrid von Hess und Friese auf Grund des Reduktionsvermögens gegen Kupferlösung und der Acetylbestimmung als ein acetyliertes Polysaccharid mit vermutlich 10–16 Hexose-Resten angesprochen. Wir halten unsere Jodzahlen für besonders beweiskräftig, weil die Jodzahl bei höheren Polysacchariden viel schärfer auf Veränderung der Gliederzahl des Saccharids reagiert als der Acetylgehalt, und weil ein Acetyl-cellobiose-anhydrid überhaupt kein Jod verbrauchen dürfte (vergl. weiter oben Tetraamylöse und Acetyl-laevoglucosan).

Der Nachweis der Polysaccharid-Natur der höheren Abbauprodukte der Cellulose und der nicht glucosidisch gebundenen Aldehydgruppe in ihnen ließ erwarten, daß sie mit Phenyl-hydrazin unter Hydrazon- oder Osazon-Bildung reagieren. Weiter war zu erwarten, daß die verschiedenen Polysaccharide je nach der größeren oder geringeren Länge ihrer Ketten weniger oder mehr Phenyl-hydrazin binden. Wir fanden diese Forderung erfüllt, als wir die Acetyl-saccharide A und ein Polysaccharid-Gemisch nach Hess und Friese mit Phenyl-hydrazin behandelten.

| | | | |
|---------------------|---------|----------------------------|------------------|
| Acetyl-saccharide A | JZ 8.2, | Phenyl-hydrazin-Verbindung | enthält 2.4 % N, |
| Acetyl-saccharid- | | | |
| Gemisch nach | | | |
| Hess und Friese | JZ 5.1, | „ „ „ „ | 1.5 % N. |

Nachdem nunmehr die angeblichen Cellobiose-anhydride von Bergmann und Knehe, sowie von Hess und Friese als höhere Polysaccharide erkannt sind, sind auch die wichtigsten Einwände gegen die alte Ansicht Emil Fischers von der Polysaccharid-Natur der Cellulose glücklich beseitigt. Die bekannten neueren Ergebnisse von K. H. Meyer und H. Mark, von R. Willstätter und L. Zechmeister, von K. Freudenberg und E. Braun, sowie die Anschauungen H. Staudingers über den Aufbau der Cellulose finden durch den chemischen Nachweis ausgedehnter Polysaccharid-Ketten ihre Bestätigung.

Die Ähnlichkeit der Röntgen-Diagramme⁸⁾ von Cellulose bzw. Acetylcellulose mit den Diagrammen der „Biose-anhydride“ bzw. ihrer Acetate ist nunmehr besser verständlich, aber damit nicht weniger interessant geworden. Dasselbe gilt für das gleichartige Verhalten dieser Stoffe beim Spreitungsversuch⁹⁾. Überhaupt dürfte die Auffindung gliederreicher Polysaccharide und ihr Vergleich mit den verwandten natürlichen höheren Kohlenhydraten der Forschung mancherlei Anregung geben.

⁷⁾ B. 62, 383 u. 1554 [1929].

⁸⁾ M. Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke, Naturwiss. 16, 464 [1928]; K. Hess und C. Trogus, B. 61, 1982 [1928].

⁹⁾ J. R. Katz und P. I. P. Samwel, A. 474, 296 [1929].

Zum Schluß sei erwähnt, daß auch manche Acetyl-cellulosen technischer Herkunft Jod verbrauchen. In diesen Präparaten sind umfangreiche Polysaccharid-Ketten mit freien Aldehydgruppen enthalten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren ehrerbietigsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung von Polysacchariden aus Acetyl-cellulose.

Zur Hydrolyse verwandten wir technische Acetyl-cellulose, welche uns von der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul überlassen war¹⁰⁾.

Wir folgten beim Abbau zunächst im wesentlichen der Arbeitsweise von Bergmann und Knehe. 10 g Acetyl-cellulose wurden in Chloroform mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, nach 3 Stdn. in Wasser gegossen, mit viel Chloroform aufgenommen, dieses verdampft, der Rückstand in Eisessig mit Silberacetat behandelt, das gelöste Silber entfernt und die Eisessig-Lösung verdampft. Der Rückstand wurde mit 40 ccm Methylalkohol aufgeköcht und so Trennung in einen gelösten Teil (L) und einen ungelösten Teil (U) bewirkt. Für die weitere Reinigung wurden die Fraktionen L aus 5 derartigen Einarbeitungen, und ebenso 5 Fraktionen U vereinigt.

Der Niederschlag U wurde 12 Stdn. mit 150 ccm wasser-freiem Methylalkohol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Aus dem Extrakt schieden sich beim Stehen im Eisschrank und nach Zugabe von etwas Äther bis zu 4 g „Acetyl-saccharide A“ (Rohprodukt) ab. Die vereinigten Lösungen L wurden verdampft, der Rückstand in einem gleichteiligen Gemisch von Aceton und Eisessig in der Kälte gelöst und das Ganze in viel Wasser eingegossen. Die leicht filtrierbare Abscheidung wurde noch mehrmals aus verschiedenen Lösungsmitteln (Essigester, Eisessig, Aceton, Chloroform) durch Zusatz von Äther oder Äther-Petroläther umgefällt und schließlich ebenfalls im Soxhlet-Apparat extrahiert. Im Kochkolben schied sich dann eine zweite Menge Acetyl-saccharide A von 2.0 g ab. Die Gesamtausbeute an den vereinigten Rohprodukten stieg in den besten Fällen auf 6–7 g.

(Bei beiden Soxhlet-Extraktionen waren im Extraktionsraum methylalkohol-unlösliche acetylierte Polysaccharide verblieben, welche das Rohprodukt für die Gewinnung der in der Einleitung besprochenen „Acetyl-saccharide B“^{10a)} abgaben. Hier mag noch Erwähnung finden, daß die „Acetyl-saccharide B“ mit Bromwasserstoff-Eisessig in „Acetyl-saccharide A“ und in tiefere Abbauprodukte verwandelt werden. Bei der Acetolyse mit Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelsäure entsteht Octacetyl-cellobiose).

Das Rohprodukt der „Acetyl-saccharide A“, von dem wir uns in ziemlich langwieriger Arbeit 30 g bereit hatten¹¹⁾, wurde folgendermaßen gereinigt: Dieses wurde in Essigester gelöst, mit Tierkohle gekocht und dann allmählich mit Äther versetzt. Die erste gefärbte, klebrige Abscheidung von 2 g wurde

¹⁰⁾ Wir sprechen der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. für ihr Entgegenkommen auch an dieser Stelle besten Dank aus.

^{10a)} Diese sintern bei 245° und schmelzen bei 260° zusammen. $[\alpha]_D^{20} = -17.2$ bis 18.1° in Tetrachlor-äthan.

¹¹⁾ Bergmann und Knehe hatten von diesem Präparat nur sehr bescheidene Mengen in Händen und mußten darum alle weiteren, verlustreichen Fraktionierungs- und Reinigungs-Operationen zurückstellen. Dadurch kamen in einigen Punkten Abweichungen gegen unsere jetzigen analytischen Befunde zustande. Insbesondere wurde mit den damals verfügbaren geringen Substanzmengen die Reduktion von Jod nicht bemerkt.

verworfen, die folgenden 28 g in 4 l heißem Methylalkohol gelöst und davon durch Einengen 20 g zurückgewonnen, der Rest von 8 g ebenfalls verworfen. Die 20 g wurden durch Verseifen mit alkoholischem Kali in das freie, unlösliche Polysaccharid verwandelt und dieses mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei 130° während 2½ Stdn. wieder acetyliert, in Eiswasser gegossen und wiederholt aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln (s. o.) umgefällt. Dabei ging die Menge auf 12 g zurück. Das so erhaltene farblose Präparat diente für die analytische Untersuchung der „Acetyl-saccharide A“.

Die Analyse der Acetylverbindung gab folgende Zahlen: 0.1029 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.3669 (0.2288) g Sbst. verbrauchten bei der Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg und Harder 20.20 (12.50) ccm n/8-Natronlauge.

Gef. C 49.57, H 5.74, CH₃.CO 47.38, 47.02.

Der Gehalt an Acetyl — der erheblich höher liegt, als bei den Acetylverbindungen von Bergmann und Knehe, die nicht so energisch acetyliert waren — beweist in völliger Übereinstimmung mit der Jodzahl, daß unser Präparat Polysaccharid-Charakter hat. Und zwar sind für ein Octasaccharid-peracetat C₄₈H₅₆O₄₁(C₂H₃O)₂₆ (2407) ber. C 49.87, H 5.62, CH₃.CO 46.49, JZ 8.3. Für das freie Polysaccharid A wurde gefunden:

0.1007 g Sbst.: 0.1630 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₄₈H₅₂O₄₁ (1315). Ber. C 43.80, H 6.30. Gef. C 44.19, H 6.39.

Um über die Aussichten einer weiteren Fraktionierung der gereinigten „Acetyl-saccharide A“ einen Anhalt zu gewinnen, haben wir eine kleine Menge durch Einengen der sehr verdünnten Lösung in Methylalkohol in 4 Fraktionen zerlegt und dabei folgende Werte erhalten:

| | | | |
|------|---------------|-------------------------|---|
| I. | Sintern 190°, | Zusammenschmelzen 211°, | [α] _D — 15.0° (in Tetrachlor-äthan), |
| II. | 184°, | 205°, | [α] _D — 15.0° („ „), |
| III. | 186°, | 205°, | [α] _D — 15.2° („ „), |
| IV. | 184°, | 205°, | [α] _D — 15.1° („ „). |

Die „Acetyl-saccharide A“ geben bei der Acetolyse nach Bergmann und Knehe¹²⁾ beträchtliche Mengen Octacetyl-cellobiose.

Bestimmung der Jodzahl acetylierter Kohlenhydrate.

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß zunächst die Acetylgruppen mit n-Alkali abgespalten werden, dann das Kohlenhydrat nach Verdünnen der Hydrolysen-Flüssigkeit mit einem beträchtlichen Überschuß von Jod oxydiert und das unverbrauchte Jod zurücktitriert wird. Folgende Arbeitsweise ist empfehlenswert:

In eine farblose Stöpselflasche werden 0.2—1 g¹³⁾ des sehr gut zerkleinerten, völlig trocknen, acetylierten Kohlenhydrates eingewogen und dazu das 3-fache der für die Bindung der vorhandenen Acetylye theoretisch notwendigen Menge an n-Natronlauge unter Eiskühlung gegeben. Wenn sich das Pulver schwer benetzen läßt, fügt man noch Glasperlen hinzu. Man bewahrt zunächst ¼ Stde. in Eis auf und schüttelt dann bei Raum-Temperatur. Bei Acetyl-cellulosen oder ihnen nahestehenden Produkten schüttelt man 1 Stde., bei einfacheren Polysacchariden hört man auf, sobald völlige Lösung eingetreten

¹²⁾ A. 445, 14 [1925].

¹³⁾ Bei Mono- und Disacchariden nimmt man kleine Einwägen, bei höheren Sacchariden größere Einwägen.

ist. Man verdünnt dann mit Wasser auf das 10-fache, setzt das 4–5-fache des erwarteten Verbrauchs an $n/_{10}$ -Jodlösung zu und titriert nach 20 Min. mit Thio-sulfat in schwefelsaurer Lösung zurück¹⁴⁾.

Bei Octacetyl-cellobiose mußten wir, um Lösung zu erzielen, die Abspaltung der Acetyls mit methyalkoholischer Kalilauge vornehmen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Schwefelsäure genau neutralisiert, der Methyalkohol im Vakuum unter wiederholter Wasser-Zugabe völlig entfernt und erst dann mit Jod und Alkali oxydiert.

F. Auerbach und E. Bodländer¹⁵⁾ haben für die Bestimmung der Glucose in Invertzuckern die Jod-Titration dadurch noch selektiver gestaltet, daß sie nicht mit Lauge, sondern mit Soda-Bicarbonat-Mischung von definiertem pH arbeiteten; hierdurch wird der geringe Jod-Verbrauch von Rohrzucker und Fructose noch weiter herabgedrückt. Wir haben auf diese Modifikation im Interesse der experimentellen Einfachheit verzichtet, weil in unserem Fall die Anwesenheit von Fructose oder Saccharose nicht in Frage kommt. Aber auch in den meisten anderen, praktisch auftretenden Fällen wird der Fehler, den ein Jodverbrauch durch Fructose oder Saccharose innerhalb unserer Versuchsdauer (20 Min. Jodwirkung) bedingt, so gering sein, daß er die Eindeutigkeit des Versuchs-Ergebnisses nicht zu beeinträchtigen vermag. Schließlich kann dort, wo man die Jodzahl verwendet, um einheitliche Zucker oder Zucker-Derivate zu charakterisieren, kein Zweifel aufkommen, ob man es mit einem Aldehyd-Zucker zu tun hat und mit welcher Klasse von Aldehyd-Zuckern.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf höhere Abbauprodukte der Cellulose.

C. J. Staud und H. L. B. Gray¹⁶⁾ haben vor kurzem bei der Einwirkung von wäßrigem essigsaurem Phenyl-hydrazin auf verschiedene Cellulose-Materialien stickstoff-haltige Produkte erhalten und festgestellt, daß der Stickstoff-Gehalt parallel mit der Kupferzahl des Untersuchungsmaterials ansteigt. Reine Cellulose nimmt nach ihren Versuchen nur äußerst wenig Stickstoff auf.

Bei unseren Versuchen kamen acetylierte Abbauprodukte der Cellulose zur Anwendung, und darum zogen wir es vor, nicht mit wäßrigen Lösungen von Phenyl-hydrazin-Salzen zu arbeiten, sondern mit freiem Phenyl-hydrazin im Überschuß.

Wir führen folgendes Beispiel an: 0.5 g Acetyl-saccharide A wurden mit 5 ccm reinem Phenyl-hydrazin 1 Stde. auf 130° erhitzt, wobei gleich zu Beginn Auflösung erfolgte. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in dünnem Strahl in 200 ccm Äther eingegossen, wobei ein gelbgefärbter, leicht filtrierbarer Niederschlag ausfiel. Er wurde mit Äther, dann mit Essigester ausgekocht, hiernach in Eisessig gelöst und mit Äther wieder abgeschieden.

Während des Versuchs war der größte Teil der Acetylgruppen abgespalten. Das deutlich gelb, aber nicht bräunlich gefärbte Reaktionsprodukt war leicht löslich in Eisessig, Phenyl-hydrazin, Pyridin und Anilin. Es zeigte keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern sinterte ab 185° zunehmend, um sich bei 215° vollständig unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

14.490 mg Sbst.: 0.334 ccm N (23°, 744 mm, nach Pregl). — Gef. N 2.60.

¹⁴⁾ Die Einstellung der Jodlösung erfolgte durch Blindversuch unter denselben Bedingungen, also auch unter Verwendung derselben Natronlauge.

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **86**, 602 [1923].

¹⁶⁾ Ind. engin. Chem., Analyt. Edit., **1**, 80 [1929]; C. **1929**, II 2281.

Dieses Präparat wurde nochmals 10 Min. mit Phenyl-hydrazin auf 130° erhitzt und wieder, wie eben beschrieben, abgeschieden. Der Stickstoff-Gehalt war kaum geändert.

20.255 mg Sbst.: 0.420 ccm N (20°, 750 mm). — Gef. N 2.38.

Als dieses Präparat mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei 130° acetyliert wurde, sank der Stickstoff-Gehalt auf 1.25. Das völlig acetylierte Präparat war wiederum deutlich hellgelb. Offenbar ist der Stickstoff in Form des Phenyl-Hydrazin-Restes an das Molekül des Kohlenhydrats gebunden.

Acetyl-cellulosen geben bei gleicher Behandlung faserige Massen oder Fäden (N 0.3—0.6%), die sich in Phenyl-hydrazin zu einem viscosen Öl lösen.

Acetolyse der Cellulose nach Hess und Friese.

Die aus 120 g Watte nach diesem Verfahren erhaltenen acetylierten Kohlenhydrate wurden 2 Tage mit absol. Methylalkohol im Soxhlet-Apparat ausgezogen und wogen dann 122 g. Sie wurden nochmals 3 Tage extrahiert und lieferten hiernach beim Auflösen in Essigester und allmählichen Fällen mit Äther 4 Fraktionen, von denen schon weiter oben die Rede war. Sie wurden dort durch ihre Jodzahlen als höhere Polysaccharide gekennzeichnet^{16a)} Das Verfahren von Hess und Friese ist also ein bequemer Weg, um rasch höhere Polysaccharide der Glucose in großen Mengen zu gewinnen.

Wir haben die vier, eben erwähnten Fraktionen auch kryoskopisch in Eisessig-Lösung untersucht, verzichteten aber darauf, die gefundenen Werte, die immer zu niedrig ausfielen, mitzuteilen. Wiederholt¹⁷⁾ haben wir den Verdacht ausgesprochen, daß die kryoskopischen Bestimmungen der Molekulargröße acetylierter höherer Kohlenhydrate durch prinzipielle Störungen unbekannter Art gefälscht werden, und haben darum nach anderen Methoden zur Beurteilung der Molekulargröße gesucht. In dieser Richtung glauben wir durch das vorstehend mitgeteilte Verfahren, das auch auf andere höhere Aldo-Kohlenhydrate anwendbar sein dürfte, einen Schritt vorwärts getan zu haben.

38. O. Schmitz-Dumont und B. Nicolojannis: Über die Polymerisation des Indols. I.: Die Darstellung des Diindols.

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1929.)

Indol besitzt keine Neigung zur spontanen Polymerisation. Diese erfolgt, wie bereits lange bekannt ist, durch die Einwirkung von Säuren. Als wohl definiertes Polymerisationsprodukt konnte auf diese Weise Triindol von verschiedenen Forschern isoliert werden. Keller¹⁾ erzielte die Polymerisation zu Triindol mittels Phosphorsäure, während Scholtz²⁾ zeigte, daß sie durch die Einwirkung von alkohol. Chlorwasserstoff erfolgt, wobei das Hydrochlorid des Triindols von der Formel (I) (C₈H₇N)₃, HCl resultiert, aus dem durch Alkalien Triindol in Freiheit gesetzt werden kann.

^{16a)} Bromwasserstoff-Eisessig spaltet zu Acetyl-sacchariden A und tieferen Abbauprodukten auf.

¹⁷⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. 452, 144 [1927]; dieselben und E. von Lippmann, A. 458, 93 [1927].

¹⁾ B. 46, 726 [1913].

²⁾ B. 46, 1084 [1903].