

Temperaturgrößen für den Ausdruck  $\frac{n+1}{n+0.4}$  eigentümlich sind, wird Gegenstand der weiteren Untersuchung sein.

Königsberg/Pr., den 13. September 1921, Chem. Universitätslaboratorium.

**322. Kurt Heß: Über einen neuen Abbau der Cellulose. Umwandlung der Cellulose in ein Biose-anhydrid. (V. Mitteilung über Cellulose.)**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 9. August 1921.)

Wenn wir von den biochemischen Methoden und der Wärmerzerlegung absehen, so wurden bisher zur Zertrümmerung der Cellulose in sie aufbauende Teilmoleküle folgende Methoden benutzt: Die Hydrolyse mit konzentrierten Mineralsäuren (bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder auch Salzsäure)<sup>1)</sup>, die Spaltung mit Essigsäure-anhydrid in ihren verschiedenen Modifikationen<sup>2)</sup> (Acetolyse) und die Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart indifferenten Verdünnungsmittel<sup>3)</sup>. Durch diese Methoden gelangt man zu Glykose<sup>1)</sup>, zu Cellobiose<sup>4)</sup>, unter Umständen zu einer isomeren Cellobiose, der Ostschen Celloisobiose<sup>5)</sup> und schließlich zu Furan-Derivaten, wenn man nach Fenton und Gostling die absoluten Halogenwasserstoffsäuren in ätherischer Lösung wirken läßt.

Andere wichtige Molekülteile der Cellulose, die Dextrine, konnten bisher kaum definiert werden. Sie stellen offenbar Zwischenstufen zwischen dem Cellulose-Molekül und den genannten einfachen Zuckern dar. Nachdem es uns in unserer vierten Mitteilung<sup>6)</sup> gelungen war, die Cellulose über die Äthyl-cellulose durch eine Methode zu depolymerisieren, die sich in ihrem Mechanismus

<sup>1)</sup> H. Braconnot, A. ch. [2] 12, 172 [1819]; E. Flechsig, H. 7, 523 [1882]; H. Ost und L. Wilkening, Ch. Z. 34, 461 [1910]; R. Willstätter und L. Zechmeister, B. 46, 2403 [1913]; s. auch Soc. 118, 803 [1921].

<sup>2)</sup> Franchimont, B. 12, 1941 [1879]; H. Ost, A. 398, 323 [1913]; vergl. die Aufarbeitung nach der Acetolyse mit HCl und CH<sub>3</sub>.OH durch Irvine, Soc. 117, 1496 [1920]; vergl. auch Zd. H. Skraup, M. 26, 1467 [1905].

<sup>3)</sup> H. Fenton und M. Gostling, Soc. 79, 361, 807 [1901].

<sup>4)</sup> Zd. H. Skraup und J. König, M. 22, 1011 [1901].

<sup>5)</sup> Z. Ang. 33, 100 [1920].

<sup>6)</sup> Z. Ang. 34, Aufsatzteil, S. 449 [1921].

an die genannten Cellulose-Zertrümmerungsreaktionen anschließt (Veresterung und Spaltung), so können wir jetzt sicher annehmen, daß zum mindesten für die Auffassung der Konstitution der Cello-dextrine, die durch acetylierende Spaltung der Cellulose gewonnen werden, ebenfalls die Depolymerisation zu berücksichtigen ist. Wir vermuten aber auch, daß die Cello-dextrine anderer bekannter Herkunft depolymerisierte Cellulose sind, die zum Teil aufgesprengte Zuckerketten besitzen, bezw. durch Absprengung Zuckermoleküle abgegeben haben.

Nach den bisherigen Spaltmethoden sind nur Glykose und Cellobiose als wesentliche Produkte erhalten worden. Es steht die von mir diskutierte Frage im Vordergrund, ob die Cellobiose das alleinige Aufbauelement der Cellulose ist, die Glykose aus der Cellobiose hervorgegangen ist, oder ob neben Cellobiose Glykose sich selbständig am Cellulose-Aufbau beteiligt. Diese Frage läßt sich direkt und indirekt, wie wir in unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> ausgeführt haben, mit den bisher bekannten Methoden nicht entscheiden. Es ist notwendig, nach anderen Methoden zu suchen, die erlauben, die Stellen zu kennzeichnen, an denen die die Cellulose aufbauenden Zucker verbunden sind, es ist notwendig, solche Methoden für die Cellulose-Spaltung heranzuziehen, die möglichst Cellobiose selbst unversehrt lassen. Die Frage nach einer neuen Cellulose-Spaltung ist schließlich auch um deswillen notwendig, weil es noch nicht ausgemacht ist, daß die Cellobiose ein selbständiger Cellulose-Baustein ist und nicht etwa infolge einer besonderen Anordnung in dem Cellulose-Molekül durch die Spaltungsmethode sekundär gebildet worden ist.

Wir haben zunächst durch Einwirken von absol. Alkohol und Salzsäure, also durch eine Alkoholyse, unser Ziel zu erreichen versucht. Diese Versuche haben aber noch kein Ergebnis gezeitigt. Wir erhielten dunkle Reaktionsprodukte, die

---

<sup>1)</sup> Z. Ang. 34, 449 [1921]; vergl. auch dort die Erwiderung auf die Bemerkungen von K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921] und P. Karrer, Helv. chim. acta 4, 174 [1921]. — Anm. bei der Korrektur: Ebenso müssen wir die Deutung der neuen Versuche Karrers bei der Stärke ablehnen (Helv. chim. acta 4, 680, 693 [1921], da hier bei dem Vergleich der Acetyl bromid-Einwirkung auf Maltose einerseits, auf Stärke andererseits der Depolymerisierungsvorgang bei der Stärke unberücksichtigt bleibt. Es wäre wichtig zu erfahren, ob Hr. Karrer durch diese Ausführungen seine frühere Behauptung (Helv. chim. acta 4, 170, 263 [1921], Naturwissenschaften 9, 400 [1921]) der »quantitativen« Umsetzung von  $\alpha$ -Amylosen zu Aceto-brommaltose selbst zurücknimmt oder nicht. Vergl. meine folgende Auseinandersetzung.

Fehlingsche Lösung nicht reduzierten und die durch die Zeisel-methode einen geringen Äthoxylgehalt zu erkennen gaben, mit denen aber sonst nicht viel anzufangen war.

Wir haben weiter in Anlehnung an die Zemplénschen<sup>1)</sup> Spaltungsversuche von Glykosiden mit Bromwasserstoff-Eis-essig auch dieses Reagens auf Cellulose zur Einwirkung gebracht und auch hier zunächst noch nicht viel Erfolg gehabt. Erst als wir Säurehalogenide auf Cellulose und ihre Ester und Äther zur Anwendung brachten, haben wir erfolgreicher gearbeitet.

Wir geben im Folgenden unsere bisherigen Versuche kurz wieder, die aber noch keineswegs abgeschlossen sind. Wir werden hierzu durch eine Notiz von Max Bergmann und Franz Beck<sup>2)</sup> veranlaßt, die im eben erschienenen Berichte-Heft Nr. 7 einen Versuch beschreiben, bei dem sie eine Bromwasserstoff-Acetylbromid-Eisessig-Mischung auf Cellulose sowie Stärke<sup>3)</sup> zur Einwirkung bringen und die Bildung von Aceto-bromglykose beobachteten. Unsere Versuche ergänzen die Notiz der genannten Autoren bis zu einem gewissen Grade, greifen aber im übrigen über das von diesen Forschern angegebene Ziel hinaus und haben dabei einen prinzipiell neuen Fortschritt für den Cellulose-Abbau gebracht.

Wir haben mit den Säurehalogeniden gearbeitet. Wir haben bisher Acetylchlorid, Acetylbromid, Benzoylbromid, Thionylchlorid und Propionylbromid, sowie die absoluten Halogenwasserstoffsäuren mit Baumwoll-Cellulose in Form von Watte und entfetteter Rohbaumwolle, mit Holz-Cellulose in Form von Eilenburger Zellstoff sowie mit Acetyl-cellulose (aus Baumwolle) und Äthyl-cellulose (aus Holzstoff) zusammengebracht. Wir haben bisher festgestellt, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf lufttrockene Watte und über  $P_2O_5$  im Exsiccator bei 18—20° getrocknete entfettete Rohbaumwolle (enthält noch ca. 1%  $H_2O$ ) in 4—5 Tagen eine klare, nur wenig verfärbte Lösung entsteht, daß bei der Einwirkung von Acetylbromid in 2 Tagen bei nur geringer gelbröthlicher Verfärbung ebenfalls restlose Auflösung erfolgt ist (bei Holz-Zellstoff verläuft der Lösungsvorgang etwas langsamer). Mit Benzoylbromid erfolgt auch Angriff der Cellulose, doch tritt keine schnelle Lösung ein, da es hier scheinbar an lösendem Medium fehlt — erst nach mehrwöchigem Stehen findet eine beginnende Verbreitung statt. Durch Pro-

<sup>1)</sup> B. 53, 996 [1920].

<sup>2)</sup> B. 54, 1574 [1921].

<sup>3)</sup> Ubrigens wissen wir schon durch die Arbeiten Skraups, daß Stärke leicht in Aceto-chlorglykose durch Essigsäure-anhydrid-Salzsäure umgewandelt werden kann. M. 26, 1416 [1905].

pionylbromid erfolgt ebenfalls Lösung, während im Gegensatz zu allen diesen Einwirkungen Thionylchlorid auch im großen Überschuß keinen erkennbaren<sup>1)</sup> lösenden Einfluß auf die Cellulose-Faser bewirkt, es ist wenigstens auch bei wochenlanger Berührung keine Lösung eingetreten, die Faser behält das Säurechlorid scheinbar unverändert aufgesogen. Das nach der

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Cellulose

zunächst isolierte Reaktionsprodukt bestand aus einem bromhaltigen gelben Sirup (aus 10 g Ausgangsmaterial 21 g Reaktionsprodukt, 15  $\frac{0}{0}$  Bromgehalt). Durch Silbercarbonat in wasserhaltigem Aceton war es nur möglich, etwa ein Drittel des Halogens gegen Hydroxyl auszutauschen. Etwa zwei Drittel des Halogens waren fest gebunden. Nach der Acetylierung des Materials mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid wurde etwa ein Drittel vom ursprünglichen Gewicht als  $\beta$ -Pentacetyl-glykose abgeschieden. Der übrigbleibende, nicht krystallisierende Anteil enthält ca. 13  $\frac{0}{0}$  Brom, er hat noch nicht zum Krystallisieren gebracht werden können. Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen, daß der Sirup zum Teil Derivate einer Diose enthält. In den im Sirup enthaltenen Verbindungen haftet das Halogen nicht am aldehydischen Kohlenstoffatom. Wir haben das Reagens auf Baumwoll-Cellulose und auf Holz-Cellulose zur Einwirkung gebracht und geben in der nachfolgenden Tabelle (S. 2871) vergleichend die Ausbeuten an Reaktionsprodukten wieder.

Zum Vergleich haben wir die

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Cellobiose

untersucht. Hier gingen wir ebenfalls von unacetyliertem Material aus, um die Verhältnisse möglichst ähnlich denen der Cellulose zu gestalten. Auch Cellobiose wird bei dieser Arbeitsweise zu Derivaten der Glykose aufgespalten. Auch hier gewannen wir nach Entbromung und Acetylierung reichliche Mengen Pentacetyl-glykose neben bromhaltigen Zuckern. Dieser Versuch hat im Rahmen unserer Fragestellung eine prinzipielle Bedeutung. Er zeigt, daß man durch Acetylbromid Kontitutionfragen der Cellulose nicht ohne weiteres lösen kann. Man wird vielleicht höchstens durch Untersuchungen der bromhaltigen Zucker eine Bestä-

<sup>1)</sup> Daß Thionylchlorid nicht ganz ohne Einfluß auf Cellulose ist, zeigt das Patent von F. Möller zum Undurchdringlichmachen von Cellulose mit Hilfe von Thionylchlorid oder auch Schwefelchlorid. Franz. Patent 517 953. brit. Patent 145 610.

tigung der Konstitution der Cellobiose beibringen können, die bekanntlich in neuester Zeit von Haworth<sup>1)</sup> und Mitarbeitern aufgeklärt wurde.

	Primärprodukt	Pentacetyl- glykose	bromhaltiger Sirup
	g	g	g
10 g Cellulose aus Baumwolle (nach 2 Tagen aufgearbeitet)	22.9	4.2	11
10 g Cellulose aus Holz (nach 2 Tagen aufgearbeitet) . . .	22.5	4.8	9.7
10 g Baumwolle (Versuch erst nach 9 Tagen aufgearbeitet) .	22.6	7.3	6.1
1.4 g Cellobiose (nach 2 Tagen aufgearbeitet) . . . . .	3	0.9	1
2 g Maltose (nach 2 $\frac{1}{2}$ Tagen aufgearbeitet) . . . . .	4	1.5	0.6—0.7

Noch in einer anderen Beziehung ist dieser Spaltversuch wichtig. P. Karrer<sup>2)</sup> hat durch Spaltung der  $\alpha$ -Amylose „quantitativ“ Aceto-brommaltose erhalten und auf Grund dieses Befundes Schlüsse für die Konstitution der Stärke gezogen. Ein Versuch, Maltose oder Aceto-brommaltose der Einwirkung von Acetylbromid unter gleichen Bedingungen auszusetzen, ist von Karrer nicht durchgeführt worden. Die Bedeutung der Umsetzung von  $\alpha$ -Amylose zu Aceto-brommaltose für die Karrerschen Interpretationen kann nur anerkannt werden, wenn die Umsetzung quantitativ ist. Diese quantitative Umsetzung hat aber zur Voraussetzung, daß Aceto-brommaltose unter den Bedingungen ihrer Bildung im Karrerschen Versuch von Acetylbromid selbst nicht gespalten wird. Nachdem wir festgestellt hatten, daß Cellobiose unter denselben Bedingungen wie bei Karrer durch Acetylbromid, oder durch die im Laufe der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von kleinen Mengen Essigsäure<sup>3)</sup> zerlegt wird, waren mir Bedenken gegen die Karrersche Mit-

<sup>1)</sup> Soc. 115, 809 [1919], 119, 194 [1921]; vergl. auch die Bestätigung durch P. Karrer und F. Widmer, *Helv. chim. acta* 4, 263, 295 [1921], sowie die wichtigere Bestätigung durch Bergmann und Schotte, *B.* 54, 1568 [1921].

<sup>2)</sup> *Helv. chim. acta* 4, 169 185, 263 [1921]; »Naturwissenschaften« 9, 399 [1921].

<sup>3)</sup> Nach Angabe von Karrer sind geringe Mengen Wasser für den Verlauf der Reaktion notwendig.

teilung der »quantitativen« Amylose-Aufspaltung gekommen. Wir haben daher in Anlehnung an unseren Versuch mit Cellobiose auch Maltose der Einwirkung von Acetylbromid ausgesetzt, und auch hier nach der Abspaltung von Brom und Acetylierung reichliche Mengen Pentaacetyl-glykose erhalten. Die Karrersche Behauptung, daß Amylose „quantitativ“ zu Acetobrommaltose aufgespalten wird, wird sich danach kaum aufrecht erhalten lassen<sup>1)</sup>.

Wir haben ferner die

Einwirkung von Acetylbromid auf Äthyl-cellulose untersucht. Wir konnten hier ähnliche Verhältnisse bezüglich des Bromgehaltes der Reaktionsprodukte beobachten wie bei der Cellulose. Es gelang uns, eine schön krystallisierte Bromacetyl-äthyl-glykose zu isolieren.

Die Einwirkung von Propionylbromid verläuft nach unseren bisherigen Beobachtungen etwas langsamer, wir behalten uns die Wiedergabe der Ergebnisse vor.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Cellulose ist ganz andersartig verlaufen. Nachdem die Einwirkung von Acetylbromid auf Cellobiose gezeigt hat, daß dieses Reagens für unseren Zweck, zu erkennen, ob neben Cellobiose Glykose am Cellulose-Aufbau teilnimmt, nicht zu verwerthen ist, da das Bisaccharid selbst angegriffen wird, mußte man nach einem milder wirkenden Mittel suchen, und wir haben daher Acetylchlorid benutzt. Wir geben zu, daß für die Reaktionen Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff ebenso verantwortlich gemacht werden können wie

<sup>1)</sup> Man kann übrigens schon aus den Angaben von Karrer und Nägeli (Helv. chim. acta 4, 263 Anm. 2 [1921]) folgern, daß die quantitative Bildung von Acetobrommaltose aus Tetramylose unwahrscheinlich ist. Hier wird nämlich angegeben, daß durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Diamylose „große Mengen von Tetracetyl-bromglykose“ erhalten wurden. Die Spaltung ist im wesentlichen dem Bromwasserstoff und nicht dem Eisessig zuzuschreiben, denn bei der Acetylierung von Tetramylose mit Anhydrid entsteht Diamylose-acetat (vgl. H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2543 [1912]), eine Aufspaltung zu zucker-ähnlichen Körpern findet dabei nicht statt. Bromwasserstoff entsteht aber während der Acetylierung bei der Einwirkung von Acetylbromid auf Amylose in großer Menge, so daß es gar nicht verständlich ist, warum nicht auch hier der Bromwasserstoff die Glykose-Bindung zwischen den Glykose-Resten wenigstens teilweise sprengt.

das Säurehalogenid, und daß vielleicht letzten Endes die beschriebenen Spaltungen nur auf die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure zurückgeführt werden müssen. Trifft dies auch für die Chlorwasserstoffsäure zu, so müßte nach allen bisherigen Versuchen von vornherein der Acetylchlorid-Versuch wenig aussichtsreich erscheinen, indem hier die freiwerdende Salzsäure weitergehende Spaltungen ausführt. Nachdem ich aber beobachtet hatte, daß Thionylchlorid auf Cellulose nicht lösend einwirkt, wo für Salzsäure-Bildung durch die Luftfeuchtigkeit der Baumwolle genügend Anlaß geboten war — wir haben in allen Fällen bis jetzt lufttrockene Cellulose benutzt<sup>1)</sup>, — wurde ich dahin belehrt, daß Salzsäuregas (bei Abwesenheit von größeren Mengen Wasser ganz anders auf Cellulose einwirkt, und daß bei allen diesen Reaktionen das Säurehalogenid eine wichtige Rolle spielen muß<sup>2)</sup>). Der Erfolg war überraschend. Wir erhielten nach dem Eindunsten der im abgeschmolzenen starkwandigen Glasgefäß unter starkem Salzsäuregasdruck stehenden, fast farblosen, mitunter auch grau verfärbten Lösung einen farblosen Sirup, der sofort, oft schon im Eindunstkolben, zu einer weißen Masse erstarrte. Diese zerfiel beim Durchreiben mit Äther in ein schneeweißes körniges Pulver, das sich bequem abnutschen ließ. Die Ausbeute beträgt 16—17 g aus 10 g Cellulose, das ist eine nahezu quantitative Umsetzung zu acetylierten Produkten. Zuletzt haben wir Ansätze mit 50 g Cellulose durchgeführt und erhielten 87 g Ausbeute. Das Präparat enthält keine Cellulose oder Acetyl-cellulose mehr, es ließ sich in zwei Anteile zerlegen. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Äther schied sich ein Teil, etwa die Hälfte, als schneeweiße, hartkörnige Masse ab. Dieses Präparat haben wir genau untersucht und geben weiter unten die analytischen Ergebnisse wieder. In der Lösung bleibt ein Anteil, der nach dem Eindunsten im Vakuum und Aufnehmen in Chloroform auf Äther-Zusatz ein farbloses körniges Pulver abscheidet, das mit dem vorerwähnten Präparat nicht identisch ist und über dessen Natur wie erst später berichten werden.

Das in Eisessig-Äther unlösliche Präparat haben wir mehrmals umgefällt, ohne daß sich seine Zusammensetzung zunächst wesentlich geändert hat. Es ist trotzdem zunächst nicht einheitlich, es besteht aus einer sechsfach acetylierten Anhydro-biose und aus einer chlorierten fünffach acetylierten Anhydro-

---

1) Mit vollkommen wasserfreier Cellulose machen wir zurzeit auch Versuche, vergl. Versuchsteil.

2) Die Einwirkung von wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren behalten wir uns vor.

biose. Das Mengenverhältnis beider Individua hängt von der Einwirkungsdauer des Reaktionsgemisches ab. Nach vier Tagen war das Verhältnis etwa hälftig. Durch Umsatz mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid haben wir das Präparat in die scheinbar einheitliche Hexaacetyl-anhydrobiose verwandelt. Diese Verbindung läßt sich sehr gut durch Aufnahme in Chloroform, worin sie spielend löslich ist, mit Petroläther umfällen. Sie löst sich außerdem spielend in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, sie löst sich leicht in Bromoform und warmem Phenol. Eine Eigentümlichkeit der Substanz fällt sofort auf. Aus konzentrierten Lösungen geht sie mit Vorliebe in den kolloidalen Zustand über. Es ist so möglich, z. B. durch Fällen einer konzentrierten Eisessig-Lösung mit Äther gelatinöse Abscheidungen zu erhalten. Wir haben die Substanz auch in krystallisiertem Zustande beobachten können. Läßt man z. B. eine Lösung von Essigsäure-anhydrid oder von Eisessig sehr langsam verdunsten, so erscheinen an den Wandungen des Gefäßes krystallinische, in Schnüren angeordnete Abscheidungen, sowie deutlich erkennbare Tafeln. Beim weiteren Konzentrieren scheidet sich das Präparat zuletzt in undurchsichtigen weißen Aggregaten ab, die beim Zugeben von Alkohol, in dem die Substanz selbst unlöslich ist, durchsichtig werden und unter dem Mikroskop einen krystallisierten Eindruck machen. Hier sind Krystallformen indessen nicht deutlich zu erkennen. Schließlich haben wir das Präparat im Kempfschen Mikrosublimationsapparat<sup>1)</sup> bei Kathodenlicht-Vakuum und bei 180° sublimiert. Der erhaltene Belag zeigte im Mikroskop bei Dunkelfeld-Beleuchtung deutliche Krystallformen (rechtwinkelige Begrenzungen). Die Identifizierung des Sublimates haben wir noch nicht durchgeführt.

Entsprechend der beschriebenen Eigenschaft, leicht in kolloide Lösungen überzugehen, sind auch die Molekulargewichts-Bestimmungen ausgefallen. In Eisessig z. B. stimmen in verdünnten Lösungen die Werte scharf auf die angegebene Zusammensetzung. Bei höheren Konzentrationen nehmen die Molekulargewichts-Bestimmungen entsprechend der Zunahme der Konzentration zu, so daß wir bei konzentrierteren Lösungen Werte erhielten, die bis zu 60 % größer waren. Wir haben es hier also mit Assoziationserscheinungen zu tun. In Phenol ist das Molekül doppelt so groß, in Bromoform ist die Assoziation vollkommen, eine Gefrierpunkt-erniedrigung wird hier nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, 2. Aufl., 1. Bd., S. 637.

Die Auflösung in Essigester ist schwach opaleszierend und ausgesprochen kolloidaler Natur. In Benzol ist die Substanz unlöslich; eigentümlicherweise wird sie darin transparent, so daß man den Eindruck erhält, als ob sie teilweise in Lösung gegangen ist; sie läßt sich aber aus solchen Aufschwemmungen bequem wieder abfiltrieren.

In Alkohol, Aceton und Äther ist die Substanz unlöslich.

Fehlingsche Lösung wird nach dem Aufsieden bei Gegenwart überschüssigen Alkalis reduziert. Ob diese Wirkung auf eine Aldehyd-Gruppe zurückzuführen ist, läßt sich natürlich noch nicht sagen. Beim Kochen mit Alkali färbt sich die Lösung gelb an, während die Substanz in Lösung geht. Die verseifte Verbindung wird also von Alkali aufgenommen, wovon übrigens weiter unten noch die Rede ist.

Aus den beschriebenen Eigenschaften geht hervor, daß die in Frage stehende Substanz ein Konstitutionsprinzip enthält, das bei den bisher bekannten Zuckern oder deren Abkömmlingen vollständig fehlt, und durch das sie den Eigenschaften der Cellulose bzw. ihrer Äther und Ester verwandt geblieben ist. Auf der anderen Seite besitzt die Substanz aber auch schon zuckerähnliche Eigenschaften, und man könnte glauben, daß in der chlorhaltigen Verbindung das Halogen so gebunden ist, wie wir es etwa von der Aceto-chlorglykose oder der Aceto-chlorcellobiose kennen. Wir sehen eine gewisse Bestätigung hierfür in der leichten Austauschbarkeit des Chloratoms gegen Acetyl durch Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat. Etwas Sicheres wird sich aber erst beim weiteren Studium der Verbindung ergeben. Durch alkoholisches Kali, bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht, läßt sich die Substanz zur acetylfreien Anhydro-biose verseifen. Die Anhydro-biose haben wir bisher in einem unter dem Mikroskop nur krystallähnlich erscheinenden Zustande erhalten. Wir können noch nicht mit Sicherheit die krystallinische Natur der Substanz behaupten. Die Substanz hat die interessante Eigenschaft, in Wasser unlöslich zu sein und durch Kupferhydroxyd-ammoniak glatt in Lösung zu gehen. Auch Alkali wirkt auf die Substanz ein. Zwar wird sie in der Kälte davon nicht verändert, sie wird durch kaltes Alkali glatt und vollkommen in Lösung gebracht und läßt sich auf Zusatz von Säuren scheinbar unverändert wieder abscheiden. Kocht man dagegen die alkalischen Lösungen längere Zeit, so ist es nicht mehr möglich, die Substanz durch Säure zur Abscheidung zu bringen. Während des längeren Kochens tritt Karamel-Geruch auf, und die Lösung färbt sich gelb, dann braun. Man könnte nun annehmen, daß unsere An-

hydro-biose eine Säure ist. Dies scheint nicht zutreffend, da konzentriertes Ammoniak die Substanz nicht zu lösen vermag. Wegen der Alkalilöslichkeit unserer Verbindung ist es möglich, daß die Lösung in Kupferhydroxyd-ammoniak auf die Alkaliwirkung dieses Reagenses und nicht auf die Komplexbildung zurückzuführen ist, da bekanntlich Kupferhydroxyd-ammoniak eine stärkere Base als Ammoniak ist<sup>1)</sup>. Wir haben deshalb Silberhydroxyd-ammoniak und Cadmiumhydroxyd-ammoniak herangezogen und festgestellt, daß zwar das von dem Metallhydroxyd-ammoniak am stärksten basische Silberhydroxyd-ammoniak unsere Verbindung auch glatt löst — es tritt bald reduzierende Wirkung in die Erscheinung: die Lösungen scheiden Silber ab —, daß aber Cadmiumhydroxyd-ammoniak nicht lösend wirkt. Nun wissen wir ferner durch die Arbeiten von Bonsdorff, daß Cadmiumhydroxyd eine stärkere Base ist als Kupferhydroxyd-ammoniak, so daß für die Lösung in den Metallammoniak-Auflösungen unseres Anhydrides tatsächlich Komplexbildung die lösende Ursache zu sein scheint. Streng genommen, läßt sich dies indessen erst durch vergleichende Untersuchung der Drehungsbeeinflussung durch Alkali und die in Frage stehenden Metall-Lösungen entscheiden.

In dem geschilderten Verhalten gibt sich zu erkennen, daß unser Abbauprodukt trotz seines Zucker-Charakters noch ein Konstitutionsprinzip besitzt, das dem der Cellulose zum mindesten verwandt ist. Während wir über das eigentümliche Verhalten unserer Substanz Alkali gegenüber noch keine weiteren Mitteilungen machen können, sondern nur darin eine gewisse Anlehnung an die Bildung der Natron-Cellulose vorläufig erkennen, scheint uns die lösende Wirkung des Kupferhydroxyd-ammoniaks eine Parallele zu der typischen Eigenschaft der Cellulose darzustellen. Durch Säuren scheidet sich die Substanz aus den Kupferlösungen wieder vollkommen und scheinbar unverändert ab.

Wir haben schließlich auch noch geprüft, ob unsere Substanz eine Neigung besitzt, organische Farbstoffe zu adsorbieren. Gegen substantive Baumwollfarbstoffe zeigt die Substanz noch ein deutlich erkennbares Adsorptionsvermögen.

Vergleicht man die aufgefundene Anhydro-biose mit den bis jetzt beschriebenen Anhydro-zuckern, so fällt die stark ausgesprochene Neigung unseres Körpers zur Assoziation, sowie die Unlöslichkeit in Wasser ganz besonders auf. Die bisher bekannten

<sup>1)</sup> Bonsdorff, B. 36, 2322 [1903]; Z. a. Ch. 41, 132 [1904].

Anhydro-glykosen, das Glykosan von Gélis<sup>1)</sup>, das Lävo-glykosan von Tanret<sup>2)</sup> und die Anhydro-glykose von Fischer<sup>3)</sup>, sind in Wasser leicht lösliche Körper, über deren Neigung zu Assoziationen keine besonderen Mitteilungen gemacht werden. Die leichte Löslichkeit des Lävo-glykosans verdient besonders hervorgehoben zu werden. Diese Verbindung entsteht nach den Versuchen Pictets in großer Menge aus Cellulose, und Pictet sieht in ihr das Prinzip des Cellulose-Aufbaus. Von allen diesen Verbindungen unterscheidet sich unser Biose-anhydrid typisch<sup>4)</sup>. Wir glauben jetzt schon sagen zu können, daß wir vielmehr wie Pictet auf Grund der Unlöslichkeit unserer Anhydro-biose in Wasser, ihrer leichten Löslichkeit in Kupferhydroxyd-ammoniak, bei Unlöslichkeit in konz. Ammoniak, ihrem Verhalten Alkali gegenüber berechtigt sind, in unserem Doppelanhydrid einen einfachen Körper mit dem Konstitutionsprinzip der Cellulose zu sehen<sup>5)</sup>.

Auch von dem bis jetzt einfachsten zuckerunähnlichen Abbauprodukt der Stärke, der Diamylose<sup>6)</sup>, unterscheidet sich unser Biose-anhydrid typisch. Die Diamylose ist bekanntlich in Wasser löslich, sie zeigt, wie den Bestimmungen von Pringsheim und Langhans zu entnehmen ist, in Eisessig keine Assoziation. So kommen in einfachen Spaltstücken von Cellulose und Stärke bereits typische Eigenschaften der weitgehend verschiedenen Muttersubstanzen zum Ausdruck.

Wir bitten die Herren Fachgenossen, die weitere Untersuchung der Reaktion und der Reaktionsprodukte uns zu überlassen.

<sup>1)</sup> C. r. 51, 331 [1860]; Pictet und Castan, *Helv. chim. acta* 3, 645 [1920].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 11, 949 [1894]; Vongerichten und Müller, *B.* 39, 241 [1906]; Pictet und Sarasin, *Helv. chim. acta* 1, 87 [1918]; Pictet und Cramer, *Helv. chim. acta* 3, 640 [1920].

<sup>3)</sup> Fischer und Zach, *B.* 45, 459 [1912].

<sup>4)</sup> Auch die Eigenschaften der von Bergmann und Schotte (*B.* 54, 1564 [1921]) als Zwischenprodukte angenommenen Anhydro-zucker (Anhydro-mannose und 5-Glykosido-1.2-anhydro-mannose) zeigen, daß diese Körper mit unserem Biose-anhydrid keine engere Verwandtschaft haben.

<sup>5)</sup> Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß die hier beschriebenen Verbindungen Skraup (*M.* 26, 1459 [1905]) in dem Reaktionsgemisch vorgelegen haben, das er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Salzsäure auf Cellulose erhalten hat. Wie die von Skraup beschriebenen Eigenschaften erkennen lassen, müssen seine Präparate aber recht unrein gewesen sein, so daß er die wahre Natur der Verbindungen nicht erkennen konnte.

<sup>6)</sup> Pringsheim und Langhans, *B.* 45, 2544 [1912].

### Versuche.

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Cellulose.

10 g Watte (das Material enthielt 1.96 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden mit 50 g Acetylbromid in einem dickwandigen Kjeldahl-Kolben aus Jenenser Glas eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur (18—21°) aufbewahrt. Zunächst saugt sich die Watte mit dem Reagens voll, nach etwa 8 Stdn. ist schon eine teilweise Verbreitung eingetreten, nach 48 Stdn. vollständige Lösung unter Gelb-rosa-Färbung. Die Lösung ist dünnflüssig. In der Lösung schwimmt ein ganz geringer Niederschlag (unter 0.1 g). Beim Öffnen des Gefäßes nach insgesamt 48 Stdn. entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Wir dunsten unter vermindertem Druck möglichst weitgehend ein. Der rötliche Sirup wird mit Äther aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Die säurefreie, nahezu farblose, ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen über Natriumsulfat einen gelblichen Sirup. Ausbeute 22.9 g. Zusammensetzung C 42.01 %, H 4.88 %, Br 15.77 %. Es berechnet sich für Aceto-bromglykose C 40.87 %, H 4.66 %, Br 19.44 %, für Aceto-bromcellobiose C 44.62 %, H 5.05 %, Br 11.43 %. Das Präparat ist unbeständig und ähnelt darin den bekannten Eigenschaften der Aceto-bromglykose. Wir haben es in bekannter Weise mit überschüssigem Silbercarbonat in wasserhaltigem Aceton zu entbromen versucht. Dabei wurde nur ein Teil des Broms abgespalten, der isolierte, nahezu farblose Sirup enthielt 10.38 % Brom. Wir haben das Präparat in bekannter Weise mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert, wobei wir beobachteten, daß durch Einwirkung von Pyridin auf den Zuckersirup Dunkelfärbung und teilweise Verharzung erfolgt. Das erhaltene Präparat, aus dem sich übrigens der verharzte Anteil während der Aufarbeitung entfernen ließ, schied bei langsamem Abdunsten seiner ätherischen Lösung etwa ein Drittel  $\beta$ -Pentacetyl-glykose (Schmp. 131°) ab. Aus den Mutterlaugen konnten keine Anteile mehr erhalten werden. Ausbeute 4.8 g Acetat, 14—15 g Mutterlaugen-Rückstand. Dieser Mutterlaugen-Rückstand enthielt 13.07 % Brom. Das Brom ließ sich durch weitere Behandlung mit Silbercarbonat nicht entfernen. Eine kristallisierte Verbindung haben wir aus diesem Sirup bisher noch nicht erhalten. Das Molekulargewicht in Eisessig war 542, in Naphthalin 520 und 514. Es berechnet sich für eine bromierte Tetracetyl-glykose 411 und für eine bromierte Heptaacetyl-cellobiose 699.

Wir haben unter genau denselben Verhältnissen Eilenburger Holz-Zellstoff untersucht und in allen Punkten (Ausbeute, Zusammensetzung) die gleichen Verhältnisse wie bei der Baumwoll-Cellulose erhalten.

Wir haben ferner dieselben Versuche bei längerer Einwirkungsdauer von Acetylbromid auf Cellulose, nämlich statt 48 Stdn. 9-mal 24 Stdn. wiederholt. Wir haben hier wie aus der Tabelle auf S. 2871 hervorgeht, mehr Acetyl-glykose (Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) als unter den vorhergehenden Bedingungen erhalten, so daß auch hierdurch der sekundäre Einfluß des Spaltungsmittels auf einen primär sich bildenden kondensierten Zucker zu folgern ist.

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Äthyl-cellulose.

13.5 g Äthyl-cellulose (ca. 43<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 50 g Acetylbromid im abgeschlossenen Kjeldahl-Kolben 8 Tage aufbewahrt. Lösung war unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten eingetreten. Während bei den Cellulose-Versuchen die Lösungen stets unter einem außerordentlich starken Bromwasserstoff-Druck standen, war in diesem Falle nach der Reaktion nur ein ganz schwacher Überdruck im Rohr vorhanden. Wir arbeiteten die dunkelbraunrote Lösung wie oben beschrieben auf und erhielten beim Eingeben des bromhaltigen, fast farblosen, sich aber bald dunkelfärbenden Sirups eine reichliche Abscheidung einer Bromacetyl-äthylglykose. Auch hier erhielten wir einen Teil von bromhaltigen äthylierten Zuckern, bei denen sich das Halogen nicht durch Silbercarbonat abspalten ließ. Diese Sirupe haben wir noch nicht näher untersucht. Das prächtig krystallisierende Präparat schmolz bei 123°. Es läßt sich aus Äther umlösen und erscheint dabei in Nadeln. Die nähere Beschreibung folgt später.

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Cellobiose.

1.4 g Cellobiose (exsiccator-trocken) wurden mit 14.2 g Acetylbromid in ähnlicher Weise wie oben 60 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, die etwas violettstichige bordeauxrote Lösung stand unter Bromwasserstoff-Druck und wurde wie oben aufgearbeitet. Es wurden 3.0 g eines nur schwach gefärbten, bromhaltigen Sirups erhalten, aus dem sich durch Silbercarbonat-Aceton nur ein Teil des Broms abspalten ließ. Die Acetylierung des teilweise entbromten Präparates wurde wie oben durchgeführt und auch hier die Empfindlichkeit gegen Pyridin beobachtet. Ein nicht unwesentlicher Anteil war verharzt. Die Ausbeute nach der Acetylierung betrug 1.9 g. Das Präparat trennte sich bequem durch

Äther in 0.9 g Pentacetyl-glykose ( $\beta$ -Form, durch Umlösen aus Alkohol gereinigt) und 1 g bromhaltigen Zuckersirup.

#### Einwirkung von Acetylbromid auf Maltose.

2 g Maltose wurden mit 10 g Acetylbromid 2 Tage bei 20—24° im zugeschmolzenen Gefäß aufgehoben. Es trat sehr bald Auflösung des Zuckers ein, wobei sich die Lösung zuletzt braunviolett verfärbt hatte. Die Aufarbeitung geschah genau wie oben: Abdunsten im Vakuum, Aufnahme des Rückstandes in Äther und mit Wasser neutral waschen, Trocknen über Natriumsulfat. Die Ausbeute betrug 4.1 g. Der gelbbraune Sirup wird in wasserhaltigem Aceton wie oben entbromt, und der dann erhaltene Sirup mit 15 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäure-anhydrid bei 19° acetyliert. Auch hier trat mit Pyridin eine teilweise Verharzung ein. Nach zweitägigem Stehen wird eingedunstet, mit Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Beim Abdunsten des Äthers krystallisierte der Rückstand (2.2 g) zum größten Teil. Der Krystallanteil wurde mit Äther gewaschen, Ausbeute 1.4—1.5 g. Der Bestand der Mutterlauge ist bromhaltig, er scheidet noch geringe Anteile der Krystalle im Laufe einiger Tage ab.

Das krystallisierte Präparat ist ohne weiteres Umkrystallisieren schon sehr rein. Wir haben es einmal aus Alkohol umgelöst und durch die Analyse die Zusammensetzung als Pentacetyl-glykose ermittelt.

0.1041 g Sbst.: 0.1882 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (390.26). Ber. C 49.22, H 5.68.

Gef. » 49.37, » 5.50.

Aus dem Präparat haben wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol die reine  $\alpha$ -Form (Schmp. 112°) abtrennen können.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Acetylbromid auf Maltose ist so zu deuten, daß zunächst Aceto-brommaltose gebildet wird, wie dies aus dem von E. Fischer und H. Fischer<sup>1)</sup> beobachteten 80-proz. Umsatz nach 10—15 Min. Einwirkungsdauer von Acetylbromid auf Maltose hervorgeht. Erst dann erfolgt die Spaltung zu Aceto-bromglykose, die wir nicht isolierten und zu einem kleinen Teil auch zu Bromacetyl-glykosebromhydrin von fraglicher Konstitution.

<sup>1)</sup> B. 43, 2523 [1910].

## Einwirkung von Acetylchlorid auf Cellulose.

50 g lufttrockene<sup>1)</sup> Watte wurden mit 400 g Acetylchlorid (reinst) im abgeschlossenen, dickwandigen, 4.5 mm weiten Einschmelzrohr 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es ist notwendig, während des Zusammengebens der Komponenten für möglichsten Abschluß von Luftfeuchtigkeit Sorge zu tragen. Der Lösungsvorgang setzt nur allmählich ein, er ist aber am Ende dieser Frist ein vollkommener. Schon am vierten Tage ist der Lösungsvorgang nahezu beendet, und wir geben weiter unten die Aufarbeitung eines solchen nur 4 Tage ausgesetzten Versuches wieder. Die Reaktionslösungen sind nur wenig verfärbt (hellgrau) bei vollkommen klarer Durchsicht, dabei sind die Lösungen dünnflüssig wie etwa Acetylchlorid. Um den Salzsäure-Druck abzulassen, haben wir auf  $-20^{\circ}$  gekühlt und die langausgezogene Capillare am Ende aufgesprengt. Auf diese Weise ist es möglich, die Salzsäure ohne Verspritzen des Kolbeninhaltes langsam zu entlüften. Der Kolbeninhalt wird im Vakuum bis zur vollständigen Entfernung der sauren Dämpfe eingedunstet. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt in weißen Krusten ab, bis der ganze Sirup erstarrt ist. Wir nehmen mit Äther auf und verreiben, wobei die Masse zu einem schneeweißen Pulver zerfällt. Nach dem Abnutschen und Trocknen über Natronkalk beträgt die Ausbeute 87 g; das bedeutet eine nahezu quantitative Umsetzung. Das Präparat wurde in zwei Anteile mit verschiedenen Eigenschaften zerlegt. Es wurde mit Eisessig aufgenommen, worin das Präparat spielend löslich ist, und die Eisessig-Lösung mit Äther so lange versetzt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Das weiße, körnig abgeschiedene Präparat wird abgenutscht, gründlich mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Das Filtrat des eben erhaltenen Präparates wird im Vakuum vom Eisessig befreit, nachdem vorher der Äther bei gewöhnlichem Druck abdestilliert worden ist. Der glasige Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, worin er spielend löslich ist, und mit Äther gefällt. Es scheidet sich so ein schneeweißes körniges Pulver ab von vollkommen anderen Eigenschaften als das eben beschriebene, über das wir indessen erst später berichten werden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir haben inzwischen auch die Reaktion mit entfetteter Baumwolle (1% H<sub>2</sub>O-Gehalt) bestätigt. Bei vollkommener Abwesenheit von H<sub>2</sub>O verzögert sich die Reaktion stark (hierüber später mehr).

<sup>2)</sup> Die bisherige Untersuchung hat ergeben, daß es sich um einen Körper von der Zusammensetzung und der Molekulargröße eines Anhydroglykose-acetates handelt

Zunächst geben wir die analytische Untersuchung des in Eisessig-Äther unlöslichen Präparates wieder. Das Präparat ist halogenhaltig. Wir vermuten, daß es geringe Anteile einer Pentacetvlchlor-anhydrobiose enthält.

0.4532 g Sbst.: 0.0091 g AgCl. — 0.4581 g Sbst.: 0.0093 g AgCl.

$C_{22}H_{29}O_{14}Cl$  (552.80). Ber. Cl 6.42. Gef. Cl 0.49, 0.50.

Wir haben den Chlorgehalt durch Erwärmen mit Natriumacetat in Essigsäure-anhydrid-Lösung entfernt und dabei die scheinbar einheitliche Hexaacetyl-anhydro-biose erhalten. 21 g Substanz wurden mit 200 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. am Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde vom Natriumacetat und Kochsalz abfiltriert und durch Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung noch reichliche Mengen auskrystallisierendes Natriumacetat entfernt. Das Filtrat wird mit überschüssigem Äther so lange gefällt, bis sich keine weißen Massen mehr abscheiden. Es wird filtriert, zuerst mit Äther dann mit Wasser gründlich gewaschen, dann mit Alkohol und Äther das Wasser verdrängt und getrocknet. Ausbeute 15.5 g<sup>1)</sup>. Das schneeweiße, körnige Präparat schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°, bei 265—270° (klare, etwas bräunliche Schmelze). Der recht scharfe Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr nach weiterem Umfällen. Vor der Analyse war ebenso getrocknet worden. Die Substanz ist halogenfrei.

0.1801 g Sbst.: 0.3297 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1783 g Sbst.: 0.3265 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O.

$C_{24}H_{32}O_{16}$  (576.37). Ber. C 50.12, H 5.43.

Gef. » 49.94, 49.95, » 5.49, 5.56.

0.4206 g Sbst. in 25 ccm Chloroform-Lösung zeigt im 1-dm-Rohr bei 22°:  $\alpha = -0.30^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{0.30 \times 100}{1 \times \frac{0.4206}{25} \times 100} = -17.8^\circ.$$

0.1158 g Sbst.: 14.14 g Phenol:  $\lambda = 0.063^\circ$ . — 0.2507 g Sbst.: 14.14 g Phenol:  $\lambda = 0.1107^\circ$ .

Ber. 1152. Gef. 945, 1164.

0.1276 g Sbst.: 15.6 g Eisessig:  $\lambda = 0.064(3)^\circ$ . — 0.2048 g Sbst.: 15.75 g Eisessig:  $\lambda = 0.084^\circ$ .

Ber. 576. Gef. 494, 601.

<sup>1)</sup> Aus der Mutterlauge erhielten wir noch durch Eindunsten, Aufnahme in Chloroform und Abscheiden durch Äther 3.5 g halogenfreier Substanz, die aber bei ca. 200° schmolz und die scheinbar durch Aufspaltung der Anhydrid-Bindung entstanden ist, worüber wir erst später Mitteilung machen werden

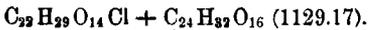


ab. In Natriumacetat-Lösung ist die Substanz unlöslich. Wird die Substanz längere Zeit mit Natronlauge gekocht, zumal mit alkoholischem Natriumhydroxyd oder alkoholischem Kaliumhydroxyd, so tritt eine weitergehende Veränderung der Anhydrobiose ein, in dem sie die Lösungen gelb und dann braun anfärbt und auf Zusatz von Säuren nicht mehr abgeschieden werden kann.

Wir haben noch ein anderes Präparat genauer untersucht, das wir nach 4-tägigem Stehen des Ansatzes aus Acetylchlorid und Cellulose erhalten haben, und in dem etwa zur Hälfte ein Chlorid<sup>1)</sup> unseres Anhydrobiose-acetates vorliegt. Wir haben nach 4-tägigem Stehen des Ansatzes genau so wie oben aufgearbeitet und das Präparat noch zweimal mit Chloroform aus Äther umgefällt, dann in der üblichen Weise im Vakuum bei 100° getrocknet.

Wir geben im folgenden kurz die analytischen Untersuchungen wieder.

0.2130 g Sbst.: 0.3864 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O. — 0.2020 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.1534 g Sbst.: 0.0112 g Ag Cl. — 0.1263 g Sbst. 0.0114 g Ag Cl.



Ber. C 48.90, H 5.44, Cl 3.10.

Gef. » 49.51, 49.83, » 5.75, 5.57, » 2.69, 2.74.

0.2142 g Sbst., in 25 ccm alkoh. KOH (= 20.3 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nach 52-stündigem Stehen bei ca. 20°: 15.6 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert, d. i. 4.7 ccm  $\frac{1}{2}$  CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. — 0.2120 g Sbst., in 25 ccm alkoh. KOH (= 20.3 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 15.7 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. i. 4.6 ccm  $\frac{1}{2}$ -CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. — 0.4093 g Sbst., in 25 ccm alkoh. KOH (= 20.3 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nach 48 Stdn.: 11.2 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. i. 9.3 ccm  $\frac{1}{2}$ -CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H — 0.4042 g Sbst., in 25 ccm alkoh. KOH (= 20.3 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nach 48 Stdn.: 11.4 ccm  $\frac{1}{2}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. i. 8.9 ccm  $\frac{1}{2}$ -CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. — 0.4422 g Sbst., in 20 ccm alkoh. KOH (= 45.6 ccm  $\frac{1}{5}$ -HCl) nach 48 Stdn. bei ca. 20°: 21.2 ccm  $\frac{1}{5}$ -HCl, d. i. 24.4 ccm  $\frac{1}{5}$ -CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. — 0.2654 g Sbst., in 20 ccm alkoh. KOH (= 45.6 ccm  $\frac{1}{5}$ -HCl): 31.2 ccm  $\frac{1}{5}$ -HCl, d. i. 14.4 ccm  $\frac{1}{5}$ -CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Ber. 63.80 % Essigsäure (auch die abgespaltene Salzsäure, die bei der Verseifung, wie wir nachgewiesen haben, entsteht, als Essigsäure berechnet).

Gef. 65.8, 65.1, 66.7, 66.0, 65.0 % Essigsäure.

Der Unterschied zwischen 6 oder 7 Acetylgruppen im Molekül entspricht in der Berechnung 5.3 % Essigsäure.

Substanzmenge	Eisessig		d	Molgewicht
	(Konstante = 38.8, mit Benzil bestimmt)			
g	g			
0.1699	16.95		0.072(0)	548
0.1070	15.34		0.051(0)	531
0.1050	15.20		0.053(2)	504
0.4102	16.59		0.144(3)	651
0.5651	17.45		0.153(3)	816
0.7067	17.53		0.185(3)	842

<sup>1)</sup> Von welchen Faktoren die Bildung des chlorhaltigen Derivates abhängt, haben wir noch nicht ermittelt.

Ber. 564.5. Gef. 528 bei den ersten drei Bestimmungen, wo die Konzentrationen 1.0 %, 0.7 % und 0.69 % betragen.

Substanzmenge g	Phenol (Konstante = 72.7) g	$\Delta$	Molgewicht
0.1206	12.0	0.070	1062
0.1236	12.1	0.069(8)	1064
0.2276	12.1	0.144(5)	946
0.1086	14.0	0.0542	1041
0.2408	14.0	0.129(5)	965
0.4108	14.0	0.203(5)	1048

Ber. 1129. Gef. 1021.

Substanzmenge g	Bromoform (Konstante = 144) g	$\Delta$	Molgewicht
0.1318	35.4	0.000	—

**323. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche:  
Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende  
Katalysatoren. Erwiderung an E. Abel.**

[Pharmazeutisches Institut Berlin und Chemisches Institut Bern.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

In Nr. 7 dieses Jahrgangs der Berichte hat E. Abel<sup>1)</sup> Bemerkungen über unsere Arbeit betreffend Katalysator-Beeinflussung<sup>2)</sup> veröffentlicht, aus deren schwer verständlichen Formulierung Folgendes herausgelesen werden muß: 1. Katalytische Vorgänge unterliegen den Gesetzen der chemischen Kinetik. — 2. Bei den von uns beobachteten Erscheinungen liegt Zwischenreaktions-Katalyse vor. — 3. Unsere Ergebnisse können erst dann als Fortschritt bezeichnet werden, wenn die Kinetik unserer Reaktionen vorausberechnet werden kann.

Wir bemerken dazu Folgendes: 1. Wir stimmen Hrn. Abel völlig bei. Da jedoch in unseren Abhandlungen nirgends ein Hinweis darauf zu finden ist, daß wir gegenteiliger Ansicht seien, so treffen uns die Feststellungen des Hrn. Abel nicht. — 2. Hr. Abel empfiehlt uns, an Stelle der Komplexbildung Zwischenreaktions-Katalyse anzunehmen, dies sei besser und hypothesenfreier. In dieser Annahme dürfte Hr. Abel irren. Zunächst umfaßt der Komplexbegriff auch die Zwischenreaktions-Katalyse, sodann macht letztere bei der weiteren Betrachtung der Vorgänge den Begriff des Komplexes zur logischen Notwendigkeit.

<sup>1)</sup> B. 54, 1407 [1921].

<sup>2)</sup> B. 54, 425, 638 [1921].