

1-Methyl-cyclohexanon-(2), das wir uns durch Oxydation des entsprechenden Methyl-cyclohexanols darstellten, zeigte folgende Konstanten: Sdp. 162—163°, $d_4^{20} = 0.9252$, $n_D^{20} = 1.4477$. Das auf üblichem Wege dargestellte Oxim zeigte den von Wallach²⁾ angegebenen Schmp. 43°. Der Misch-Schmp. der Semicarbazone der beiden Körper zeigte keine Depression.

96. Karl Freudenberg und Werner Kuhn: Die Hydrolyse der Polysaccharide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg¹⁾ u. d. phys.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.²⁾

(Eingegangen am 13. Februar 1932.)

Eine Mitteilung von F. Klages³⁾ aus dem Laboratorium von K. Hess veranlaßt uns, an dieser Stelle etwas genauer auf einige Betrachtungen einzugehen, die sich an unsere früheren Messungen und Berechnungen der Hydrolyse von Cellulose und Stärke anschließen^{3).}

Die Frage, welche bei der experimentellen und theoretischen Behandlung gestellt wurde, lautete: Lassen sich die Erscheinungen, die bei dem hydrolytischen Abbau der Cellulose und der Stärke beobachtet werden (Ausbeute an Biose, Zahl der freien Aldehydgruppen und optische Drehung) in vollständiger gegenseitiger Übereinstimmung mit der Vorstellung vereinigen, daß Cellulose und Stärke aus sehr langen Ketten aufgebaut sind, und sind deren Glieder 1) in einheitlicher Weise nach der Art der Cellobiose bzw. Maltose-Bindung vereinigt, oder 2) alternieren mit diesen Bindungen andere?

Diese zweite Alternative konnte ausgeschlossen werden: Wenn zwei Bindungen k_a und k_b alternierend vorliegen würden, und k_i , der bei der Spaltung der Biose beobachteten Reaktionskonstante entspricht, so müßte, falls k_a als sehr klein angenommen wird, die zu Beginn der Reaktion beobachtbare Spaltungs-Geschwindigkeit mindestens halb so groß wie k_i sei. Bei der Cellulose ist aber die Anfangs-Konstante ungefähr gleich $1/3$ der Cellobiose-Konstante, also kleiner als $k_i/2$ gefunden worden. Außerdem dürfte die in diesem Falle zu 100% entstehende Biose keine Cellobiose sein, sondern sie müßte die Reaktionskonstante k_a besitzen. Da die Anfangskonstante bei der Stärke ebenfalls kleiner ist als die Konstante der Maltose, müßte neben dieser in überwiegender Menge ein anderes Disaccharid mit erheblich kleinerer Reaktionskonstante gebildet werden. Die formelmäßige Entwicklung dieser Alternative wurde von W. Kuhn in Formel (12) seiner Arbeit⁴⁾ zwar angegeben, aber nicht weiter diskutiert, weil schon vor 11 Jahren in der ersten

¹⁾ A. 329, 376 [1903].

²⁾ 17. Mitteil. über Lignin u. Cellulose, 16. Mitteil. (Lignin): Cellulose-Chemie 12, 263 [1931]. ³⁾ B. 65, 302 [1932].

³⁾ a) K. Freudenberg, B. 54, 770 [1921]; b) W. Kuhn, B. 63, 1503 [1930]; c) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, Fr. Bolz u. G. Steinbrunn, B. 63, 1510 [1930]; d) K. Freudenberg, Journ. chem. Soc. Ind. 82, 287 [1931]. Vergl. auch K. Freudenberg, Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1928, 19. Abhandl. S. 8. Dort soll es in der vorletzten Zeile heißen „hierüber“ und „langwierig“. ⁴⁾ I. c. 3b).

Mitteilung⁶⁾), für die Cellulose wenigstens, die Verwendbarkeit dieser Vorstellung ausgeschlossen werden konnte. Diesen Punkt möchten wir deshalb an dieser Stelle besonders betonen, weil damit gezeigt wird, daß die Betrachtung der Kinetik und Ausbeute berufen ist, maßgebende Entscheidungen über die Zulässigkeit bestimmter Vorstellungen zu treffen. Wäre z. B. bei der Stärke ein Alternieren von Maltose- und einer anderen Bindung gegeben in solcher Weise, daß beim Abbau nennenswerte Mengen von Maltose erhalten werden, so müßte diese Bindung leichter als Maltose spaltbar und demnach die Anfangskonstante der Stärke größer als die der Maltose sein, was nicht zutrifft.

Gegenüber diesem vollständigen Versagen der zweiten Vorstellung zeigte sich, daß die Erscheinungen mit Hilfe der schon 1921⁵⁾ bevorzugten ersten Alternative: Annahme homogen verknüpfter Ketten, in durchaus befriedigender Weise dargestellt werden können. Die einfachste Vorstellung, daß sämtliche Bindungen mit einer und derselben Konstante k_1 aufspalten, unabhängig von der Größe des Bruchstücks, erweist sich als ergänzungsbefürftig, weil die beim Polysaccharid beobachtete Reaktionskonstante kleiner als die des Disaccharids gefunden wurde. Für die Art und Weise, wie die Ergänzung vorzunehmen ist, stehen zur Verfügung die Ausbeute an Disaccharid, sowie die titrimetrische und optische Verfolgung des Reaktionsverlaufes. Sicher festgelegt ist die Reaktionskonstante k_2 des letzten zu spaltenden Stückes, d. h. des Disaccharids, ferner die Reaktionskonstante k_1 im Anfang, die gleichzusetzen ist mit der Konstante der einzelnen Bindung in der unendlich langen Kette. Die Annahme, daß nur die Disaccharide nach k_2 , alle übrigen Stücke nach k_1 aufspalten, wurde zuerst geprüft (Formel 9 der Arbeit von W. Kuhn⁶⁾), aber es zeigte sich⁷⁾, daß der Reaktionsverlauf durch diese Annahme nicht besonders gut erfaßt wird. Die Abweichungen ließen erkennen, daß auch andere Oligosaccharide außer den Disacchariden merklich höhere Reaktionskonstanten als k_1 besitzen müßten. Für einen Ansatz in dieser Richtung stehen prinzipiell sehr viele Wege offen, und es zeigt sich, wie wir schon damals vermuteten, daß auf Grund von Experimenten zwischen diesen Möglichkeiten nicht oder kaum entschieden werden kann. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß bereits durch die vorhin erwähnte Formel (9) die Verhältnisse dargestellt werden mit Abweichungen, die zwar außerhalb der Beobachtungsfehler liegen, aber doch nur einige Prozente ausmachen.

Es zeigte sich dann in der Tat, daß schon durch die rechnerische Annahme, daß Disaccharide und Trisaccharide nach k_2 , alle übrigen Stücke nach k_1 reagieren, die Tatsachen recht befriedigend dargestellt werden können (Formel (10)). Wir haben in unserer Arbeit⁷⁾ ausdrücklich betont, daß wir diese Annahme, nicht so wie es von Hrn. Klages dargestellt wird, wörtlich verstanden wissen wollten, sondern daß damit zum Ausdruck gebracht werden sollte, daß ein kontinuierlicher Übergang von den Reaktionskonstanten der Oligosaccharide zu denen der Polysaccharide vorhanden sein dürfte. Dafür,

⁵⁾ 1. c. 3a) (1921): „Bei der Cellulose ist bisher kein einziges Anzeichen für eine solche Unterteilung zu finden, und gerade wenn man eine fortlaufende Kette von Glucose- oder was hier dasselbe bedeutet, von Cellobiose-Resten annimmt, die sämtlich nach dem Bindungsprinzip der Cellobiose verknüpft sind, kann... nur ein erheblich unter 100% liegender Anteil als Biase erhalten werden.“ (Ber. maximal 67, gef. ca. 60%). Für Stärke vergl. 1. c. 1d). ⁶⁾ 1. c. 3b). ⁷⁾ 1. c. 3c).

wie man sich im einzelnen diesen Übergang vorstellen kann, haben wir verschiedene Möglichkeiten besprochen, und wir stehen auch jetzt noch auf dem Standpunkt, daß man diesen Übergang in ganz verschiedener Weise formulieren kann, ohne mit den Versuchs-Ergebnissen in Widerspruch zu kommen. Eine dieser Möglichkeiten ist nun von Hrn. Klages aufgegriffen und durchgerechnet worden.

Es handelt sich um die Vorstellung, daß die der freien Aldehydgruppe benachbarte Saccharid-Bindung mit der für die Disaccharide beobachteten Konstanten k_2 reagiert, alle übrigen Bindungen dagegen mit der Konstanten k_1 aufspalten. Dies ist eine andere Hilfsannahme zwecks rechnerischer Behandlung der allgemeineren Annahme, daß die Oligosaccharide vom Trisaccharid aufwärts langsamer als die Disaccharide und rascher als die Polysaccharide reagieren.

Was die rechnerische Durchführung anbetrifft, so wird an anderer Stelle von W. Kuhn gezeigt werden, daß das Problem nicht nur annähernd, sondern in geschlossener Form für beliebige Kettengröße exakt gelöst werden kann. Der allgemeine Ausdruck für den Spaltungsgrad α einer N-gliedrigen Kette lautet z. B. für große Werte von N:

$$1 - \alpha = e^{-k_2 t} e^\beta \left[1 - \beta e^{-k_1 t} + \frac{\beta^2}{2!} e^{-2k_1 t} - \frac{\beta^3}{3!} e^{-3k_1 t} + \frac{\beta^4}{4!} e^{-4k_1 t} \dots + \dots \right]$$

wenn $\beta = \frac{k_2 - k_1}{k_1}$ gesetzt wird. Die Übereinstimmung des nach dieser Formel berechneten Verlaufs mit dem durch Titration gefundenen ist sehr gut. $k_2 = 1.07 \times 10^{-4}$. $t = 2610'$, $14100'$, $36400'$.

$$\begin{aligned} 1 - \alpha & \text{ gef. } 0.900, 0.500, 0.100 \\ & \text{ ber. } 0.908, 0.500, 0.093 \text{ (für } k_1 = 0.341 \times 10^{-4}) \\ & \quad 0.901, 0.492, 0.090 \text{ (, , , } = 0.350 \times 10^{-4}) \end{aligned}$$

Aus der geschlossenen Formel läßt sich ebenfalls die Ausbeute an Bruchstücken verschiedener Größe, z. B. an Disaccharid, in den einzelnen Stadien des Hydrolysen-Verlaufes entnehmen, für das Disaccharid wird z. B. die Anzahl der zu erwartenden Biose-Moleküle (gemessen an der Zahl der maximal denkbaren Biose-Moleküle $N/2$) in Abhängigkeit von der Zeit:

$$\Phi_{\text{Disaccharid}} = 2e^\beta e^{-k_1 t} (1 - e^{-k_1 t})^2 \left[1 - \beta e^{-k_1 t} + \frac{\beta^2}{2!} e^{-2k_1 t} - \frac{\beta^3}{3!} e^{-3k_1 t} + \dots \right]$$

Ebenso findet sich für die Gesamtzahl von Bruchstücken, welche während des ganzen Verlaufs der Hydrolyse einmal das Stadium des Disaccharids durchlaufen haben:

$$\Phi_{\text{Disaccharid}} = 2e^\beta \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n+1+\beta} \frac{\beta^{(n-2)}}{(n-1)!} (\beta^2 + 2n\beta + n^2 - n)$$

Wenn man das Verhältnis $k_1 : k_2$ der beim Abbau der Cellulose gefundenen Konstanten zu $1/3$ einsetzt, so ergibt sich die maximal realisierbare Ausbeute (Φ) an Cellobiose zu 57 %, während in dem Falle, daß die Endbindung vor den übrigen nicht bevorzugt ist, eine Ausbeute von 67 % zu erwarten ist.

Bei dieser letzteren Berechnung dürfte sogar zugelassen werden, daß die Reaktionskonstante zwar innerhalb jedes Bruchstückes unveränderlich, bei Bruchstücken verschiedener Größe aber verschieden sein kann. Die Zahl 67 ist in diesem Fall vom Verhältnis $k_1 : k_2$ unabhängig. Wenn diese Annahme, was selbstverständlich ist, nicht streng zutrifft, sondern eine oder beide End-

bindungen etwas leichter gespalten werden, so kann die Zahl 67 % nur unterschritten, niemals aber überschritten werden. Wir möchten hervorheben, daß beide Zahlen, 57 und 67 %, auf Grund bewußt schematisierter Vorstellungen ermittelt sind. Die nahe Übereinstimmung dieser Zahlen untereinander zeigt, daß ohne sehr genaue präparative Feststellungen eine Entscheidung zwischen den beiden Extremen nicht getroffen werden kann. Erst wenn das Verhältnis der Konstanten $k_1 : k_2$ wesentlich kleiner als 1 : 3 ist, läßt sich hoffen, daß über den Grad der Verwirklichung dieser Grenzfälle Aussagen möglich werden.

Während des ganzen Verlaufes der Acetolyse werden insgesamt etwa 60 % Cellobiose gebildet. Wir sind damit beschäftigt, das Verhältnis $k_1 : k_2$ auch für diesen Vorgang zu bestimmen.

Was schließlich die Frage nach dem „Biosan“ anbetrifft, die in der Arbeit von Klages von neuem aufgegriffen wurde, haben wir hinzuzufügen, daß der Verlauf der titrimetrischen Kurve in allen betrachteten Fällen regelmäßig zwar wenig, aber systematisch, von dem nach der Biosan-Formel berechneten abweicht, welche ja in diesem Falle strenge Gültigkeit beanspruchen müßte. Der systematische Fehler bleibt auch erhalten, wenn durch geschickte Wahl von k_1 die mittlere Abweichung herabgedrückt wird⁸⁾. Außerdem bleibt bestehen, daß die Berechnung der optischen Drehung aus dem titrimetrischen Spaltungsgrad zu Drehwerten führt, welche mit den beobachteten nicht übereinstimmen, und daß für diese Abweichung innerhalb der Biosan-Auffassung keine Erklärungs-Möglichkeiten vorliegen. Vor allem haben wir, was Hr. Klages übersieht, den Verlauf der Hydrolyse stets ausdrücklich im Zusammenhang mit der Ausbeute an Disaccharid betrachtet, die mit einem „Cellobiosan“ in unbedingtem Widerspruch steht⁹⁾. Dagegen glauben wir gerne, daß man durch Annahme von „Triosanen“ oder „Tetrosanen“ eine Übereinstimmung erhalten könnte. Wir haben diesen Fall nie in Betracht gezogen, da keinerlei experimentelle Hinweise auf das Vorhandensein solcher Verbindungen vorliegen, andererseits aber triftige Gründe gegen sie vorgebracht werden können (z. B. kryoskopisches Verhalten, Unschmelzbarkeit der Trimethyl-cellulose).

Das Gesamtergebnis dieser Betrachtungen besteht darin, daß man mit Hilfe kinetischer Messungen und Bestimmung der Ausbeute in den Ketten alternierende Bindungen ausschließen kann, daß man den Oligosacchariden eine etwas größere Reaktionsgeschwindigkeit als den langen, als homogen erkannten Ketten beizumessen hat, und daß innerhalb dieser Vorstellungen alle beobachteten Erscheinungen gedeutet werden können. Dabei kann man, solange man das Argument nicht übertreibt, verschiedene Ansätze machen, um den Oligosacchariden vergrößerte Reaktionsgeschwindigkeit zu geben, ohne zwischen diesen einzelnen Möglichkeiten vorläufig entscheiden zu können.

⁸⁾ Wir haben übrigens k_1 keineswegs willkürlich gewählt, sondern aus k_2 und der gefundenen Zeit t beim Spaltungsgrad 0.500 berechnet, sowie durch direkte Extrapolation auf $t = 0$ kontrolliert. Unsere Kurven für Cellulose und Stärke sind demnach so berechnet, daß sie im günstigsten Meßbereich, nämlich bei $\alpha = 0.500$, mit den titrimetrisch gefundenen in Übereinstimmung stehen.

⁹⁾ Beziiglich der Ausbeute an Maltose aus Stärke vergl. I. c. 3d).