

75. Karl Freudenberg und Ernst Bruch: Erwiderung.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1930.)

Bei der Durchsicht der voranstehenden Abhandlung, die Hr. Hess uns freundlicherweise im Manuskript zugestellt hat, haben wir uns erneut die Frage vorgelegt: Verhält sich das „Biosan“-acetat in verdünntester Eisessig-Lösung wie eine molekular-dispers gelöste Substanz vom Molekulargewicht 588?

Unsere Versuche¹⁾ waren mit einem Eisessig angestellt worden, der allen Ansprüchen genügte, die bisher bei Molekulargewichts-Bestimmungen an dieses Lösungsmittel gestellt worden sind. Wir haben unter denselben Bedingungen, die nachher beim Acetyl-biosan eingehalten wurden, gute Werte mit dem zuverlässig molekular-dispersen Acetyl-laevoglucosan gefunden. Das Kühlbad wurde 2° unter dem Schmelzpunkt des Eisessigs gehalten. Bei der Ausführung der Bestimmung wurde darauf geachtet, daß die Unterkühlung der Lösung nur $0.05 - 0.17^{\circ}$ unter den Schmelzpunkt führte. Wir fanden noch viel größere Depressionen, als einem Biosan-acetat zukommen sollten und erklärten sie durch Krystallisations-Verzögerung.

Hr. Hess gibt an, daß wir bei einer Unterkühlung von $0.4 - 0.6^{\circ}$, so wie er sie anwendet, ein etwa doppelt so großes Molekulargewicht hätten finden müssen. Wir sehen darin eine Willkür; bei molekular-dispersen Stoffen ist eine so große Abhängigkeit der Depression von winzigen Veränderungen der Arbeitsbedingungen nicht beobachtet worden. Auch wird bei molekular-dispersen Stoffen nicht wahrgenommen, daß die Depression auf das 1.6-fache steigt, wenn die Temperatur des Kühlbades 11° statt 15.5° beträgt. Eine solche Abhängigkeit haben wir beim Biosan-acetat gefunden. Ebensowenig können wir glauben, daß die Messungen nur dann beweiskräftig sein sollen, wenn statt des von uns benutzten, sehr reinen und bisher stets genügenden Eisessigs ein Präparat verwendet wird, das noch weiter fraktioniert ist.

Wenn das Molekulargewicht des Biosan-acetats mit dem Gefrierverfahren bewiesen werden soll, dann muß dieses Verfahren in seiner an unserer Vergleichssubstanz erprobten Form angewendet werden können. Wenn aber das Verfahren eigens für diesen Fall zugeschnitten werden muß und unter den sonst variablen Anwendungs-Bedingungen nur ganz bestimmte, äußerst enge Bereiche ausgewählt werden dürfen, so ist es nicht mehr für Analogieschlüsse brauchbar. Für unseren Fall bedeutet dies: Wenn sehr zahlreiche, zuverlässig als molekular-dispers erkannte Substanzen ebenfalls solche Einschränkungen des Verfahrens verlangen würden, dann, und zwar nur dann, dürfte geschlossen werden, daß eine Substanz, die sich ebenso verhält, gleichfalls molekular-dispers ist.

Wir folgern nach wie vor, daß das Biosan-acetat auch in einer Konzentration von 0.2% nicht die Eigenschaften einer molekular-dispersen Substanz zeigt, und stellen fest, daß die geschilderten Unregelmäßigkeiten keinen Zweifel daran lassen, daß gefrierender Eisessig, oder besser ausgedrückt, das Gefrierverfahren überhaupt, völlig ungeeignet ist zur Bestimmung des wirklichen Molekulargewichts dieser Substanz, weil es sehr hoch ist.

¹⁾ K. Freudenberg, E. Bruch und H. Rau, B. 62, 3078 [1929].

Wir erblicken wie bisher die wichtigste Ursache der Depressionen in der Krystallisations-Verzögerung. Gelingt es, diese zu vermeiden, so wird man sich dem wirklichen Molekulargewicht nähern. Wir haben dies dadurch versucht, daß wir aus einem Präparat von gut krystallisiertem Biosan-acetat — es war das beste, das Hr. Hess uns überlassen hatte — einen aceton-unlöslichen, amorphen Anteil (etwa 10%) entfernen. Offenbar läßt sich erst nach weitgehender Vorreinigung aus dem noch immer nicht einheitlichen Präparat dieser Anteil mit höchstem Molekulargewicht entfernen, der vornehmlich die Verzögerung verschuldet. Denn jetzt war tatsächlich die Verzögerung zwar nicht verschwunden, aber wesentlich kleiner, und dementsprechend bei sonst gleichen Bedingungen (0.164%, 0.182%; Bad 14.5°; Unterkühlung 0.1°) die Depression bedeutend geringer: 0.0058°, 0.0063°; das „Molekulargewicht“ wäre 1212, 1070. Vor dieser Reinigung betrug es 800—900²⁾. Das bedeutet: die gefundene Depression nähert sich in der Größenordnung schon der Fehlergrenze (Ablesungsfehler $\pm 0.0015^\circ$); 0.5 % Wasser oder organisches Lösungsmittel, das nach unserem Dafürhalten aus einer solchen Substanz nicht völlig zu entfernen ist (weniger als 0.5 mg in diesem Falle), würden schon eine Depression von 0.001—0.002° verursachen. Dazu kommt die eigene Depression des „Biosan“-acetats, die bei einem Molekulargewicht von z. B. durchschnittlich 7000 0.001° beträgt. Diese Messungen wurden mit dem gleichen Eisessig wie bisher ausgeführt. Die Unterschiede (8—900 gegen 11—1200) röhren also von der Substanz her.

Das „Biosan“-acetat von K. Hess verliert keineswegs an Interesse durch die Erkenntnis, daß es ein Gemisch hochmolekularer Polysaccharid-Ketten ist. Nur sollte man den irreführenden Namen Biosan-acetat aufgeben zugunsten der Bezeichnung: krystallisiertes Cello-dextrin-acetat.

76. P. Petrenko-Kritschenco: Zur Charakteristik der cyclischen Verbindungen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Die im letzten Heft der „Berichte“ publizierte Abhandlung von Loevenich, Utsch, Moldrickx und Schaefer¹⁾ veranlaßt mich, meine vor vielen Jahren ausgeführten Arbeiten über Polymethylen-Ketone²⁾ in Erinnerung zu bringen. Ich hatte experimentell festgestellt und theoretisch auseinandersetzt, daß die Reaktionsfähigkeit vom Suberon zum Cyclopentanon zunimmt, und daß diese Beziehung von der Änderung des Molekulargewichtes nicht abhängt. Es wurde ferner festgestellt, daß das Cyclohexanon sich durch gewisse Eigentümlichkeiten vor den übrigen cyclischen Analogen auszeichnet.

Nunmehr finden diese Beziehungen der 5-, 6- und 7-gliedrigen gesättigten cyclischen Verbindungen ihre Bestätigung in der oben zitierten Abhandlung bei der Untersuchung der entsprechenden Bromverbindungen.

²⁾ B. 62, 3083 [1929].

¹⁾ B. 62, 3084 [1929].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 75, 61 [1907].