

lytisch alkylirt: Mit Diäthylketon wurde 4-[(α -Äthyl-propyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 61° erhalten.

0.003497 g Sbst.: 0.009048 g CO₂, 0.00271 g H₂O. — 0.003275 g Sbst.: 0.436 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₆H₂₃ON₃ (273.2). Ber. C 70.28, H 8.48, N 15.38. Gef. C 70.56, H 8.67, N 15.48.

Pikrat: Schmp. 171.5°.

0.00442 g Sbst.: 0.00853 g CO₂, 0.002096 g H₂O. — 0.00318 g Sbst.: 0.460 ccm N (21°, 762 mm).

C₂₃H₂₆O₈N₆ (502.25). Ber. C 52.56, H 5.22, N 16.73. Gef. C 52.63, H 5.19, N 16.84.

Mit Methylhexylketon wurde 4-[(α -Methyl-heptyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 37—38° erhalten. Die an der Luft nicht haltbare Base wurde in das Pikrat vom Schmp. 167° umgewandelt.

0.0172 g Sbst.: 0.0355 g CO₂, 0.0093 g H₂O. — 0.0025 g Sbst.: 0.345 ccm N (20°, 744 mm).

C₂₅H₃₂O₈N₆ (544.3). Ber. C 55.12, H 5.93, N 15.44. Gef. C 55.01, H 6.05, N 15.74.

Mit Acetophenon wurde erhalten 4-[(α -Methyl-benzyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 95.2—95.6°.

0.004167 g Sbst.: 0.01135 g CO₂, 0.002607 g H₂O. — 0.003810 g Sbst.: 0.453 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₉H₂₁ON₃ (307). Ber. C 74.22, H 6.89, N 13.68. Gef. C 74.29, H 7.00, N 13.71.

Pikrat: Schmp. 163.4—164.5°.

0.003472 g Sbst.: 0.007132 g CO₂, 0.001440 g H₂O. — 0.003957 g Sbst.: 0.556 ccm N (24°, 749 mm).

C₂₅H₂₄O₈N₆ (536.24). Ber. C 55.95, H 4.51, N 15.67. Gef. C 56.02, H 4.64, N 15.92.

Mit Cyclohexanon wurde erhalten 4-Cyclohexylamino-antipyrin vom Schmp. 159—159.5°.

0.1136 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.00806 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₇H₂₄ON₃ (286). Ber. C 71.55, H 8.16, N 14.74. Gef. C 71.37, H 8.18, N 14.86.

Pikrat: Zers.-Pkt. 183—184°.

0.1220 g Sbst.: 0.2391 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₂₃H₂₆O₈N₆ (514). Ber. C 53.66, H 5.10, N 16.34. Gef. C 53.43, H 5.27, N 16.47.

233. Nils Gralén, Stig Berg und The Svedberg: Über die Polysaccharide der Eriophorum-Wolle.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität, Upsala.]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

1) Einleitung.

Anlässlich einer Untersuchung von Hemicellulosen und anderen Begleitstoffen der Cellulose haben wir die Samenhaare von verschiedenen Wollgras-Arten (*Eriophorum*) analysiert und deren Celluloseanteil mit Ultrazentrifugen-Methoden untersucht.

Die Samenhaare des Wollgrases sind früher nur selten Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Ein altes Patent des Schweden

Fegraeus¹⁾ betrifft die Verwendung als Faserwolle. E. Votoček und J. Zvoniček²⁾ haben die Fiber des *Eriophorum angustifolium* analysiert. Sie fanden Polysaccharide mit den Bausteinen Xylose, Galaktose und Glucose. Die letztgenannte bildet die echte Cellulose der Fiber.

2) Material und Analyse.

Die von uns untersuchten Arten waren *Eriophorum angustifolium* Honck., *vaginatum* L., *brachyantherum* Trautv., *russeolum* Fr. und *Scheuchzeri* Hoppe. Die beiden erstgenannten wurden in der Provinz Bohuslän an der Westküste Schwedens gesammelt, die drei übrigen in den Gebirgen Lapplands. Die Samenhaare wurden vollständig von Samen befreit und dann in einem Soxhlet-Apparat mit Alkohol-Benzol (50:50) extrahiert. Der fett- und harzfreie Rückstand wurde folgenden Proben unterworfen.

Wiesners Reagens auf Lignin gab für keine der Arten eine Färbung der Faser. Der Stoff ist also ligninfrei.

Pentosan wurde durch Destillation mit HBr und Fällung des Furfurols mit Barbitursäure nach G. Jayme und P. Sarten³⁾ bestimmt. Es ergab sich bei allen untersuchten Arten, daß eine über 2 Stdn. hinausgehende Destillation kein weiteres Furfurol lieferte. Nach den genannten Verfassern deutet dies darauf hin, daß die vorhandenen Pentosane nur aus Xylose* aufgebaut sind und keine anderen Pentosen (Arabinose usw.) vorkommen.

Durch qualitative Prüfung nach L. Rosenthaler⁴⁾ konnte keine Methylpentose gefunden werden.

Die Anwesenheit von Methoxyl-Gruppen in kleinen Mengen wurde quantitativ nach F. Vieböck und A. Schwappach⁵⁾ nachgewiesen. Uronsäure, die in etwas größeren Mengen vorkommt, wurde nach A. Dickson, H. Otterson und K. P. Link⁶⁾ bestimmt. Doch verwendete man Natronasbest anstatt des Barytwassers als CO₂-Absorbens.

Die Tafel 1 gibt eine Zusammenstellung der chemischen Analysen der verschiedenen *Eriophorum*-Arten. Die Werte der Pentosan-Bestimmungen sind um das aus der Uronsäure entstandene Furfurol korrigiert.

Tafel 1.

	Alkohol-Benzol-Extrakt %	Prozent der extrahierten Substanz		
		Uronsäure	Methoxyl	Pentosan
<i>E. angustifolium</i>	6.6	4.6	0.70	27.6
<i>E. vaginatum</i>	9.0	3.0	0.76	31.8
<i>E. brachyantherum</i> ...	6.4	3.0	1.19	28.8
<i>E. russeolum</i>	5.3	5.4	0.63	27.7
<i>E. Scheuchzeri</i>	5.0	4.9	0.89	26.4

Aus der Tafel sieht man, daß alle die untersuchten Arten ziemlich gleich sind. Der Alkohol-Benzol-Extrakt ist ziemlich groß, besonders für *E. vagi-*

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 302261 [1916] (C. 1918 I, 321).

²⁾ Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 5, 448 [1933].

³⁾ Biochem. Ztschr. 308, 109 [1941].

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 48, 167 [1909].

⁵⁾ B. 63, 2818 [1930].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 775 [1930].

natum. Doch ist die Analyse von *E. vaginatum* etwas unsicher, da wir davon nur eine sehr kleine Menge hatten (0.8 g). Die Uronsäure- und besonders die Methoxyl-Gehalte sind klein. Es gibt also nur kleine Mengen pektinartige Stoffe in den Wollgras-Fasern. In dieser Hinsicht ist Wollgras der Baumwolle ähnlich. Die Pentosangehalte sind etwas kleiner als die von Votoček und Zvoniček²⁾ für *E. angustifolium* angegebenen (36.5%). Diese Autoren haben mit Salzsäure destilliert, sie geben aber die Methode für ihre Furfurolbestimmung nicht an, und haben offenbar nicht für Furfurol aus Uronsäure korrigiert. Die von uns verwendete Methode ist sicher genauer (vergl. G. Jayme und P. Sarten⁷⁾).

Die Fasern von *Eriophorum angustifolium* wurden einer eingehenden Analyse unterworfen. Die Seliwanoffsche Reaktion (nach I. H. Roe⁸⁾ ausgeführt) war negativ, es kommt also keine Fructose vor. Mannose konnte im Schwefelsäurehydrolysat (72% H_2SO_4 , dann Verdünnung und Kochung) durch Phenylhydrazin nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde die Anwesenheit von Galaktose durch ihr Methyphenylhydrazon (Schmp. 191°) festgestellt. Aus der Mutterlauge konnte Glucose-phenylosazon (Schmp. 210°) abgeschieden werden.

Ein in Phosphorsäure-Salpetersäure hergestelltes Nitrat der Faser war in Aceton nur sehr wenig löslich. Es ist von früher bekannt, daß die Nitrierung von Holz Hemicellulosenitraten gibt, die nicht nur selbst unlöslich sind, sondern auch die Auflösung des Nitrats der begleitenden Cellulose verhindern (H. Friese und H. Fürst⁹⁾).

Es gelang nicht, die Faser in Kupferoxydammoniak (Kuoxam) aufzulösen, offenbar verhindern die Hemicellulosen diese Auflösung. Um jene zu entfernen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Der erste war die aus der Kunstseidenindustrie bekannte Methode des Herauslösen der Hemicellulosen durch 18-proz. Natronlauge. Der Rückstand nach dieser Behandlung wurde mit Wasser bis zur Neutralität, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Diese Behandlungen nahmen zusammen 3 Tage in Anspruch. Der Rückstand betrug 29% des Ausgangsmaterials. Er war zum größten Teil in Kuoxam löslich. Die zweite Methode war das Herauslösen der Hemicellulosen mittels saurer Hydrolyse. Dafür wurde die Faser mit 3-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. gekocht und danach wie oben gewaschen. Der Rückstand betrug 39% der fettfreien Faser und war in Kuoxam weniger als der mit Natronlauge behandelte Stoff löslich. 2-stdg. Kochen mit 6-proz. Ameisensäure ließ 64% des Ausgangsmaterials übrig, das sich zu 60–65% in Kuoxam löste.

Das verwendete Kuoxam enthielt 13 g Cu und 200 g NH_3 pro Liter und wurde nach dem von A. Lottermoser und F. Wultsch¹⁰⁾ angegebenen Verfahren hergestellt.

3) Molekulargewichtsbestimmungen.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurden die Kuoxamlösungen der von Hemicellulosen befreiten Cellulose verwendet. Betreffend die Ausführung der Ultrazentrifugen-Methode wird auf die Monographie von T. Sved-

⁷⁾ Biochem. Ztschr. **310**, 1 [1941].

⁸⁾ Journ. biol. Chem. **107**, 15 [1934].

⁹⁾ B. **70**, 1463 [1937].

¹⁰⁾ Kolloid-Ztschr. **83**, 180 [1938].

berg und K. O. Pedersen¹¹⁾ hingewiesen. Bei den vorliegenden Bestimmungen verwendeten wir die Kombination von Sedimentations- und Diffusionsmessungen. Das Molekulargewicht ist dann durch die Formel

$$M = \frac{RTs}{D(1 - V\rho)}$$

gegeben. R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Die Sedimentationskonstante s wurde in der Ultrazentrifuge bei einer Umdrehungszahl von 60000 pro Min. (Schwerefeld etwa 250000mal Erdschwere) bestimmt. Die Diffusionskonstante D wurde in einem statischen Versuch im Thermostaat gemessen. V ist das spezif. Volumen der Cellulose und ρ die Dichte der Lösung.

Es ist seit langem bekannt, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit langgestreckter Teilchen bei Verdünnung der Lösung größer wird. Dieser Effekt macht es notwendig, mehrere Versuche bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen und dann zur Konzentration 0 zu extrapolieren. Es hat sich als geeignet erwiesen, für die Extrapolierung s als Funktion von $s.c$ in einem Diagramm aufzutragen. Man bekommt dann eine weniger gekrümmte Linie als die der Funktion $s(c)$. Die Funktion $s(s.c)$ nähert sich bei kleinen Konzentrationen einer Geraden.

Auch der Diffusionskoeffizient ist von der Konzentration abhängig. Dies zeigt sich in den Versuchen durch eine Asymmetrie der Diffusionskurve, die sonst eine ganz symmetrische Gaußsche Verteilungskurve darstellen sollte. Die Gleichung L. Boltzmanns¹²⁾ gibt die Diffusionskoeffizienten für jeden Punkt der Kurve, also für jede Konzentration zwischen 0 und der ursprünglichen Maximalkonzentration. Die Erfahrung hat gezeigt, daß man für die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten nach Boltzmann approximativ die Gleichung

$$D = D_0 + kc$$

wo k eine positive Konstante ist, verwenden kann. Aus der Asymmetrie der Kurve kann man k und so D_0 berechnen, wenn man D als Mittelwert über die ganze Kurve kennt (N. Gralén¹³⁾¹⁴⁾).

Das spezif. Volumen der Cellulose wurde an einer Holzcellulose gemessen¹⁵⁾. Bei unendlicher Verdünnung wurde $V = 0.570$ gefunden. Für den Cellulose-Kupfer-Ammoniak-Komplex ist das spezifische Volumen sicher etwas kleiner. Durch Berechnung der Atomvolumina¹⁴⁾ haben wir gefunden, daß das spezif. Volumen des Komplexes zu $V = 0.515$ angenommen werden kann. Da die Dichte des Lösungsmittels $\rho = 0.943$ ist, so wird der Faktor $1 - V\rho = 0.515$.

Da die Celluloselösungen in Kuoxam sauerstoffempfindlich sind, mußten alle Behandlungen der Lösungen in Stickstoff vor sich gehen. Dafür wurden spezielle Anordnungen verwendet¹⁶⁾.

¹¹⁾ Die Ultrazentrifuge, Dresden und Leipzig 1940.

¹²⁾ Ann. Physik **53**, 959 [1894].

¹³⁾ Kolloid-Ztschr. **95**, 188 [1941].

¹⁴⁾ Die ausführliche Darlegung dieser Berechnungen wird von N. Gralén an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹⁵⁾ Wir verdanken Hrn. Prof. C. Drucker diese Messungen.

¹⁶⁾ Sie werden von N. Gralén in einer späteren Veröffentlichung beschrieben.

Die Sedimentationsmessungen des mit Natronlauge behandelten Faserstoffs gaben folgende Werte bei verschiedenen Konzentrationen

c %	0.69	0.34	0.13
s ¹⁷⁾	2.04	2.71	3.98

Die Extrapolierung gibt $s_0 = 5.7$ bei unendlicher Verdünnung. Der Mittelwert einer Diffusionsmessung bei 0.13% war $D = 0.46^{18)}$. Aus der Asymmetrie der Kurve berechnet man für D bei unendlicher Verdünnung $D_0 = 0.24$. Aus diesen Werten wird das Mol.-Gew. des Cellulose-Kupfer-Komplexes 1120000, was für die Cellulose eine Mol.-Gew. von 710.000 bedeutet. Untersuchungen¹⁹⁾ von Holzcellulose (Edelcellulose nach dem Sulfitverfahren) in Kuoxam haben etwa dasselbe Mol.-Gew. gegeben. Die relative Viscosität einer 0.0159-proz. Lösung der NaOH-behandelten Eriophorum-Faser war 1.050.

Das mit Schwefelsäure gekochte Material hatte folgende Sedimentationskonstanten:

c	0.40	0.10	0.07
s	1.54	3.24	3.64

Die Extrapolierung ergibt $s_0 = 5.1$. Die Diffusionskonstante (Mittel) war viel höher als die des NaOH-behandelten Materials, nämlich 1.37 für eine 0.10-proz. Lösung und 1.19 bei $c = 0$. Das Mol.-Gew. der Cellulose wird also erheblich kleiner, 125000. Die Schwefelsäure hat eine weitgehende Spaltung der Cellulose bewirkt. Die relative Viscosität einer 0.0144-proz. Lösung war 1.038.

Für die mit 6-proz. Ameisensäure gekochte Substanz erhielt man folgende Sedimentationskonstanten:

c	0.66	0.27	0.10
s	2.03	3.14	4.43

Der extrapolierte Wert ist 5.6. Die Diffusionskonstante betrug 0.60 für eine Lösung mit $c = 0.05\%$, und bei unendlicher Verdünnung wurde $D_0 = 0.56$ gefunden. Als Mol.-Gew. der Cellulose erhält man 300000. Eine Viscositätsmessung einer 0.0199-proz. Lösung ergab $\eta/\eta_0 = 1.067$.

Die Sedimentations- und Diffusionsmessungen haben in allen Fällen gezeigt, daß die untersuchten Cellulosen polydispers sind.

4) Röntgendiagramme.

Eine Röntgenuntersuchung der Faser von *E. angustifolium* ergab ein charakteristisches Faserdiagramm (s. Abbild.)²⁰⁾. Die Ausmessung der Äquatorinterferenzen wurde auf mehreren Diagrammen ausgeführt, und als Mittelwert der entsprechenden Gitterabstände wurden folgende Werte erhalten:

Intensität	stark	sehr stark	schwach	sehr schwach	schwach
d	5.50 Å	4.09 Å	3.70 Å	3.07 Å	2.57 Å

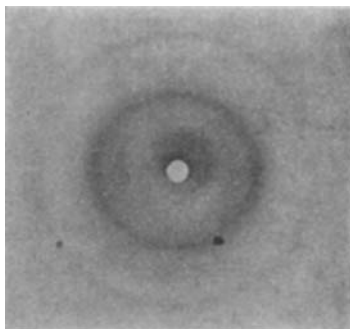
¹⁷⁾ Die Sedimentationskonstanten werden in der Einheit 10^{-13} cm/sek.dyn. gegeben.

¹⁸⁾ Die Diffusionskonstanten werden in der Einheit 10^{-7} cm²/sek. gegeben.

¹⁹⁾ N. Gralén, erscheint demnächst.

²⁰⁾ Wir verdanken Hrn. P. H. Lindgren die Ausführung der Röntgen-Aufnahmen.

Die beobachteten Werte entsprechen nicht genau den Interferenzen der nativen Cellulose. Eine Verschiebung scheint vorhanden zu sein.



Abbild.

Röntgendiagramm von Samenhaaren aus *Eriophorum angustifolium*.
Durchstrahlung senkrecht zur Faserachse.

Die Moleküle sind in der Faser orientiert. Aus einer Photometrierung längs des stärksten Interferenzringes konnte man eine Halbwertsbreite (P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer²¹)) des Schwärzungsmaximums von 20° herauslesen.

5) Diskussion und Zusammenfassung.

Es ist offenbar, daß die Samenhaare des *Eriophorum*s nur z. Tl. aus Cellulose bestehen. Man kann annehmen, daß eine 2-stdg. Kochung mit Ameisensäure die Cellulose nur sehr wenig angreift. Doch wurden dadurch 36% der Faser ausgelöst und vom Rest löste sich nur 60—65%, also etwa 40% des Ausgangsmaterials in Kuoxam. Nimmt man die entsprechenden Rechnungen an dem H₂SO₄-behandelten und dem NaOH-behandelten Material vor, so erhält man nur 20—25%, aber es ist anzunehmen, daß diese Behandlungen auch einen Teil der Cellulose gelöst haben.

Unsere Untersuchungen haben also gezeigt, daß die Fasern mindestens zu ungefähr 40% aus Cellulose bestehen. Etwa 30% ist Xylan. In kleinen Mengen kommen Uronsäure- und Methoxyl-Gruppen vor. Der Rest der Faser ist wahrscheinlich größtenteils aus Galaktose aufgebaut.

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß eine Behandlung mit Natronlauge bei Zimmertemperatur für die großen Moleküle schonender ist als eine Kochung mit Säuren. Es ist möglich, daß das niedrigere Mol.-Gew. des mit Ameisensäure behandelten Materials teilweise dadurch verursacht ist, daß die Natronlauge mehr als die Ameisensäure die niedrigmolekularen Anteile der Cellulose herauslöst. Die 3-proz. Schwefelsäure hat die Cellulose stark hydrolytisch gespalten.

Es ist von Interesse, die *Eriophorum*-Faser mit dem Holz zu vergleichen. Die Samenhaare enthalten Cellulose und Hemicellulose, aber nicht den dritten wesentlichen Bestandteil des Holzes, das Lignin. Doch ist die innere Struktur

²¹) Kolloid-Ztschr. 96, 30 [1941].

der Eriophorum-Faser in gewisser Hinsicht der des Holzes gleich. Es ist nicht möglich, die Cellulose mit Kuoxam aus dem unbehandelten Material herauszulösen. Eine Nitrierung gibt keine herauslösbare Nitrocellulose. Erst durch Behandlung mit alkalischen oder sauren Aufschlußmitteln kann die Cellulose freigelegt werden und dann vermutlich nicht in nativem Zustand. Die Unmöglichkeit, die Cellulose aus dem Holz durch Kuoxam oder nach Nitrierung durch Aceton herauszulösen, ist also nicht notwendigerweise durch das Lignin bedingt, sondern kann auch durch die Anwesenheit von Hemicellulosen erklärt werden.

Das Röntgendiagramm zeigt eine deutliche Orientierung der Moleküle in der Faser.

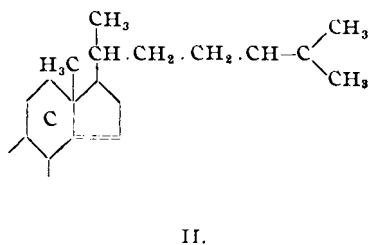
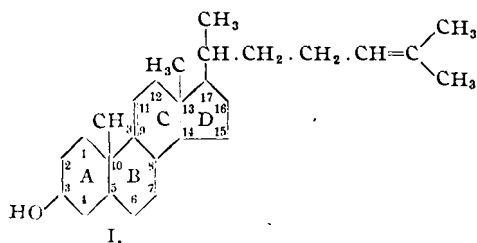
Diese Untersuchung wurde durch Mittel von der Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften und von der Wallenberg-Stiftung ermöglicht.

234. Heinrich Wieland und Willi Benend: Über Zymosterin*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November 1942.)

Im vergangenen Jahre wurde für Zymosterin, das nach dem Ergosterin bemerkenswerteste Sterin der Hefe, die Strukturformel I aufgestellt¹⁾.



Nach Hydrierung der in der Seitenkette liegenden Doppelbindung ließ sich die reaktionsträge Doppelbindung im Ring C durch Chlorwasserstoff gleichzeitig nach 14,15 und 5,6 verschieben. Als Produkt dieser zweiten Isomerisierung entstand Cholesterin.

Es war uns nun daran gelegen, diese Reaktion auf das Zymosterin selbst zu übertragen, um auf diese Weise zu einem Dehydro-cholesterin zu gelangen, das die zweite Doppelbindung ebenso wie Zymosterin in der Seitenkette ($\Delta^{24,25}$) enthielt. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Zymosterin, das als Benzoat eingesetzt wurde, beschränkt sich nicht auf die angestrebte katalytische Umlagerung; diese ist vielmehr begleitet von einer Anlagerung von HCl an die reaktionsfähige Doppelbindung. Man gewinnt ein Gemisch von Hydrochlorid-benzoaten, aus dem sich nur das hier weniger interessierende „ β -Benzoat“ in reinem Zustand isolieren ließ. Nach Abspaltung des angelagerten Chlorwasserstoffs bildete sich die Doppelbindung an der ursprüng-

*) XI. Mitteil. über die Nebensterine der Hefe; X. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. **274**, 215 [1942].

¹⁾ A. **548**, 19 [1941].