

Methyl-phenyl-phosphinsäure zu unterliegen, scheint gering zu sein, denn die einmal gebildeten Ester lassen sich ohne Zersetzung destillieren.

Methyl-phenyl-phosphinsäure-*n*-butylester, Sdp.<sub>11</sub> 166<sup>o</sup>, wird wie der Äthylester und das Chlorid viscos und läßt sich in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton nicht krystallisieren (Gef.: C 61.3, H 8.1; ber. für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P: C 62.2, H 8.1).

Zur Bestimmung der Dichte wurden kalibrierte Gewichte angewandt, die Angaben sind alle in g pro ccm, bezogen auf Vakuum, gemacht. Das Flüssigkeitsvolumen im Pyknometer betrug etwa 10 ccm mit Ausnahme von dem oben erwähnten *n*-Butylester, wo es etwa 5 ccm betrug. Die Brechungsindices wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer bestimmt, das mir zu diesem Zwecke freundlichst von Hrn. Prof. J. R. Partington zur Verfügung gestellt wurde. Wegen der großen Neigung zur Unterkühlung war es in vielen Fällen nötig, die organischen Arsenverbindungen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton zur Krystallisation zu bringen.

Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid:  $d_{4}^{20}(\text{vac})$ : 1.2656;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.5606.  
— Methyl-phenyl-phosphinsäure-äthylester:  $d_{4}^{20}(\text{vac})$ : 1.1090;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.5179. — Methyl-phenyl-phosphinsäure-*n*-butylester:  $d_{4}^{20}(\text{vac})$ : 1.0608;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.5087.

Phenyl-dichlorarsin:  $d_{4}^{24}(\text{vac})$ : 1.6460;  $n_{\text{D}}^{24}$ : 1.6277;  $n_{\text{D}}^{24}$ : 1.6353;  $n_{\text{F}}^{24}$ : 1.6541; Schmp.: - 19.5<sup>o</sup>. — *p*-Bromphenyl-dichlorarsin:  $d_{4}^{22}(\text{vac})$ : 1.9978;  $n_{\text{D}}^{22}$ : 1.6735; Schmp.: 11.8<sup>o</sup>. — *m*-Bromphenyl-dichlorarsin:  $d_{4}^{20}(\text{vac})$ : 2.0030;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.6697; Schmp.: 8.7<sup>o</sup>. — *m*-Chlorphenyl-dichlorarsin:  $d_{4}^{21.2}(\text{vac})$ : 1.7399;  $n_{\text{C}}^{24.2}$ : 1.6360;  $n_{\text{D}}^{24.2}$ : 1.6432;  $n_{\text{F}}^{24.2}$ : 1.6615; Schmp.: 4.2<sup>o</sup>.

β-Chlorvinyl-dichlorarsin:  $d_{4}^{23.7}(\text{vac})$ : 1.8819;  $n_{\text{D}}^{23.7}$ : 1.6025;  $n_{\text{D}}^{23.7}$ : 1.6092;  $n_{\text{F}}^{23.7}$ : 1.6251; Schmp.: 0.1<sup>o</sup>. — β.β'-Dichlor-divinylchlorarsin:  $d_{4}^{23.4}(\text{vac})$ : 1.6936;  $n_{\text{C}}^{23.4}$ : 1.6014;  $n_{\text{D}}^{23.4}$ : 1.6080;  $n_{\text{F}}^{23.4}$ : 1.6250;  $n_{\text{C}}^{23.4}$ : 1.6401. — β.β'.β''-Trichlortrivinyl-arsin:  $d_{4}^{23.7}(\text{vac})$ : 1.5664;  $n_{\text{C}}^{23.7}$ : 1.5939;  $n_{\text{D}}^{23.7}$ : 1.6005;  $n_{\text{F}}^{23.7}$ : 1.6158.

Hrn. Prof. C. S. Gibson F. R. S. möchte ich für Überlassung der Materialien und für sein Interesse an der Arbeit aufrichtigen Dank aussprechen.

### 63. Friedrich Klages: Die Hydrolyse der Polysaccharide, Bemerkungen zu einer gleichnamigen Abhandlung von K. Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeitern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 7. Januar 1932.)

W. Kuhn und K. Freudenberg<sup>1)</sup> kommen auf Grund von Messungen der Hydrolysiertgeschwindigkeit von Cellulose zu der Überzeugung, daß durch diese Messungen die Entscheidung zwischen Hauptvalenz-Kette und kleinem Molekül für die Konstitution von Cellulose und Stärke zugunsten der Ketten-Konstitution gefallen ist. Nach ihren Ausführungen hat sich für die Wiedergabe des Hydrolysenverlaufes eine Gleichung<sup>2)</sup> „als die beste Grundlage ... erwiesen“, die unter der Voraussetzung abgeleitet wird, daß die Bindungen von 2- und 3-gliedrigen Bruchstücken schneller aufgespalten werden (Reaktionskonstante  $k_2$ ) als sämtliche Bindungen der längeren Ketten

<sup>1)</sup> W. Kuhn, B. 63, 1503 [1930]; K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. 63, 1510 [1930].

<sup>2)</sup> l. c. Gleichung 10.

( $k_1$ ). Die Unwahrscheinlichkeit, die in der Annahme eines derartigen Unterschiedes liegt, empfinden die Autoren offenbar selbst. Sie ergänzen daher ihre Ausführungen durch die weitere Annahme, daß entweder beide Endbindungen der längeren Ketten mit einer ein wenig größeren Geschwindigkeit ( $k_r$ ;  $k_1 < k_r < k_2$ ) gespalten werden als die Mittelbindungen, oder daß nur die eine, der aldehydischen Zuckergruppe benachbarte Endbindung jeder Kette mit größerer Geschwindigkeit ( $k_2$ ) als alle anderen Bindungen gespalten wird. Für diese beiden zusätzlichen Annahmen wird aber keine theoretische Ableitung durchgeführt<sup>2a)</sup>. Da die Autoren der Auffassung sind, daß der beobachtete Hydrolysenverlauf nur mit einer Ketten-Konstitution der Polysaccharide vereinbar ist, und K. Freudenberg diese Folgerung wiederholt als scharfen Konstitutions-Beweis bezeichnet hat<sup>3)</sup>, schien es wünschenswert, auch die wahrscheinlichere Annahme, daß jedes endständige aldehydische Kettenglied mit größerer Geschwindigkeit abgespalten wird, exakt zu behandeln. Dabei wurde folgende allgemeine Gleichung<sup>4)</sup> für den Spaltungsverlauf unendlich langer Ketten gefunden:

$$\alpha(t) = \int_0^t e^{-k_1 \tau} \left[ k_1 (1 - \alpha(\tau)) + \alpha'(\tau) \cdot (1 - e^{-k_2(t-\tau)}) \right] d\tau.$$

Diese Gleichung ist an sich unlösbar. Doch kann man durch Einsetzen einer ersten Näherungsformel für die  $\alpha$ -Werte auf der rechten Seite der Gleichung zu einer besser übereinstimmenden zweiten Näherung für  $\alpha(t)$  kommen, durch Einsetzen der zweiten Näherung eine dritte Näherung berechnen usw., so daß durch dieses Näherungsverfahren der theoretische Wert  $\alpha(t)$  mit beliebiger Genauigkeit ermittelt werden kann. Die so bei Annahme des monomolekularen Zerfalls nach  $k_1$  ( $\alpha(t) = 1 - e^{-k_1 t}$ ) als erste Näherung erhaltenen höheren Näherungen stellen gleichzeitig die Gleichungen für den Zerfall  $n$ -gliedriger Ringe ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) dar und bestätigen für  $n = 2$  die von W. Kuhn auf anderem Wege erhaltene Gleichung für den Zerfall eines Biosans<sup>5)</sup>.

Die Einzelheiten der mathematischen Ableitung der Gleichungen, sowie ihre ausführliche Diskussion erfolgt a. ander. O. Wir beschränken uns im folgenden auf die Wiedergabe der im Hinblick auf die Ausführungen von Freudenberg und Kuhn im Rahmen dieser Zeitschrift interessierenden Ergebnisse: 1. Der nach der vorangehenden Gleichung errechnete Kurvenverlauf ist nicht mit dem nach Kuhn und Freudenberg auf Grund einer weniger wahrscheinlichen Annahme errechneten identisch; erst durch Wahl einer anderen Konstante für  $k_1$  lassen sich beide Kurven zur Deckung bringen. 2. Der Zerfall  $n$ -gliedriger Ringe fordert von einer Gliederzahl  $n = 3$  ab einen mit dem Ketten-Zerfall praktisch übereinstimmenden Hydrolysen-

<sup>2a)</sup> Kuhn und Freudenberg erwarten, daß ein derart verlaufender Abbau mit dem von Kuhn theoretisch abgeleiteten praktisch übereinstimmt.

<sup>3)</sup> Cellulose-Chemie 11, 185 [1930]; Journ. Soc. chem. Ind. 50, 287 [1931]; Forschungen u. Fortschritte 7, 304 [1931]; Vortrag Hauptversammlung Papier-Chemiker, ref. Papierfabrikant 29, 811 [1931].

<sup>4)</sup> Es bedeutet:  $\alpha(t) =$  Spaltungsgrad im Zeitpunkt  $t$ ;  $\alpha(\tau) = [\alpha(t)]_{t=\tau}$  und  $\alpha'(\tau) = [d\alpha(t)/dt]_{t=\tau}$ .

<sup>5)</sup> l. c. Gleichung 11 b.

verlauf. 3. Durch sinngemäße Variation von  $k_1$  fällt die für den Zerfall eines Biosans berechnete Kurve mit der beobachteten innerhalb der Fehlergrenze zusammen.

Diese Ergebnisse beweisen, daß auf Grund von Messungen der Hydrolysegeschwindigkeit von Polysacchariden eine Entscheidung zwischen Hauptvalenzketten-Molekül und kleinem Molekül nicht getroffen werden kann.

#### 64. Hans Heinrich Schlubach und Ernst Wagenitz: Über die 1.6-Aceto-dibrom-*n*-galaktose.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 7. Januar 1932.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf die  $\beta$ -Pentaacetyl-*h*-galaktose bereits nach 2 Stdn. zwei Acetylgruppen durch zwei Bromatome ausgetauscht werden. Diese Tatsache stand insofern im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen, als E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>2)</sup> früher festgestellt hatten, daß die Einwirkung des gleichen Reagens auf die  $\beta$ -Pentaacetyl-*n*-glucose nach dem Austausch einer Acetylgruppe durch ein Bromatom zunächst auf längere Zeit halt macht, daß erst nach vielen Stunden der Eintritt eines zweiten Bromatoms beginnt, der nach 8-tägiger Dauer ein vollständiger geworden ist.

Die in unserem Falle sich offenbarende erhöhte Reaktionsfähigkeit konnte nun in Beziehung stehen zu einer der beiden Richtungen, durch die sich die beiden genannten Hexose-Derivate unterscheiden: Sie konnte begründet sein in dem stereochemischen Gegensatz zwischen Glucose und Galaktose oder aber allgemeiner strukturell zwischen Pyranose- und Furanose-Derivat. Um diese Alternative zu entscheiden, haben wir nun die Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf die  $\beta$ -Pentaacetyl-*n*-galaktose eingehend untersucht.

In einer Serie von Versuchen mit steigenden Einwirkungszeiten wurde festgestellt, daß bei dem Derivat der *n*-Galaktose genau wie bei demjenigen der *h*-Galaktose nach 2 Stdn. die reichliche Bildung eines Di-bromderivates stattgefunden hat, daß diese bei etwa 7 Stdn. ihr Maximum erreicht, um sich dann unter Bildung noch bromreicherer Verbindungen langsam zu vermindern. Damit ist bewiesen, daß es der zwischen der Glucose und der Galaktose bestehende stereochemische Unterschied ist, auf den also die erhöhte Reaktionsfähigkeit der letzteren gegenüber Bromwasserstoff zurückgeführt werden muß, und daß sich in ihrem Molekül irgendeine Hydroxylgruppe befindet, die, außer der am 1. Kohlenstoffatom befindlichen, Umsetzungen leicht zugänglich ist.

Bei der Aceto-dibrom-glucose ist es durch E. Fischer und seine Mitarbeiter nachgewiesen, daß das zweite Bromatom am 6. Kohlenstoffatom eingetreten ist, daß es mithin die primäre Hydroxylgruppe ist, welche diese bevorzugte Reaktionsfähigkeit aufweist, eine Sonderstellung, die ja u. a. auch in der Trityl-Reaktion von B. Helferich zum Ausdruck kommt.

<sup>1)</sup> H. H. Schlubach u. V. Prochownick, B. 63, 2298 [1930].

<sup>2)</sup> B. 35, 833 [1902].