

282. K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess:  
Zur Kenntnis der Cellotriose (Vorläuf. Mitteil.).[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Bln.-Dahlem.]  
(Eingegangen am 10. August 1932.)

R. Willstätter und L. Zechmeister<sup>1)</sup> haben aus Cellulose durch Hydrolyse mit überkonzentrierter Salzsäure in geringer Ausbeute (etwa 0.7%) ein krystallisiertes Abbauprodukt von der Zusammensetzung eines Trisaccharides erhalten, das die Autoren als das der Cellobiose folgende Polymer-homologe der Glucose betrachten, und dem sie demgemäß eine wesentliche Bedeutung für die Konstitution der Cellulose zuschreiben. Wir sind demselben Kohlenhydrat bei der Acetolyse der Cellulose begegnet<sup>2)</sup>, und zwar in solcher Ausbeute (etwa 10%), daß die Substanz leicht zugänglich geworden ist.

Aus Tabelle 1 geht die Übereinstimmung der Eigenschaften beider Präparate hervor.

Tabelle 1.

Cello- triose erhalten	+ $[\alpha]_D^{20}$ Anfang	(H <sub>2</sub> O) Ende	Jodzahl nach Berg- mann-Machemer <sup>3a)</sup> ber. 39.7	Osazon Schmp.
1) durch Hydrolyse .	31.8°	23.2°	39.5	208°
2) durch Acetolyse ..	32.0°	23.2°	39.7	205°

Wir zweifeln daher nicht, daß die beiden Präparate identisch sind. Bei der eingehenden Untersuchung der Cellotriose sind wir auf Erscheinungen gestoßen, die in Widerspruch zu der Auffassung stehen, daß in dieser Substanz ein normales Trisaccharid vorliegt.

In Tabelle 2 sind die Röntgen-Interferenzen (vergl. Fig. 1 und 2) der Cellotriose mit denen der Hydrat-cellulose und der Cellobiose

Tabelle 2.

## Vergleich der Röntgen-Interferenzen der

Nr. <sup>3)</sup>	Hydrat-cellulose		Cellobiose		Cellotriose	
	d in Å	Intensität <sup>4)</sup>	d in Å	Intensität <sup>4)</sup>	d in Å	Intensität <sup>10)</sup>
1	7.32	st.	8.48	st.	7.71	st.
2	5.15	schw.	6.63	schw.	6.30	s. schw.
3	4.56	s. st.	5.74	schw.	4.78	s. st.
4	4.12	s. st.	4.86	m. st.	4.17	m. st.
5	3.42	schw.	4.45	s. st.	3.91	m. st.
6	2.58	schw.	4.12	schw.	3.47	schw.
7	—	—	3.86	schw.	3.12	s. schw.

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. 62, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. 64, 854 [1931].

<sup>2)</sup> vergl. F. Klages, A. (im Druck), sowie eine in Vorbereitung befindliche Abhandlung von K. Hess u. K. Dziengel. Die oben angegebene Ausbeute bezieht sich auf reine Substanz.

<sup>3a)</sup> ausgeführt unter den von Willstätter und Schudel zur Bestimmung von Glucose gegebenen Bedingungen.

<sup>3)</sup> Nummer des Interferenzringes vom Durchstoßpunkt ab gerechnet.

<sup>4)</sup> Geschätzt.

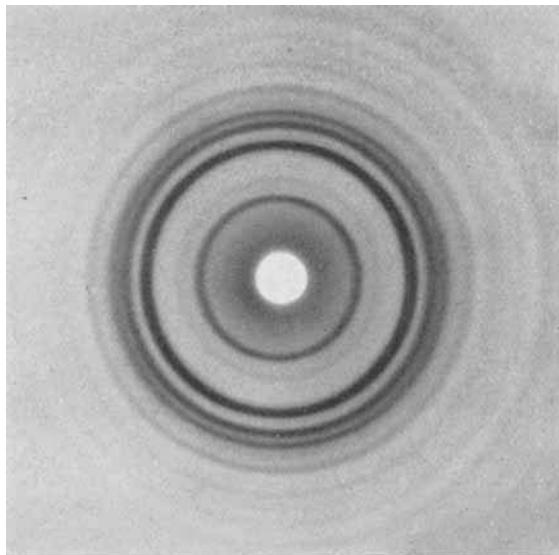


Fig. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von Cellotriose aus Cellulose (Acetolyse).  
Abstand 50 mm.

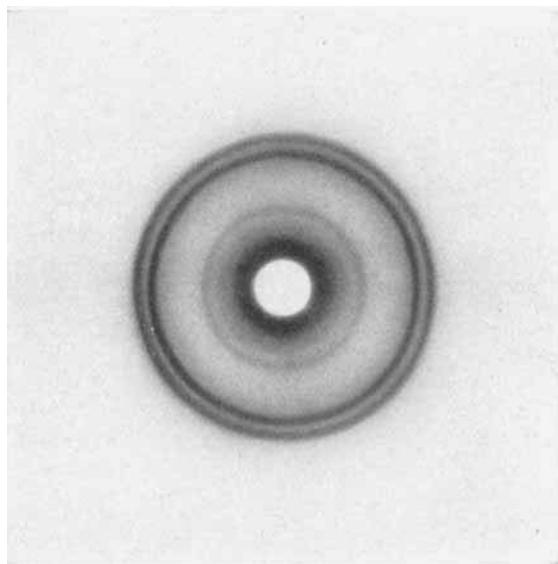


Fig. 2. Debye-Scherrer-Diagramm von Hydrat-cellulose aus Cellotriose.  
Abstand 50 mm.

Tabelle 2. (Fortsetzung).

Vergleich der Röntgen-Interferenzen der						
Hydrat-cellulose		Cellobiose	Cellotriose			
Nr. <sup>a)</sup>	d in Å	Intensität <sup>4)</sup>	d in Å	Intensität <sup>4)</sup>	d in Å	Intensität <sup>10)</sup>
8	—	—	3.69	schw.	3.01	s. s. schw.
9	—	—	3.29	schw.	2.81	s. schw.
10	—	—	2.96	schw.	2.53	s. schw.
11	—	—	2.59	s. schw.	2.39	s. schw.
12	—	—	2.47	schw.	—	—
13	—	—	2.29	s. schw.	—	—
14	—	—	2.19	s. s. schw.	—	—

verglichen. Aus dem Vergleich geht hervor, daß der Cellotriose ein eigener Gitterbau zukommt, der scharf von dem der Cellulose und der Cellobiose zu unterscheiden ist. Wir stimmen daher der Auffassung von Zechmeister zu, daß in der Cellotriose ein einheitliches chemisches Individuum vorliegt<sup>5)</sup>.

Die Einheitlichkeit wird dadurch bestätigt<sup>6)</sup>), daß beim Auflösen der Präparate in Wasser, Methanol oder 95-proz. Äthanol und Wiedereindunsten der Lösung immer nur Präparate erhalten werden, die die Interferenzen der Cellotriose zeigen. Auch bei Fraktionierungs-Versuchen aus Äthanol haben wir immer nur die wohl krystallisierten Präparate mit den in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften beobachtet.

Bei Fraktionierungs-Versuchen aus Methanol und aus Pyridin verhält sich die Substanz aber völlig andersartig.

a) Fraktionierung aus Methanol durch Konzentrieren der Lösung bei Raum-Temperatur: Läßt man die Abscheidung sich so vollziehen, daß sie in mehreren Fraktionen erfolgt, so zeigt die schwerlösliche Fraktion die Interferenzen der Hydrat-cellulose<sup>6b)</sup> und die nachfolgenden Fraktionen ein Röntgen-Diagramm, wie man es bei amorphen Stoffen beobachtet ( $d_1 = 16.3 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 4.78 \text{ \AA}$ ). Wird die schwerlösliche Fraktion aus Äthanol umkrystallisiert, so zeigt die hierbei erhaltene schwerlösliche Abscheidung wiederum das Röntgen-Bild der Hydrat-cellulose (Fig. 2), während die folgenden Fraktionen die Interferenzen der Cellotriose aufweisen. Die Beobachtung, daß die schwerlösliche Fraktion aus Methanol das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigt, und daß bei der erneuten Abscheidung aus Äthanol eine Fraktion gewonnen wird, die ebenfalls das Röntgen-Bild der Hydrat-cellulose zeigt, während Cellotriose, aus Äthanol abgeschieden, immer nur das dieser Substanz eigene Röntgen-Bild zeigt, beweist, daß durch die Fraktionierung in Methanol eine Substanz-Aufteilung erfolgt ist. Die amorphen Fraktionen der Methanol-Fraktionierung gehen demgegenüber beim Auflösen in Äthanol und völligem Abdunsten (hierbei werden also Fraktionierungs-Effekte ausgeschaltet) Präparate mit dem Röntgen-Bild der Cellotriose. Wiederholtes Auflösen der amorphen Fraktionen in Methanol und Eindunsten führte zu keiner Änderung des Röntgen-Bildes. Wesent-

<sup>a)</sup> Eine uns freundlichst von Hrn. L. Zechmeister übersandte Probe der nach seinem Verfahren dargestellten Cellotriose zeigte genau dasselbe Röntgen-Bild wie unsere Präparate.

<sup>6a)</sup> im Vergleich zu dem andersartigen Verhalten der aufgeteilten Fraktionen.

<sup>6b)</sup> man vergl. dazu F. Klages; B. 64, 1193 [1931]; Ann.-Abhandl. im Druck.

liche Verschiebungen von Drehwert und Jodzahl wurden bei diesen Fraktionierungs-Versuchen bisher noch nicht beobachtet (vergl. Tabelle 3 und 4). Es ist zu erwarten, daß bei der fortgesetzten Fraktionierung auch Unterschiede in diesen Konstanten auftreten (vergl. unter b).

Tabelle 3.

Eine 4-proz. Methanol-Lösung reiner Cellotriose gab beim Einengen Fraktion 1—3.

Nr.	Ausbeute in %	$+[α]_D^{20}$ Anfang	(H <sub>2</sub> O) Ende <sup>6)</sup>	Jodzahl	Röntgen-Ergebnis
1	32.5	23.6°	22.1°	39.4	Hydrat-cellulose
2	40.1	—	23.2°	—	amorph
3	25.3	—	21.9°	—	amorph

Tabelle 4.

Fraktion Nr. 1 der Tabelle 3, durch Äthanol in Fraktion 1—3 zerlegt.

Nr.	Ausbeute in %	Röntgen-Ergebnis
1	4.4	Hydrat-cellulose
2	39.1	Cellotriose
3	52.2	Cellotriose

b) Fraktionierung aus Pyridin-Äther durch Zusatz steigender Äther-Mengen bei Raum-Temperatur: Gemäß Tabelle 5 wurden dabei als schwerlösliche Fraktionen Präparate erhalten, die Röntgen-Interferenzen entsprechend einem amorphen Körper zeigen ( $d_1 = 16.3 \text{ \AA}$ ;  $d_2 = 4.78 \text{ \AA}$ ). Präparat Nr. 1 in Tabelle 5. Bei dieser Art der Fraktionierung treten erhebliche Unterschiede in Drehwert und Jodzahl gegenüber dem Ausgangsmaterial auf. So zeigt Fraktion 1 in Tabelle 5 bereits eine Jodzahl, die sich stark der einer Tetraose nähert<sup>7)</sup> (ber. für Tetraose 30.0).

Tabelle 5.

Eine 2-proz. Pyridin-Lösung reiner Cellotriose ergab beim Fällen mit Äther Fraktion 1—3.

Nr.	Ausbeute in %	$+[α]_D^{20}$ Anfang	(H <sub>2</sub> O) Ende	Jodzahl	Röntgen-Ergebnis
1	14.9	27.6°	19.0°	32.6	amorph
2	77.1	25.0°	21.6°	36.7	
3	5.1	26.6°	22.8°	43.8	

Fraktion Nr. 1 in Tabelle 5 ließ sich beim Fraktionieren aus Äthanol-Wasser zu 2 Fraktionen aufteilen, die beide das Röntgen-Bild der Cellotriose zeigten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Cellotriose durch Lösungsmittel zerlegt werden kann<sup>8)</sup>. Dabei ist in erster Linie die Erscheinung

<sup>6)</sup> Fehlergrenze etwa  $\pm 0.2^\circ$ .

<sup>7)</sup> Aufteilungs-Versuche mit großen Materialmengen zur Reindarstellung sind im Gange.

<sup>8)</sup> Auch das Osazon vom Schmp. 205° scheint in diesem Sinne zerlegbar zu sein. Nach wiederholtem Umlösen aus heißem Wasser beobachteten wir einen Schmp. von 228°.

zu diskutieren, nach der die Aufteilung einerseits zu Präparaten mit gleichem Röntgen-Bild, aber verschiedenen Werten für Drehwert und Jodzahl führt, andererseits zu Fraktionen mit verschiedenem Röntgen-Bild bei annähernd gleicher Größe der Jodzahl und des Drehwertes. Die Erscheinungen entsprechen völlig den Beobachtungen an den bei der Acetolyse erhaltenen Dextrin-acetat-Fraktionen, über die unlängst berichtet wurde<sup>9</sup>). Für den vorliegenden Fall sind die Erscheinungen im besonderen durch die Annahme zu erklären, daß in der Cellotriose eine unter den bisherigen Versuchs-Bedingungen in Lösung nur in geringem Umfange in die Komponenten zerfallende Molekülverbindung vorliegt, an deren Aufbau Hydrat-cellulose beteiligt und deren zweite reduzierende Komponente noch unbekannt ist. Wegen der Richtung der Mutarotation der „Cellotriose“ in Wasser nach der positiven Seite dürfte hierfür kaum Cellobiose in Frage kommen.

Die Erscheinung, daß Präparate mit verschiedenem Drehwert und verschiedener Jodzahl das gleiche Röntgen-Bild zeigen, und daß bei verschiedenem Röntgen-Bild annähernd gleiche Größen dieser Konstanten beobachtet werden können, ist darauf zurückzuführen, daß röntgenographisch nur der kristallisierte Anteil erkennbar ist. Wir nehmen an, daß die Ursache für den Wechsel im Gitterbau der Abscheidungsprodukte durch die Lösungs-Bedingungen in dem Sinne zustandekommt, daß die unlöslichste Komponente des Systems je nach dem Lösungsmittel und den Abscheidungs-Bedingungen wechselt und gleichzeitig damit auch die Krystallisationsfähigkeit der leichter löslichen Komponenten (bedingt durch eine Verschiebung des Verhältnisses Häufungs-Geschwindigkeit : Keimbildungs-Geschwindigkeit).

Bei dieser Betrachtungsweise bedeutet für den Pyridin-Versuch das Auftreten von Fraktionen mit verschiedenem Drehwert und verschiedener Jodzahl bei gleichem Röntgen-Bild (Cellotriose), daß in Pyridin-Äther Cellotriose der schwerlösliche krystallisierbare Körper ist, und sich demnach zunächst abscheidet; daneben fallen noch von den Versuchs-Bedingungen abhängende, wechselnde Mengen amorpher Anteile der Komponenten der Molekülverbindung aus. Das Auftreten des Röntgen-Bildes der Hydrat-cellulose im Methanol-Versuch bei annähernd gleichem Drehwert und gleicher Jodzahl bedeutet, daß in diesem System Hydrat-cellulose der schwerlösliche krystallisierbare Körper ist, und daß nach seiner Abscheidung die zweite Komponente der röntgenographischen Erkennung entgeht, weil sie entweder amorph abgeschieden oder an der Oberfläche der Hydrat-cellulose-Krystallite adsorbiert wird.

Mit dem Nachweis, daß Cellotriose als einheitlicher Körper in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zerlegbar ist, scheidet Cellotriose als Argument für eine Hauptvalenzketten-Struktur der Cellulose aus. Welche Bedeutung die Substanz für die Konstitution der Cellulose hat, wird erst bei späterer Gelegenheit diskutiert<sup>10</sup>).

<sup>9</sup>) K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 74f. [1931].

<sup>10</sup>) vergl. dazu auch K. Hess u. M. Ullmann, Ann. (im Druck).