

81. Hermann Frahm: Über Reaktionen im System Cellulose-Chlorwasserstoff-Wasser, III. Mitteil.*): Die Reversion von Glucose und der Abbau von Cellulose durch konzentrierte Salzsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 6. März 1940.)

1) Einleitung.

Bei der Einwirkung konzentrierter wäßriger Salzsäure auf Glucose erfolgt Kondensation unter Bildung von Oligosacchariden. Während die älteren Autoren¹⁾ infolge inkonstanter Versuchsbedingungen (Abdunsten der salzsäuren Lösungen bei Siedetemperatur) ein nur schwer reproduzierbares Reaktionsprodukt erhalten haben, konnte E. Fischer²⁾ bei 15-stdg. Einwirkung konzentrierter Salzsäure in 20-proz. Glucose-Lösung bei 10–15°, wenn auch nur in 1-proz. Ausbeute, ein reduzierendes Disaccharid in Form seines Osazons isolieren, das er Isomaltose³⁾ nannte. Diese erste synthetische, in ihrem Aufbau damals noch unbekannte und auch hinsichtlich ihrer Einheitlichkeit noch nicht sichergestellte Biose wurde später von H. Berlin⁴⁾ als Gentiobiose (6-[β -*D*-Glucosido]-*D*-glucose) erkannt. Neben Gentiobiose hat A. Georg⁵⁾ die Gegenwart eines zweiten Disaccharides nachgewiesen, für das er die Konstitution einer 6-[α -*D*-Glucosido]-*D*-glucose in Erwägung gezogen hat. G. Zemplén und Z. Bruckner⁶⁾ haben die Anwesenheit dieser Biose im Reaktionsprodukt durch einen geschlossenen Konstitutionsbeweis sichergestellt. A. Georg und A. Pictet⁵⁾ beschreiben neben den Disacchariden noch ein in seiner Konstitution unbekanntes Triglycosan.

Quantitative Angaben über die Mengenverhältnisse in den Reaktionsprodukten, die angenähert unter den von E. Fischer angegebenen Reaktionsbedingungen erhalten worden waren, finden sich bei O. v. Friedrichs⁷⁾ sowie A. Georg und A. Pictet⁴⁾. Während Friedrichs in dem Reaktionsprodukt 67.7% Glucose, insgesamt 25.6% Disaccharide und 6.7% „unbekannte Polysaccharide“ findet, geben Georg und Pictet insgesamt 37.0% Disaccharide und 9% des oben erwähnten Triglycosans an; die nicht angegriffene Glucose, die die Autoren ebenfalls durch Gärung entfernt hatten, ergibt sich durch Differenzbildung zu 53%.

Eine besondere Rolle spielen die bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Glucose entstehenden Produkte bei dem Abbau der natürlichen Polysaccharide, z. B. bei der Holzverzuckerung, indem hierbei der der Kondensation unterliegende Anteil der Glucose der unmittelbaren Gewinnung von Glucose entzogen ist und erst durch eine nachträgliche Hydrolyse unter veränderten Reaktionsbedingungen (verdünnte Salzsäure, erhöhte Temperatur) zu Glucose aufgespalten wird. Die Untersuchung der in Frage

*) I. u. II. Mitteil.: K. Hess u. M. Ulmann, B. **74**, 119, 136 [1941].

¹⁾ E. Grimaux u. L. Lefèvre, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 146 [1886]; vergl. F. Musculus u. A. Meyer, Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 528 [1881].

²⁾ B. **23**, 3687 [1890], **28**, 3024 [1895].

³⁾ Wegen der Bezeichnung „Isomaltose“ vergl. die Anmerkung von K. Hess u. M. Ulmann, B. **74**, 120 [1941].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1107 [1926]; vergl. A. Georg u. A. Pictet, Helv. chim. Acta **9**, 612 [1926].

⁵⁾ Compt. rend. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève **47**, 94 [1930].

⁶⁾ B. **64**, 1852 [1931].

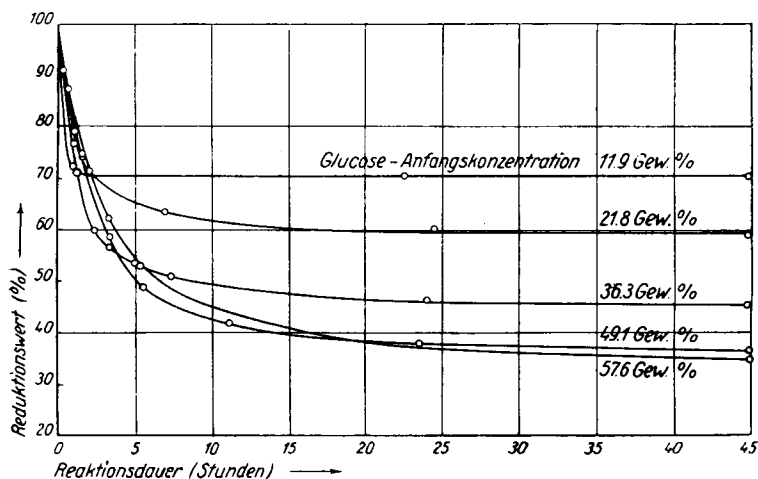
⁷⁾ Ark. Kem. Mineral. Geol. **5**, 13 [1913] (C. **1914** I, 763).

stehenden Kondensationsreaktion der Glucose, für die im Rahmen der Polysaccharidverzuckerung die Bezeichnung Reversion geprägt wurde, erfuhr daher auch von dieser Seite eine gewisse Förderung, die allerdings weniger in präparativ-chemischer als in physikalisch-chemischer Richtung lag, indem nach den Reaktionsbedingungen gesucht wurde, unter denen die Reversion möglichst zurückgedrängt werden kann. So kommen A. Wohl und H. Kruhl⁸⁾ und ebenso E. Hägglund⁹⁾ zu dem Ergebnis, daß die Reversion mit steigender Kohlenhydrat-Konzentration fortschreitet. Über diese Aussagen gelangten aber die bisherigen Untersuchungen nicht hinaus, so daß die tieferen Zusammenhänge über den Vorgang der Reversion bisher unbekannt geblieben sind.

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß der Reversionsvorgang eine Zeitreaktion darstellt. Die Reaktion ist in Abhängigkeit von der Kohlenhydratkonzentration bei konstanter Temperatur und gegebener Säurekonzentration streng reversibel und wird durch das Massenwirkungsgesetz in ihrem jeweiligen Endzustand bestimmt. Auf Grund der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes lassen sich Aussagen über die wahrscheinlichen Komponenten der Reversionsprodukte machen, die mit den präparativen Ergebnissen früherer Autoren in guter Übereinstimmung stehen. Die revertierende Wirkung konzentrierter Salzsäure auf Glucose wird mit der abbauenden Wirkung der Salzsäure auf Cellulose namentlich hinsichtlich des Endzustandes der Reaktion verglichen.

2) Die Reversion von Glucose durch konzentrierte Salzsäure.

a) Methodisches: Die Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Glucose äußert sich in einer Abnahme der Zahl der reduzierenden Gruppen sowie in einer Zunahme des Drehwertes. Der Fortschritt der Reaktion wurde daher durch den Reduktionswert (Willstätter-Schudel) und gelegentlich durch



Abbild. 1. Reversionsgeschwindigkeit von Glucose bei verschiedener Glucose-Anfangskonzentration (11.9—57.6 Gew.-%) in 40.8-proz. Salzsäure. Reaktionstemperatur 20°.

⁸⁾ Cellulosechem. 2, 1 [1921]; A. Wohl, B. 23, 2084 [1890].

⁹⁾ Vergl. die Monographie „Holzchemie“, Leipzig 1939.

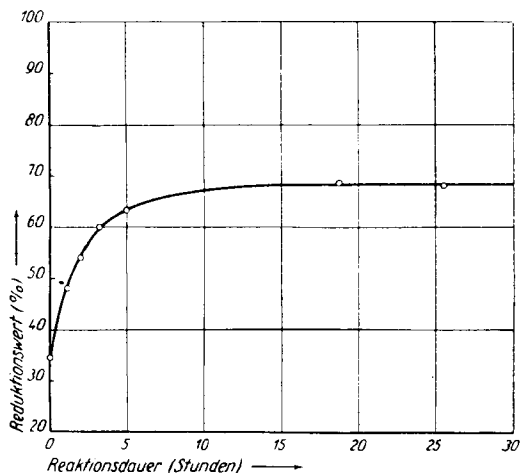
Drehwerts-Bestimmungen ermittelt. Der Gehalt der Reaktionslösungen an unveränderter Glucose ergab sich durch Vergärung mit untergärer Hefe.

b) Die Reversion als Gleichgewicht: In Abbild. 1 ist der Verlauf der Reversion durch den Reduktionswert in Abhängigkeit von der Zeit für Anfangskonzentrationen von 11.95 bis 57.60 Gew.-% Glucose wiedergegeben. Die Versuche wurden bei 20° mit 40.8-proz. Salzsäure ($\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ausgeführt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Reaktion zu einem Endzustand führt, der in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Angaben von A. Wohl und H. Krull sowie E. Hägglund von der Glucose-Anfangskonzentration abhängt; je höher die Glucose-Anfangskonzentration ist, um so vollständiger vollzieht sich die Reaktion. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Endzustandes nimmt mit erhöhter Kohlenhydratkonzentration ab. Der im Endzustand erreichte Drehwert ist für einige Anfangskonzentrationen in Tafel 1 wiedergegeben.

Tafel 1. Drehwert im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration.

Nr.	Anfangskonzentration Glucose (Mol/l)	$[\alpha]_D^{20}$	Nr.	Anfangskonzentration Glucose (Mol/l)	$[\alpha]_D^{20}$
1	0	52.5	5	2.66	101.0
2	0.200	66.3	6	3.70	97.5
3	0.855	78.1	7	4.23	104.0
4	1.53	89.3	8	4.40	100.0

Zur Prüfung der Reaktion auf Reversibilität wurden die Lösungen, in denen der Endzustand erreicht war, mit 40.8-proz. Salzsäure verdünnt. In



Abbild. 2. Verschiebung des Reversionsgleichgewichtes von Glucose in 40.8-proz. Salzsäure durch Herabsetzen der Gesamt-Kohlenhydrat-Konzentration von 57.60 % auf 14.39 Gew.-%. Reaktionstemperatur 20°.

allen Fällen war eine sofort einsetzende Zunahme des Reduktionswertes, also ein Rückgang der Reaktion festzustellen. Dabei stellt sich ein neuer Endzustand ein (Tafel 2 und Abbild. 2), der genau dem entspricht, der sich bei dieser

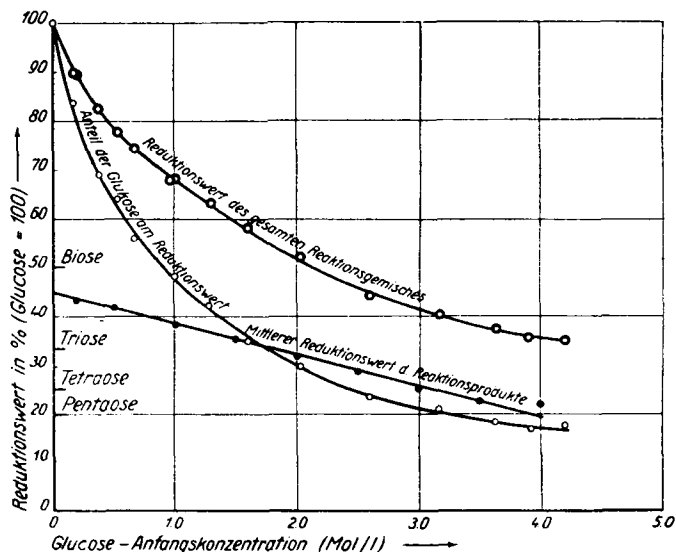
Kohlenhydratkonzentration als Anfangskonzentration von der anderen Seite her (vergl. Abbild. 1) einstellt. Die Reversion der Glucose in konzentrierter Salzsäure führt also zu einem streng reversiblen Gleichgewicht.

c) Die Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit dem Massenwirkungsgesetz: Die Umkehrbarkeit der Reversion bedingt, daß neben den sich bildenden

Tafel 2. Reversibilität des Reversions-Gleichgewichts bei Änderung der Kohlenhydrat-Konzentration.

Nr.	Anfangs-konzentration Glucose (Mol/l)	1. Gleichgewichts-zustand Reduktionswert	Verdünt auf Glucose (Mol/l)	2. Gleichgewichts-zustand Reduktionswert
1	3.77	36.7	1.59	59.0
2	4.40	34.7	0.955	68.0

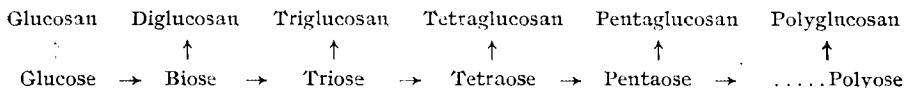
Stoffen nichtumgesetzte Glucose vorhanden ist. Die Menge der unveränderten Glucose in Prozenten der Anfangsmenge ist zusammen mit dem Reduktionswert des Reaktionsgemisches im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration in Abbild. 3 wiedergegeben. Dabei ist die unveränderte Glucosemenge als prozentualer Anteil der Glucose am Reduktionswert des Reaktionsgemisches dargestellt (Reduktionswert von Glucose = 100). Aus dem Vergleich der entsprechenden Reduktionswerte für Glucose und gesamtes Reaktionsgemisch geht hervor, daß die im Gleichgewicht vorhandene Glucosemenge stets kleiner ist als dem Reduktionswert entspricht. Bei dem Reversionsvorgang müssen also Stoffe gebildet werden, die noch eine freie reduzierende Gruppe enthalten: Oligosaccharide wie beispielsweise Biose, Triose, Tetraose usw.



Abbild. 3. Reduktionswert des Reaktionsgemisches, unveränderte Glucosemenge (Anteil der Glucose am Reduktionswert) und mittlerer Reduktionswert der Reaktionsprodukte im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration in 40.8-proz. Salzsäure. Reaktionstemperatur 20°.

Auf Grund der nachgewiesenen Umkehrbarkeit der Reversion und aus der bekannten Erfahrung, daß die bei der Reversion entstehenden Oligosaccharide durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren sich quantitativ zu Glucose aufspalten lassen, ergibt sich, daß die Oligosaccharide bei der Rever-

sion durch glucosidische Verknüpfung der Glucosemoleküle entstehen. Neben der Bildung von reduzierenden Oligosacchariden ist auch die Entstehung von nichtreduzierenden Anhydriden durch Anhydridbildung über die reduzierende Gruppe in Betracht zu ziehen, so daß für den Reversionsvorgang folgende Reaktionsmöglichkeiten in Betracht kämen, wobei über den Reaktionsweg im einzelnen nichts ausgesagt sein soll:



Von besonderer Bedeutung ist die Frage, bis zu welchem Kondensationsgrad die Reaktion fortschreitet. Da die gebildeten Oligosaccharide sämtlich mit der Glucose im Gleichgewicht stehen, muß der Kondensationsgrad in der Konzentrationsabhängigkeit der umgesetzten Menge Glucose zum Ausdruck kommen. Bedeutet n den mittleren Kondensationsgrad, a den Glucose-Umsatz, $[A]$ die Glucose-Anfangskonzentration und $[H_2O]$ die Konzentration des Wassers, so bestehen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes für den Fall der ausschließlichen Oligosaccharid-Bildung und für den Fall der ausschließlichen Anhydrid-Bildung folgende Beziehungen:

Oligosaccharid-Bildung:

$$\frac{(1-a)^n}{a} = \frac{k}{n} \frac{[H_2O]^{n-1}}{[A]^{n-1}}$$

Anhydrid-Bildung:

$$\frac{(1-a)^n}{a} = \frac{k'}{n} \frac{[H_2O]^n}{[A]^{n-1}}$$

Wie Tafel 3 zeigt, liegt der Kondensationsgrad für beide Fälle zwischen $n = 2$ und $n = 3$.

Alle Reaktionen, die zu Stoffen mit höher als trimolekularem Kondensationsgrad führen, dürfen also als unwahrscheinlich und für den Gesamt-vorgang der Reversion als von untergeordneter Bedeutung angesehen werden.

Tafel 3. Ermittlung des Kondensationsgrades aus dem Glucose-Umsatz.

Glucose-Anfangs-konzentration [A] (Mol/l)	Glucose-Umsatz a (%) ($\frac{\%}{100}$)	Wasser-Konzentration [H ₂ O] (Mol/l)	Oligosaccharid-Bildung k × 10 ⁴			Anhydrid-Bildung k' × 10 ⁶		
			für			für		
			n=2	n=2.73	n=3	n=2	n=2.29	n=3
0.50	0.368	37.6	70.2	1.64	0.404	191	41.1	1.07
1.00	0.525	35.6	60.5	1.89	0.536	170	42.6	1.51
1.50	0.630	33.7	48.8	1.80	0.540	145	39.2	1.61
2.00	0.702	31.4	40.3	1.62	0.506	128	34.9	1.61
2.50	0.754	29.6	34.0	1.48	0.470	115	32.5	1.59
3.00	0.787	27.6	31.7	1.50	0.490	115	32.5	1.77
3.50	0.809	25.8	30.6	1.51	0.534	120	36.7	2.09
4.00	0.829	23.9	31.2	1.75	0.616	132	41.9	2.62

Es bleibt zu entscheiden, ob das Gleichgewicht in nennenswertem Betrag auf der Seite der reduzierenden Oligosaccharide oder der nichtreduzierenden Glucosane liegt. Den Entscheid darüber bringt der mittlere Reduktionswert der Reaktionsprodukte, der sich rechnerisch aus dem Reduktionswert des

Reaktionsgemisches ergibt, wenn nach Abzug des Anteils der unveränderten Glucose der Restbetrag auf die Menge der Reaktionsprodukte bezogen wird. Nach Abbild. 3 nimmt der mittlere Reduktionswert mit steigender Glucose-Anfangskonzentration von 45% auf 20% ab, kommt also im Gebiet geringer Konzentration dem Reduktionswert für Biose (50%¹⁰⁾) sehr nahe, sinkt aber im Gebiet höherer Konzentration weit unter den Reduktionswert für Triose (33.3%), d. h. das Gleichgewicht der Reversionsprodukte liegt im Gebiet geringer Anfangskonzentration auf der Seite der Biose und verschiebt sich, da die höheren, weniger reduzierenden Oligosaccharide ausgeschlossen sind, mit steigender Anfangskonzentration zugunsten der nichtreduzierenden Anhydride.

Die weitere Zerlegung des Reaktionsproduktes kann also getrennt nach reduzierenden und nichtreduzierenden Komponenten vorgenommen werden, wodurch ein Weg zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der entsprechenden Kondensationsprodukte (Oligosaccharide und Glucosane) gegeben ist. Da die Gegenwart größerer Mengen von Triose neben Biose, wenn auch nicht theoretisch, so doch durch die präparativen Arbeiten der früheren Autoren, sehr unwahrscheinlich ist, kann der reduzierende Anteil des Reaktionsproduktes ohne größeren Fehler auf Biose bezogen werden. Die Menge der Anhydride ergibt sich dann nach Abzug der Biose als Restbetrag, womit auch die molaren Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe berechnet werden können. Die Berechtigung zu dieser Art der Konzentrationsberechnung kann durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes geprüft werden.

Bedeutet $[A]$ die molare Anfangskonzentration der Glucose, G die Procente Glucose vom Anfangswert im Gleichgewicht und R den Reduktionswert im Gleichgewicht in Prozenten des Anfangswertes, so sind die molaren Konzentrationen im Gleichgewicht für Glucose: $[A'] = [A] \cdot \frac{G}{100}$, für Biose: $[B'] = 0.950 [A] \left(\frac{R-G}{100} \right)$. Da der Polymerisationsgrad der Anhydride unbekannt ist, kann die Mol-Konzentration der Anhydride nur in Grundmolaritäten angesetzt werden $[C'] = [A] - 1.90 [A] \left(\frac{R-G}{100} \right)$.

Die im Gleichgewicht vorhandene Wassermenge $[H_2O]$ ergibt sich aus dem Litergewicht der Lösung nach Abzug der darin enthaltenen Anfangsmenge Glucose (Summe der Grundmolaritäten) und der bekannten Menge Salzsäure, zusätzlich der bei der Reaktion entstehenden, verhältnismäßig geringen Wassermenge, die aus der Zusammensetzung der Reversionsprodukte berechnet werden kann.

Biosebildung: Entsprechend der Gleichung für die Bildung einer Biose ergibt sich die Massenwirkungskonstante

$$K = \frac{[A']^2}{[B'] \times [H_2O]}$$

Die in der vorletzten Spalte von Tafel 4 mitgeteilten K -Werte zeigen bis auf die Werte bei geringen Konzentrationen eine befriedigende Konstanz.

¹⁰⁾ Bezogen auf die Anfangsmenge Glucose (bezogen auf die Menge der entstandenen Biose beträgt der Reduktionswert 52.7%).

Tafel 4. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht der Reversion.

(40.8 Gew.-% HCl, $t=20^\circ$) Biose-Bildung.

Nr.	Reduk-tions-wert (%)	Glucose (%)	Anfangs-konzentr. Glucose (Mol/l)	Gleichgewichts-Konzentrationen				$\frac{[A']^2}{[B'] \cdot [H_2O]} = k \cdot 10^2$	$\frac{[A']^3}{[D'] \cdot [H_2O]^2} = k \cdot 10^4$
				Glucose (Mol/l) [A']	Biose (Mol/l) [B']	Triose (Mol/l) [D']	Wasser (Mol/l) [H ₂ O]		
1	89.0	80.6	0.200	0.161	0.0159	0.0156	39.3	4.16	1.76
2	78.5	63.2	0.500	0.316	0.0724	0.0712	37.6	3.69	3.16
3	67.5	47.5	1.000	0.475	0.190	0.187	35.6	3.34	4.54
4	59.2	37.0	1.500	0.555	0.316	0.311	33.7	2.90	4.90
5	52.0	29.8	2.000	0.596	0.421	0.415	31.4	2.68	5.15
6	46.0	24.6	2.500	0.615	0.509	0.500	29.6	2.52	5.30
7	41.3	21.3	3.000	0.639	0.570	0.561	27.6	2.59	6.10
8	37.5	19.1	3.500	0.669	0.614	0.604	25.8	2.85	7.59
9	35.5	17.1	4.000	0.685	0.700	0.670	23.9	2.85	9.34

In der letzten Spalte der gleichen Tafel sind die K-Werte für den Fall der Triose-Bildung berechnet unter der Voraussetzung, daß als reduzierendes Oligosaccharid nur Triose gebildet wird. Die Inkonstanz der K-Werte über den ganzen Konzentrationsbereich zeigt, daß Triose und höhere Oligosaccharide, wenn überhaupt, nur in sehr untergeordneter Menge vorhanden sein können. Tatsächlich sind Triose und höhere Oligosaccharide unter den Reaktionsprodukten bisher auch noch nicht gefunden worden.

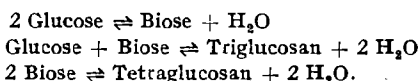
Anhydrid-Bildung: Da die oben angegebene Konzentrations-Bestimmung der nichtreduzierenden Anhydride durch die Feststellung des reduzierenden Anteils der Reaktionsprodukte als Biose genügend gesichert ist, so kann der noch unbekannte Polymerisationsgrad der Anhydride durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Anhydrid-Bildung ermittelt werden, indem rechnerisch nach dem Polymerisationsgrad gesucht wird,

Tafel 5. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleich-

Nr.	Reduk-tions-wert (%)	Glucose (%)	Anfangs-konzentr. Glucose (Mol/l)	Gleichgewichts-Konzentrationen			$\frac{[A']}{[C'] \cdot [H_2O]} = k \cdot 10^1$ $C_6H_{10}O_5$	$\frac{2[A']^2}{[C'] \cdot [H_2O]^2} = k \cdot 10^3$ $(C_6H_{10}O_5)_2$
				Glucose (Mol/l) [A']	Anhydrid (Grund- mol/l) [C']	Wasser (Mol/l) [H ₂ O]		
1	89.0	80.6	0.200	0.161	0.0072	39.3	7.69	4.69
2	78.5	63.2	0.500	0.316	0.0390	37.6	2.16	3.64
3	67.5	47.5	1.000	0.475	0.145	35.6	0.923	2.47
4	59.2	37.0	1.500	0.555	0.312	33.7	0.524	1.75
5	52.0	29.8	2.000	0.596	0.562	31.4	0.337	1.28
6	46.0	24.6	2.500	0.615	0.868	29.6	0.240	0.99
7	41.3	21.3	3.000	0.639	1.22	27.6	0.190	0.87
8	37.5	19.1	3.500	0.669	1.60	25.8	0.162	0.84
9	35.5	17.1	4.000	0.685	1.92	23.9	0.149	0.96

für den sich eine hinreichende Konstanz der K-Werte ergibt. Die für die Polymerisationsgrade 1 bis 5 und 10 erhaltenen K-Werte sind in Tafel 5 mitgeteilt. Eine im Vergleich zu den anderen Fällen hinreichende Konstanz ergibt sich für die Bildung von Triglucosan und in geringem Maße für die Bildung von Tetraglucosan. Da die Bildung von Triglucosan, wie eingangs erwähnt, bereits von A. Pictet und A. Georg auf präparativem Wege festgestellt wurde, so kann die mit diesen Autoren erzielte Übereinstimmung auch als eine Bestätigung für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes gewertet werden.

In diesem Zusammenhang ist noch der Sonderfall der Trehalose-Bildung zu betrachten, da die Trehalose ein nichtreduzierendes Oligosaccharid darstellt, bei dessen Bildung die Reaktion zwischen den glucosidischen Hydroxylgruppen unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser je 2 Mol. Glucose vor sich geht, während bei der Anhydrid-Bildung 1 Mol. Wasser je 1 Mol. Glucose abgespalten wird. Infolge der Inkonzanz der in der letzten Spalte von Tafel 5 mitgeteilten K-Werte kann auch die Bildung von Trehalose als unwahrscheinlich angesehen werden. Das Gleichgewicht der Reversion beschränkt sich demnach auf folgende Teilgleichgewichte



d) Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts und die Reaktionswärme: Von besonderem Interesse in bezug auf den Vorgang der Reversion ist die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes. Nach den in Tafel 6 zusammengestellten Ergebnissen kann nur eine geringe Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur beobachtet werden. Zerlegt man die bei der Beobachtungstemperatur gefundenen Reduktionswerte analog dem für 20° explizit ausgeführten Fall, so läßt sich mit den daraus errechneten Gleichgewichtskonstanten eine Abschätzung der Reaktionswärme vornehmen. Es ergeben sich etwa + 2 kcal/Mol. Wenn dieser Betrag als verhältnismäßig niedrig erscheint, so sei darauf hingewiesen, daß die bei der Bildung einer glucosidischen Bindung vor sich gehenden Teilvorgänge — Ab-

gewicht der Reversion (40.8 Gew.-% HCl, t = 20°), Anhydrid-Bildung.

$\frac{3[A']^3}{[C'] \cdot [H_2O]^3} = k \cdot 10^5$ (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃	$\frac{4[A']^4}{[C'] \cdot [H_2O]^4} = k \cdot 10^7$ (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₄	$\frac{5[A']^5}{[C'] \cdot [H_2O]^5} = k \cdot 10^8$ (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₅	$\frac{10[A']^{10}}{[C'] \cdot [H_2O]^{10}} = k \cdot 10^{16}$ (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₁₀	$\frac{2[A']^2}{[C'] \cdot [H_2O]} = k \cdot 10$ C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
4.91	0.160	0.071	0.000019	1.83
4.60	0.517	0.541	0.018	1.37
4.94	0.859	1.46	0.123	0.878
4.29	0.940	1.93	0.470	0.786
3.68	0.915	2.18	1.08	0.404
3.10	0.870	2.24	1.37	0.294
3.05	0.945	2.72	3.64	0.242
3.26	1.13	3.71	8.55	0.216
3.69	1.41	5.06	19.5	0.204

trennung einer Hydroxylgruppe vom C-Atom, Abtrennung eines H-Atomes aus einer Hydroxylgruppe, Bildung der glucosidischen Bindung und Bildung von Wasser aus H und OH — sich energetisch weitgehend kompensieren.

Tafel 6. Temperaturabhängigkeit des Reversionsgleichgewichtes.
Anfangskonzentration 2.60 Mol Glucose/l.

Temperatur (C°)	Reduktionswert
0	40.0
20	45.0
60	51.1

e) Präparative Folgerungen: Die Klarstellung der physikalisch-chemischen Verhältnisse bei Reversion der Glucose ist für die präparative Gewinnung des Reversionsproduktes wichtig. Bisher sind für die Gewinnung des Reversionsproduktes sehr verschiedene Reaktionsbedingungen eingehalten worden (s. Tafel 6). Aus dem Vergleich der Ergebnisse in Tafel 7 mit denen in Tafel 8 geht hervor, daß keine der von den Autoren gegebenen Vorschriften (Reaktionsdauer) dem Gleichgewicht der Reversion entspricht, wodurch sich die Widersprüche in den Ausbeuteangaben erklären. Um die Darstellung des Reversionsproduktes reproduzierbar zu gestalten, empfiehlt es sich, die Einstellung des Gleichgewichtes abzuwarten. Da nach den Ergebnissen in Tafel 8 die Zusammensetzung des Reversionsproduktes auch stark von der Anfangskonzentration an Glucose abhängt, ist die Wahl der Anfangskonzentration für die Zusammensetzung des Reversionsproduktes wichtig. Will man ein an Biose reiches Reversionsprodukt gewinnen, so wird man entsprechend Tafel 8 oder Abbild. 3 eine möglichst niedrige Glucose-Anfangskonzentration, z. B. etwa 10 Gew.-% wählen, bei der das Reversionsprodukt etwa aus 80% Biose besteht. Soll das gesamte Reversionsprodukt in möglichst großer Ausbeute erhalten werden, so empfiehlt es sich, von einer möglichst hohen Anfangskonzentration, etwa 50–60 Gew.-% Glucose, auszugehen. Man erhält dann ein vorwiegend aus Anhydrid bestehendes Produkt.

Tafel 7. Die Reaktionsbedingungen früherer Autoren bei der Darstellung des Reversionsproduktes.

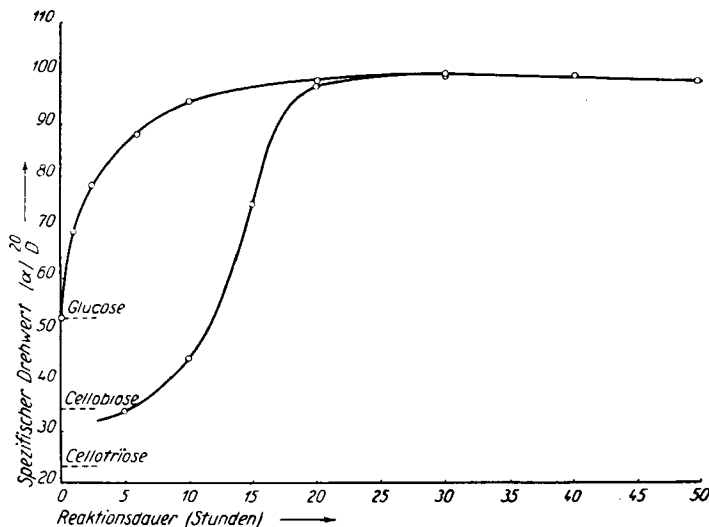
Autoren	Reaktionsbedingungen				Nicht-umgesetzte Glucose (%)
	Glucose-Anfangskonzentration Gew.-%	Salzsäure-Konzentration Gew.-%	Temperatur	Reaktionsdauer (Std.)	
E. Fischer	20	38	10–15	15	?
O.v. Friedrichs	25	43.5	10	24	67.7
Georg-Pictet .	20	41.2	5	72	53
			(Tissschrank)		

Tafel 8. Zusammensetzung des Reversionsproduktes in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration.
(40.8 Gew.-% HCl, 20°).

Nr.	Glucose-Anfangs-Konzentration im Versuch		Gew.-% im Reversionspräparat			Reduktionswert der glucose-freien Präparate
	(Mol/l)	(Gew.-%)	Glucose	Biose	Anhydrid	
1	0.200	3.70	82.1	15.4	2.6	45.1
2	0.500	9.00	64.8	28.1	7.2	41.6
3	1.000	14.35	49.2	37.3	13.4	38.8
4	1.500	23.00	39.0	41.4	19.6	35.8
5	2.000	28.00	31.4	42.2	26.5	32.4
6	2.500	36.05	26.2	41.1	32.9	29.2
7	3.000	40.80	22.7	38.5	38.8	26.2
8	3.500	48.40	20.5	35.6	43.8	23.6
9	4.000	52.75	18.4	35.8	45.9	23.0

3) Der Celluloseabbau im Vergleich mit der Reversion.

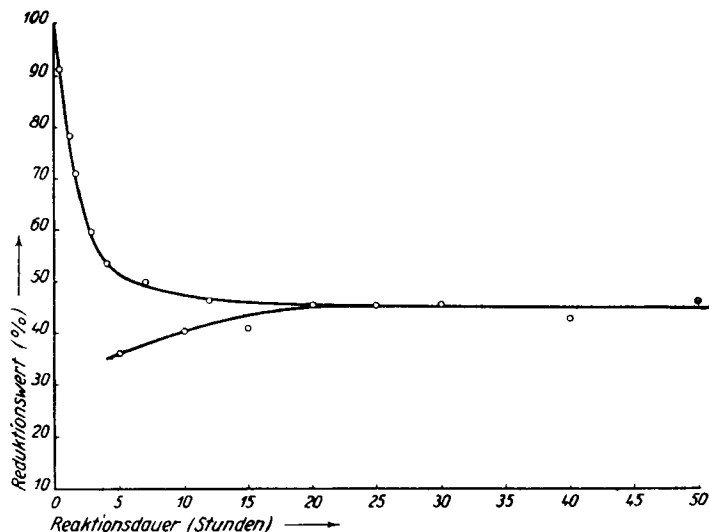
Zum Vergleich von Cellulose-Abbau und Glucose-Reversion durch konzentrierte Salzsäure wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen Drehwert und Reduktionswert in Abhängigkeit von der Zeit miteinander verglichen. Aus Abbild. 4 (s. auch Tafel 9) geht hervor, daß das Reaktionsprodukt des Cellulose-



Abbild. 4. Zeitlicher Verlauf des spezifischen Drehwertes bei Glucose-Reversion und Cellulose-Abbau in 40.8-proz. Salzsäure. Reaktionstemperatur 20°.

Abbaues mit dem der Reversion von Glucose sowohl im Drehwert als auch im Reduktionswert und im Gehalt an Glucose völlig identisch ist. Man kann daraus ohne weiteres folgern, daß der Cellulose-Abbau unter diesen Reaktionsbedingungen sich zunächst bis zur Glucose vollzieht, die dann der Reversion unter-

liegt. Während sich bei der Reversion der Glucose der Drehwert von Beginn der Reaktion an auf den Gleichgewichtswert einstellt, wird bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Cellulose der Drehwert zunächst durch die höheren Abbauprodukte der Cellulose (Cellobiose usw.) beeinflusst und strebt



Abbild. 5. Zeitlicher Verlauf des Reduktionswertes bei Glucose-Reversion und Cellulose-Abbau in 40.8-proz. Salzsäure. Reaktionstemperatur 20°.

erst bei weiterem Fortschritt der Reaktion dem Reversionsgleichgewicht der Glucose zu, das nach 25 Std. genau erreicht wird. Die zeitliche Verfolgung des Reduktionswertes führt entsprechend Abbild. 5 und Tafel 9 zu demselben Ergebnis.

Tafel 9. Zeitliche Änderung von Glucose-Gehalt, Reduktionswert und Drehwert des gelösten Anteiles bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Cellulose (20°).

Nr.	Einwirkungs- dauer (Stdn.)	Gelöster Anteil (%)	Glucose (%)	Reduktions- wert %	$[\alpha]_D^{20}$
1	5	42	6.5	36.2	34.0
2	10	66		40.1	44.5
3	15	85		40.9	74.1
4	20	100		45.4	97.1
5	30	100		46.4	99.6
6	41	100	24.5	42.9	98.3
7	51	100		46.8	100.5
8	100	100		44.1	100.1

Diese Feststellungen sind hinsichtlich der Beständigkeit glucosidischer Bindungen gegenüber konzentrierter Salzsäure von Bedeutung. Es ergibt sich daraus, daß die in der Cellulose vorhandene 1—4-Bindung in konzentrier-

ter Salzsäure nur gelöst wird und nicht geknüpft werden kann. Diese Folgerung wird durch die bekannte Tatsache bestätigt, daß bei der Hydrolyse von Methylcellulose keine Reversion nachweisbar ist. Nach den präparativen Ergebnissen der früheren Autoren geht die der Reversion zugrunde liegende Wasserabspaltung wahrscheinlich bevorzugt am primären Hydroxyl vor sich (Bildung von etwa 20% an 6- $[\alpha$ -D-Glucosido]- und 6- $[\beta$ -D-Glucosido]-D-glucose), so daß der Vorgang der Reversion in eine bemerkenswerte Parallele zur Glucosidifizierung von Monosen mit primären Alkoholen durch Salzsäure rückt. Man kann in diesem Sinne den Vorgang der Reversion als intermolekulare Glucosidifizierung der Glucose am 6-ständigen Hydroxyl betrachten.

Im Vergleich mit den Versuchsergebnissen von Hess und Ulmann in den Mitteilungen I und II sei darauf hingewiesen, daß die in der vorliegenden Abhandlung gewonnenen Ergebnisse im Gebiet vergleichbarer Kohlenhydratkonzentrationen sich entsprechen.

Beschreibung der Versuche.

a) Versuche mit Glucose: Für die Versuche wurden bestimmte Mengen Glucose (Glucose reinst, E. Merck) und 40.8-proz. analytische reine Salzsäure in Gefäße mit Schliffstopfen eingewogen (Kontrollbestimmungen der Salzsäure in der Zuckerlösung).

Der Fortschritt der Reaktion (Thermostat 20°) wurde durch Probeentnahme in verschiedenen Zeitabständen festgestellt, wobei die mit einer Pipette entnommenen Proben durch Einbringen in eine gewogene Menge Wasser rasch auf 2 Gew.-% Salzsäure verdünnt und nach Bestimmung der Gewichtszunahme durch die eingebrachte Probe mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurden. Durch diese Arbeitsweise kann die Reaktion in jedem beliebigen Stadium festgehalten werden, da nach dem Verdünnen der Salzsäure keine Zustandsänderungen mehr beobachtet werden. Von diesen Lösungen wurden Drehwert, Reduktionswert und Glucosewert bestimmt.

Die Drehwerts-Bestimmungen wurden unmittelbar an den schwach salzsaurigen Lösungen durchgeführt ($\lambda = 596$, $t = 20^\circ$, $c = 1$).

Tafel 10. Reduktionswert im Reversions-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration. (40.8 Gew.-% HCl, $t = 20^\circ$).

Nr.	Anfangskonz. Glucose (Mol/l)	Substanz Einwaage (mg)	Verbrauch n_{10} -Jod (ccm)	Reduktionswert %
1	0.175	12.2	0.61	90.0
2	0.375	11.6	1.06	82.5
3	0.525	34.5	3.00	78.3
4	0.675	14.1	1.16	74.0
5	1.025	21.0	1.59	68.2
6	1.280	26.7	1.85	63.2
7	1.600	32.8	2.12	58.2
8	2.030	32.2	1.86	52.1
9	2.600	53.0	2.61	44.3
10	3.170	32.4	1.46	40.6
11	3.625	48.6	2.01	37.3
12	3.925	52.0	2.06	35.6
13	4.200	60.8	2.38	35.2

Der Reduktionswert wurde nach dem Verfahren von Willstätter-Schudel mit Hypojodid ermittelt, wobei vor dem Zusetzen der n_{10} -Jodlösung sehr vorsichtig unter dauerndem Schütteln mit n_{10} -NaOH neutralisiert wurde. Bei den angewandten Mengen, die aus Tafel 10 ersichtlich sind, beträgt die Genauigkeit etwa 1%. Für reine Glucose ergab sich: 24.0 mg Glucose, 2.67 ccm n_{10} -Jod, Reduktionswert = 100.2%.

Zur Bestimmung der Glucose durch Vergärung wurden die Proben nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natriumbicarbonat genau neutralisiert (Lackmus, eher schwach saure Reaktion). In diesen Lösungen wurde die Glucose mit dem van Iterson-Kluyverschen Gärapparat bestimmt (frische, kräftig wirkende Preßhefe, Gärdauer 24 Stdn. bei 33–34°). Da der von Kluyver angegebene Korrektionsfaktor¹¹⁾ für das in der Gärflüssigkeit gelöst gebliebene Kohlendioxyd mit den Löslichkeitsangaben für Kohlendioxyd in Wasser nicht übereinstimmt und für die Löslichkeit in NaCl-Lösungen keine Werte bekannt sind, wurde das in der Gärflüssigkeit gelöste Kohlendioxyd durch Löslichkeits-Bestimmungen ermittelt. Die Ergebnisse (Tafel 11) sind mit den aus der Literatur bekannten Werten für vergleichbare

Tafel 11. Absorptionskoeffizient*) von CO₂ in wäßrigen NaCl-Lösungen bei 20°, red. auf 0° und 760 mm.

NaCl (Mol/l)	Absorptions- Koeffizient CO ₂	NaCl (Mol/l)	Absorptions- Koeffizient CO ₂
0	0.880	0.682	0.621
0.032	0.788	0.995	0.563
0.065	0.742	1.293	0.545
0.172	0.712	1.638	0.490
0.345	0.666	2.045	0.434

*) ccm CO₂/ccm Lösung bei 760 mm Gesamtdruck.

Elektrolyte in guter Übereinstimmung. Die Wirksamkeit der Hefe bei den verhältnismäßig hohen NaCl-Konzentrationen wurde durch Testversuche mit Glucose erwiesen (s. Tafel 12). Die Ergebnisse der Glucose-Bestimmungen

Tafel 12. Vergärung von Glucose in Gegenwart von NaCl.

Glucose eingewogen (mg)	NaCl-Zusatz (Mol/l)	CO ₂ (ccm)	Glucose gefunden (mg)
4.30	0.96	1.08	4.32
7.60	0.62	1.88	7.52
5.75	0.90	1.40	5.60
8.30	2.12	2.08	8.32
7.15	2.12	1.75	7.00
8.30	0.70	2.06	8.24
7.15	0.70	1.80	7.20

an den Gleichgewichts-Lösungen sind in Tafel 13 mitgeteilt, wonach die Genauigkeit der Bestimmungen etwa 2% beträgt.

¹¹⁾ Angegeben bei W. v. d. Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide u. Aldehydsäuren, Berlin 1920, S. 112.

Tafel 13. Glucose-Gehalt im Reversions-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Glucose-Anfangskonzentration (40.8 Gew.-% HCl, $t = 20^\circ$).

Nr.	Anfangs-Konzentration Glucose (Mol/l)	1. Versuch			2. Versuch			Mittelwert Glucose %
		Substanz Ein- waage (mg)	CO ₂ 760 mm 0° C (ccm)	Glucose (%)	Substanz Ein- waage (mg)	CO ₂ 760 mm 0° C (ccm)	Glucose (%)	
1	0.175	3.24	0.68	82.9	2.80	0.59	84.5	83.7
2	0.375	5.26	0.91	68.8	4.55	0.79	69.7	69.3
3	0.525	5.91	0.95	64.2	5.91	0.94	63.7	64.0
4	0.675	5.34	0.73	54.5	5.34	0.76	57.1	55.9
5	1.025	10.3	1.23	48.0	8.85	1.07	48.4	48.2
6	1.280	12.1	1.26	41.8	10.4	1.11	42.5	42.1
7	1.600	13.1	1.16	35.7	12.6	1.09	34.5	35.1
8	2.030	19.5	1.39	28.6	16.8	1.29	30.6	29.6
9	2.600	24.1	1.39	22.9	20.8	1.23	23.6	23.3
10	3.170	24.4	1.31	21.5	23.6	1.24	20.5	21.0
11	3.625	26.4	1.19	18.1	25.4	1.15	18.2	18.2
12	3.925	32.8	1.40	17.0	28.4	1.21	17.0	17.0
13	4.200	Präparativer Versuch, aus Gew.-Verlust nach d. Vergären bestimmt.						17.5

In Tafel 14 sind die für die Umrechnung der Konzentrationen von Gew.-% auf Mol/l erforderlichen Dichten angegeben.

Tafel 14. Dichte von Glucose-Lösungen in 40.8-proz. Salzsäure bei 20°.

Gew.-% Glucose	Mol/l Glucose	Dichte d_{20}^0	Gew.-% Glucose	Mol/l Glucose	Dichte d_{20}^0
2.99	0.201	1.212	26.15	1.87	1.284
11.95	0.826	1.242	36.35	2.66	1.313
14.39	0.995	1.247	49.10	3.70	1.353
21.80	1.53	1.261	55.30	4.23	1.372
22.45	1.59	1.272	57.60	4.40	1.377

b) Versuche mit Cellulose: 10 g Baumwolle (Linters mit 3.5% Feuchtigkeit) wurden mit 12.5 ccm 30-proz. Salzsäure gleichmäßig durchfeuchtet und 1 Stde. der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffs unter 0.65 atü bei 0° ausgesetzt. Mehrere Ansätze wurden über verschiedene Zeiträume bei 20° verschlossen stehen gelassen. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionsdauer wurde ein Teil der Salzsäure durch Wasserstrahlvakuum entfernt, die übrige Säure nach dem Zugeben von Wasser genau mit Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert und die Lösungen zur Bestimmung der ungelösten Cellulose durch einen konstant gewogenen Glasfiliertiegel filtriert. Die mit Tierkohle entfärbten Lösungen wurden im Vak. eingedampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz über P₂O₅ getrocknet. Von diesen Präparaten wurden der Aschegehalt, der Drehwert, der Reduktionswert und der Glucose-Gehalt wie oben bestimmt (s. Tafel 9).

Hrn. Prof. Dr. K. Hess sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauerndes förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank. Besonderer Dank gilt auch der Chemischen Fabrik Löwenberg, Dr. Warth & Co., und besonders Hrn. Dr. Warth für die rege Anteilnahme an dem Fortschritt der Arbeit.