

Die durch Auskochen des Rückstandes mit Äther erhaltenen Lösungen wurden eingeeengt, wobei eine Ausscheidung von Krystallen eintrat, die bei 158–161° schmolzen. Diese wurden im evakuierten Röhrchen bei 220° langsam destilliert, wobei das ölig übergehende Produkt allmählich zu weißen glänzenden Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 171–173°. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem bei 175° schmelzenden 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin schmolz bei 173–175°. Mit Rücksicht auf den Aufbau des Corypalmins waren nur noch Corydaldin, das ist 6.7-Dimethoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin zu erwarten. Da wir aber früher zeigen konnten, daß die genannten drei corydaldin-artigen Verbindungen nach der gegenseitigen Vermischung starke Depressionen der Schmelzpunkte erleiden, bewies der obige Misch-Schmelzpunkt klar, daß das aus dem Corypalmin erhaltene Abbauprodukt mit dem 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin identisch war. Dieser Befund wurde durch die mikroskopische Beurteilung, die wir Hrn. Prof. Leitmeier verdanken, bestätigt:

„Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung sind beide Stoffe zweifellos identisch. Sie haben die gleiche Lichtbrechung, die gleiche Doppelbrechung und zeigen die gleichen Interferenzfarben. Die Krystalle (durch Sublimation dargestellt) sind dicksäulig, sehr schlecht ausgebildet und von faserigen Aggregaten begleitet. Bringt man beide Substanzen auf den gleichen Objektträger, so ist es unmöglich, dieselben voneinander zu unterscheiden.“

### 389. Hans Pringsheim, Werner Knoll und Erich Kasten: Über die Konstitution des Lichenins und der Cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. August 1925.)

Durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin auf 240° erhielten wir den Elementarkörper dieses Polysaccharids, den wir „Lichosan“ nennen. Wir werden im Folgenden zeigen, daß die Zerschlagung des Kolloids Lichenin in seine Strukturmolekeln unter dem Einflusse der Reaktion eine Veränderung des Verteilungszustandes durch zeitweise Aufhebung der Nebervalenzwirkungen ist, die ohne Veränderung der Struktur des Elementarkörpers vor sich geht.

Das Lichosan, das zu 30% aus dem Lichenin erhalten werden konnte, stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, das eine beträchtliche Löslichkeit in kaltem Wasser zeigt. Es handelt sich dabei um eine echte Lösung, da sich das Molekulargewicht des Anhydro-zuckers auf kryoskopischem Wege unschwer und mit Genauigkeit ermitteln läßt; die Bestimmungen ergaben auf ein Glucose-anhydrid stimmende Werte. Da wir bei der Desassoziaton zur niedrigst möglichen Strukturmolekel gelangten, so kann die Richtigkeit der Molekulargewichts-Bestimmung nicht angezweifelt werden. Wir stützten dieses Ergebnis durch die Kryoskopie des Acetates in Phenol, welches uns in verdünnter Lösung auf Glucose-anhydrid-acetat stimmende Werte lieferte; bei konzentrierteren Lösungen findet, wie bei Acetaten der Anhydro-zucker häufig beobachtet<sup>1)</sup>, Assoziaton, jedoch nicht bis zum doppelten Molekulargewicht, statt.

<sup>1)</sup> K. Heß, B. 54, 2867, 2874 [1921].

Die mangelnde Fähigkeit des Lichosans, zu krystallisieren, erklärt sich durch den Umstand, daß dieses Glucose-anhydrid sich in seinem einzigen Lösungsmittel — Wasser — bald wieder assoziiert; schon nach mehrstündigem Stehen seiner Lösung tritt Trübung und nach ein paar Tagen — besonders im Eisschrank — Gel-Bildung ein. Man erhält so eine dem ursprünglichen Lichenin entsprechende Gallerte, welche nach der Fällung mit Alkohol ein nunmehr nur noch in heißem Wasser lösliches Pulver lieferte. Über den röntgen-spektroskopischen Vergleich zwischen dem ursprünglichen Lichenin und dem aus dem Lichosan regenerierten Polysaccharid, welchen Hr. R. O. Herzog<sup>2)</sup> gütigst für uns ausführen ließ, schreibt uns Hr. Dr. H. W. Gonell das Folgende:

„Beim assoziierten Lichosan wurden 3 sehr breite Interferenzringe erhalten, die mit 3 Ringen des Lichenins nach Lage und Intensität innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit identisch waren. Die beiden anderen beim Lichenin noch gefundenen Interferenzen wurden nicht beobachtet, sind aber auch beim Lichenin sehr schwach. Ihre Unsichtbarkeit ist daher erklärlich. Die Zahlenwerte sind:

Lichenin	assoziiertes Lichosan
5° 45'	5° 50'
10° 6'	10° 15'
13° 24'	13° 20'
(17° 25')	
(21° 25')	

Die röntgenographische Untersuchung spricht also für eine Identität der Präparate, soweit die Breite der Interferenzen, die auf eine sehr geringe Teilchengröße hindeutet, eine genaue Vermessung zuläßt.“

Die Fähigkeit des Lichosans, sich zum Lichenin zurückzubilden, steht in Analogie zum gleichen Verhalten des Inulins<sup>3)</sup> und beweist, daß beim Glycerin-Abbau keine Änderung der Konstitution der Strukturmolekel eingetreten sein kann. Eine weitere wesentliche Stütze hierfür ist das gleiche Verhalten des Lichenins und des Lichosans gegenüber dem polarisierten Licht: beide sind in Wasser optisch inaktiv; eine Erscheinung, die im Hinblick auf die Hudsonschen Regeln<sup>4)</sup> nur bei Gleichheit der Konstitution und Konfiguration möglich ist. Diese an sich auffallende Tatsache erklären wir für eine zufällige Aufhebung der optischen Aktivität des aldehydischen Kohlenstoffatoms durch die 4 anderen Asymmetrie-Zentren, wenn auch das analoge Verhalten des Salep-Mannans<sup>5)</sup> — wie auch seines Glycerin-Depolymerisats<sup>6)</sup> — gewisse Bedenken gegenüber dieser Erklärungsmöglichkeit erregt. Eins steht jedenfalls fest, daß die optische Inaktivität der beiden Polysaccharide Lichenin und Salep-Mannan — und offenbar auch die der Cellulose — nicht durch kolloidchemische Ursachen erklärt werden kann, da sie nach Aufhebung des kolloiden Zustandes fortbestehen bleiben.

Bei der Acetolyse läßt sich aus dem Lichosan, wenn die Reaktion in derselben Weise wie beim Lichenin ausgeführt wird<sup>7)</sup>, Oktacetyl-cellobiose gewinnen.

<sup>2)</sup> Wir danken Hrn. Prof. Herzog für sein Entgegenkommen.

<sup>3)</sup> H. Pringsheim und G. Kohn, H. 133, 80 [1924].

<sup>4)</sup> vergl. hierzu H. Pringsheim, J. Leibowitz: Zuckerchemie, S. 146, Leipzig

1924.

<sup>5)</sup> H. Pringsheim und A. Genin, H. 140, 299 [1924].

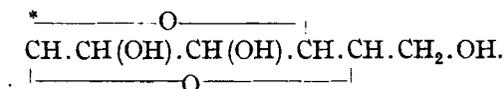
<sup>6)</sup> nach Versuchen des Hrn. Lisz.

<sup>7)</sup> P. Karrer und B. Joos, Bio. Z. 136, 537, und zwar 540 [1923].

Im Gegensatz zu den bisher bekanntgegebenen Glucose-anhydriden wird das Lichosan durch dialysierten Malz-Auszug fermentativ in Glucose gespalten. Die Versuche, durch einen cellobiase-freien Malz-Auszug in Analogie zum Lichenin zur Cellobiose zu gelangen, führten noch zu keinem einwandfreien Ergebnis, da uns die Trennung der Lichenase von der Cellobiase durch Adsorptionsversuch noch nicht ausreichend geglückt ist<sup>8)</sup>.

Die Auffassung, daß die komplexen natürlichen Polysaccharide polymere Grundkörper niedrig molekularer Anhydro-zucker sind, erhält im Vorstehenden die kürzlich geforderten<sup>9)</sup> neuen experimentellen Beweise.

Nimmt man die strukturelle Übereinstimmung des Lichenins und des Lichosans als richtig an, so kann man aus der Methylierung des Lichenins<sup>10)</sup> einen Schluß auf die Konstitution des Lichosans ziehen; da aus dem fast vollkommen methylierten Lichenin 2.3.6-Trimethyl-glucose erhalten wurde, kann es sich nur um ein Glucose-anhydrid-(1.4)(1.5) handeln:



Auch bezüglich der Aufnahmefähigkeit der Methylgruppen verhält sich das Lichosan analog dem Lichenin, nach 4 Arbeitsgängen erreichten wir die Dimethylstufe<sup>11)</sup>, ein Beweis, den wir auch an den Polyamylosen<sup>12)</sup>, den Hexosanen<sup>13)</sup> und der Amylobiose<sup>14)</sup> führen konnten, daß für die schwere Methylierbarkeit nicht der Polymerisationsgrad sondern die Konstitution der Hauptvalenzbindungen verantwortlich ist.

Auf die neue Stütze, welche unsere Theorie des Stärke-Abbaues<sup>15)</sup> durch das eben Gesagte erfährt, besonders aber auf die neuartige Ferment-Synthese, welche wir für die Erklärung der Umwandlung zweier Trisaccharide in Maltose gebraucht haben und die beim Lichosan viel direkter beweisbar wird, werden wir bald in einer neuen Stärke-Arbeit eingehen.

Von Karrer<sup>16)</sup> sind verschiedene Beweise für das analoge physikalische und chemische Verhalten der Cellulose und des Lichenins erbracht worden, die den Gedanken an die strukturelle Identität dieser Polysaccharide nahe legen: beide Polysaccharide sind ausschließlich aus Glucose-Molekülen aufgebaut, sie geben analoge Acetate von der gleichen spezifischen Drehung, gehen bei der Acetolyse teilweise in Oktacetyl-cellobiose über, liefern Natriumhydroxyd-Additionsprodukte gleicher Zusammensetzung, reduzieren Fehling'sche Lösung spurenweise, färben sich nicht durch Jod, nehmen aber in festem Zustande in einer Jodlösung schwarzblaue Farbe an und sind optisch inaktiv<sup>7)</sup>.

Sehr wichtig erscheint uns das parallele Verhalten bei der Methylierung und die Gewinnung derselben Trimethyl-glucose nach der Hydrolyse des Methylo-lichenins<sup>10)</sup> und der Methylo-cellulose. Neben anderen weniger

<sup>8)</sup> vergl. H. Pringsheim, A. Genin, R. Perewosky, Bio. Z. (im Druck).

<sup>9)</sup> R. Kuhn, A. 443, 1, und zwar 25 [1925].

<sup>10)</sup> P. Karrer und Nishida, Helv. 7, 363 [1924].

<sup>11)</sup> nach Versuchen von Frl. Engel.

<sup>12)</sup> vergl. H. Pringsheim und W. Persch, B. 54, 3162 [1921], 55, 1428 [1922].

<sup>13)</sup> nach Versuchen von Hrn. Schapiro; vergl. auch K. Sjöberg, B. 57, 1251 [1924].

<sup>14)</sup> nach Versuchen von Hrn. A. Steingroever.

<sup>15)</sup> H. Pringsheim, B. 57, 1581 [1924].

<sup>16)</sup> Zusammenfassende Darstellung: P. Karrer, Z. Ang. 37, 1003 [1924].

wichtigen parallelen Reaktionen sei noch auf die Tatsache hingewiesen, daß nicht nur das Lichenin<sup>17)</sup>, sondern auch die ausgefällte Kupferammoniak-Cellulose durch das Schnecken-Ferment angegriffen wird<sup>18)</sup>; dazu kommt der Nachweis, daß die fermentative Spaltung der Cellulose<sup>19)</sup> und des Lichenins<sup>20)</sup> zur Cellobiose führt. Auch Oppenheimer<sup>21)</sup> nimmt an, daß man von der „echten“ durch die meisten Fermente unangreifbaren Cellulose durch reine und allmähliche Dispersitätsverschiebungen zu leichter angreifbaren Cellulosen und dann zu Hemi-cellulosen, wie dem Lichenin, gelangen kann.

Der abweichende Verlauf der Drehwertskurve, den Lichenin und Cellulose in Kupferammin-Lösung zeigen, wird von K. Heß<sup>22)</sup> durch die Beimengung von Verunreinigungen bzw. durch die Annahme erklärt, daß das Lichenin ein Gemisch ist. Heß hält es auch für möglich, daß das Lichenin ein anderes Polysaccharid ist.

Schwererwiegend ist nach Untersuchungen von R. O. Herzog<sup>23)</sup> die Beobachtung, „daß im Röntgen-Diagramm des Lichenins sowohl Lage wie Intensität der Interferenzen von denen der Cellulose gänzlich abweichen und somit die krystallisierten Bestandteile beider Stoffe verschieden sind“. Ob hierfür nicht eine verschiedene Anordnung der Strukturmolekeln in der Einheit, welche die Krystallographen „Elementkörper“ nennen und in der nach Herzog<sup>24)</sup> je 4 C<sub>6</sub>-Reste geometrisch in der krystallographischen Zelle zusammengefaßt sind, angenommen werden kann, was in Anbetracht der optischen Inaktivität der Strukturmolekeln röntgenographisch nicht in Erscheinung tritt, muß erst entschieden werden.

Wir selbst haben durch die Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Lichenin und Cellulose einen neuen Beweis für das analoge chemische Verhalten beider Polysaccharide erbracht.

Läßt man Lichenin mit 37-proz. Salzsäure 4 Stdn. unter Umrühren bei Zimmertemperatur stehen, so gewinnt man noch dem Verdunsten der Lösung über Ätzkali im Vakuum-Exsiccator, Entfernen der restlichen Salzsäure mit Silbercarbonat und Ausfällen mit Alkohol ein Disaccharid von der spezifischen Drehung + 36°, während nach 4-tägigem Stehen in der gleichen Reaktionsfolge eine Biose von weit höherer optischer Aktivität, einer spezifischen Drehung von + 110° erhalten wird. Da wir weder diese Körper noch ihre Acetate krystallinisch gewonnen haben und kein Beweis für ihre Einheitlichkeit vorhanden ist, nennen wir sie vorläufig Biose A —  $[\alpha]_D^{20} = + 36^\circ$  — und Biose B —  $[\alpha]_D^{20} = + 110.0^\circ$ .

Da, wie bekannt, gewöhnliche rauchende Salzsäure auf Cellulose nicht einwirkt, unterzogen wir sie einer Vorbehandlung mit überkonzentrierter

<sup>17)</sup> P. Karrer, M. Staub, Weinlagen und B. Joos, *Helv.* **7**, 144 [1924].

<sup>18)</sup> P. Karrer und Illing, *Ergänzungsband Kolloidchem. Ztschr.* **36**, 91 [1925]; P. Karrer und Illing, *Helv.* **8**, 245 [1925].

<sup>19)</sup> H. Pringsheim, *H.* **78**, 266 [1912].

<sup>20)</sup> H. Pringsheim und K. Seifert, *H.* **128**, 284 [1923]; H. Pringsheim und J. Leibowitz, *H.* **131**, 262 [1923]; H. Pringsheim und W. Kusenack, *H.* **137**, 265 [1924].

<sup>21)</sup> C. Oppenheimer, *Die Fermente und ihre Wirkungen*, S. 108, Leipzig 1925.

<sup>22)</sup> K. Heß, *Z. Ang.* **37**, 993 1003 [1924].

<sup>23)</sup> R. O. Herzog und H. W. Gonell, *H.* **141**, 63 [1924].

<sup>24)</sup> vergl. z. B. *Cellulose-Chemie* **6**, 39 [1925].

Salzsäure nach den Angaben von Willstätter<sup>25)</sup> und fällten, bevor der völlige Abbau der Cellulose zu wasser-löslichen Produkten eingetreten war, einen Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden Körper durch Zusatz von Eis aus, den wir der Behandlung mit 37-proz. Salzsäure unterwarfen; hierbei gewannen wir das hochdrehende, aus Lichenin erhaltene Präparat, die Biose B, ohne das niedrigdrehende Disaccharid fassen zu können. Dies gelang uns bei der Einwirkung der 37-proz. Salzsäure auf Cellulose, welche aus ihrer Kupferammin-Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen war; auch die Biose B ließ sich bei längerer Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf die Kupferammin-cellulose gewinnen. Auffallend ist die Übereinstimmung der optischen Aktivität der Biose A mit der Cellobiose, von der sie sich jedoch durch wesentlich geringere Reduktionskraft wie durch die Tatsache unterscheidet, daß sie, wie auch die Biose B, bei der Osazon-Reaktion unter dem Einfluß der verdünnten Essigsäure immer Glucosazon liefert. Der Wandel der Biose A in die Biose B erinnert an die Vorgänge bei der Acetolyse der Cellulose, welche auf dem Wege über die Isocellobiose zur Cellobiose führt<sup>26)</sup>.

Wir haben uns bemüht, den Glycerin-Abbau auch auf die Cellulose zu übertragen und sind bei unvorbereiteter Cellulose zu keinem und bei der Kupferammin-cellulose zu einem noch unsicheren Resultat gelangt. Ermutigender waren die Versuche mit der Cellulose A<sup>27)</sup>; wir erhielten bei energischem Glycerin-Abbau ein wasser-lösliches, nicht reduzierendes Depolymerisat von optischer Inaktivität, wenn auch in geringer Ausbeute. Die Molekulargewichts-Bestimmung dieser Substanz, deren Darstellung wir noch auf anderem Wege versuchen, wird im Hinblick auf die von K. Heß<sup>27)</sup> aus den Drehwertskurven der Cellulose in Kupferammin-Lösungen erschlossene Konstitution der Cellulose als eines zur Assoziation neigenden Glucose-anhydrids von Bedeutung sein.

Neben den von uns am Lichenin gewonnenen, zum Teil neuartigen Erfahrungen betrachten wir die Beobachtungen an der Cellulose als ein Programm, welches uns unter anderem nach und nach ermöglichen soll, die Frage zu lösen, ob zwei polymere Anhydro-zucker möglicher gleicher Strukturformel durch die abweichende Betätigung von Restaffinitäten so, verschieden sein können, wie das Lichenin und die Cellulose.

## Beschreibung der Versuche.

### Lichenin.

#### Lichosan.

Das Lichenin wurde, wie früher beschrieben, hergestellt<sup>28)</sup> und der Glycerin-Abbau in 2-g-Portionen vorgenommen, welche, mit 25 g Glycerin vermischt, im Ölbad  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $240^{\circ}$  erhitzt wurden. Die erkaltete Masse lieferte beim Fällten mit absol. Alkohol ein schwarzgraues Pulver, das wir in kaltem Wasser aufschwämmten. Nach der Filtration vom zum Teil zersetzten Lichenin fällten wir das Lichosan aus seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol

<sup>25)</sup> R. Willstätter und L. Zechmeister, B. 46, 2401 [1913].

<sup>26)</sup> K. Heß, W. Weltzien und R. Singer, A. 448, 71 [1925].

<sup>27)</sup> vergl. K. Heß, W. Weltzien und E. Meßmer, A. 435, 1 [1923]. Wir danken Hrn. Prof. Heß für die Überlassung des wertvollen Präparates.

<sup>28)</sup> P. Karrer, B. Joos, M. Staub, Helv. 6, 800 [1923]; Hönlig, Schaubert M. 8, 452 [1887].

aus, saugten es auf der Nutsche kurz ab und befeuchteten es, bevor es gänzlich trocken geworden war, mit Äther, um es dann in einem Chlorcalcium-Exsiccator zu trocknen. So erhielten wir es für die Molekulargewichts-Bestimmung wasserlöslich, da das Präparat beim scharfen Absaugen auf der Nutsche oder beim Trocknen durch Erwärmen teilweise unlöslich wurde.

0.1114 g Sbst.: 0.1818 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.08). Ber. C 44.42, H 6.21. Gef. C 44.30, H 6.51.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

$$M = (K \cdot p) / (P \cdot \Delta)$$

K = 1850, P = 10, I. p = 0.0720, Δ = 0.070, M. = 190.

II. p = 0.0950, Δ = 0.099, M. = 177.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. M. 162.08.

#### Lichosan-acetat<sup>20)</sup>.

1 g Lichosan wurde mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und nach Zugabe von einem Körnchen Chlorzink aufgeköcht, wobei die Reaktion unter Aufschäumen eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen; das so ausgefällte Acetat wurde nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum-Exsiccator zweimal in heißem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Abkühlen als flockiges Pulver wieder ausschied.

0.1058 g Sbst.: 0.1932 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (288.12). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 49.80, H 5.86.

Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol:

K = 7200, P = 10, I. p = 0.1001, Δ = 0.228, M. = 316.

II. p = 0.1102, Δ = 0.225, M. = 353.

III. p = 0.0926, Δ = 0.164, M. = 407.

IV. p = 0.1463, Δ = 0.236, M. = 446.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Chloroform bei t = 20°

1. v = 5.0, α = 0.14°, p = 0.0214, l = 1, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = - 32.70.

2. v = 5.0, α = 0.28°, p = 0.0412, l = 1, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = - 31.7°.

#### Acetolyse des Lichosans.

Die Acetolyse des Lichosans wurde analog der des Lichenins durchgeführt<sup>7)</sup>. 1 g Lichosan übergossen wir mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 ccm einer Acetolysen-Lösung, die wir uns aus 5 g Essigsäure-anhydrid und 3 g konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung herstellten, und erhitzen 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Min. auf 115–118°. Hierauf gossen wir auf Eis, wobei die ausfallende Masse bald fest wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhielten wir die typischen Nadeln der Oktacetyl-cellobiose. Ausbeute 0.11 g. Schmp. 224°. Misch-Schmelzpunkt mit Oktacetyl-cellobiose (aus Cellulose) 225°.

4.0 mg Sbst.: 7.250 mg CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (518.44). Ber. C 49.54, H 5.65. Gef. C 49.42, H 5.71.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Chloroform bei t = 20°.

v = 1.0, α = + 0.28°, p = 0.014, l = 0.5, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 40.0°.

Oktacetyl-cellobiose aus Cellulose: + 42°.

<sup>20)</sup> Wenn auch die Möglichkeit besteht, daß unser Präparat Abwandlungsprodukte enthält, so wird der Wert der Molekulargewichts-Bestimmung dadurch nicht berührt.

## Salzsäure-Abbau des Lichenins.

## Biöse A.

2 g Lichenin wurden 4 Stdn. mit 5 ccm 37-proz. Salzsäure bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren stehen gelassen, wobei das Lichenin allmählich in Lösung ging. Nach dem Verdunsten der Lösung über Ätzkali im Vakuum-Exsiccator wurde der Rückstand in Wasser gelöst, vom unangegriffenen Lichenin abfiltriert und von der überschüssigen Salzsäure mit Silbercarbonat befreit. Wir filterten vom ausgeschiedenen Silberchlorid ab, entfernten das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff und dampften die filtrierte Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen ein. Durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol erhielten wir die Biöse A als flockiges weißes Pulver, das wir durch mehrfaches Umfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol reinigten.

0.1936 g Stbst.: 0.2928 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (342.24). Ber. C 42.11, H 6.43. Gef. C 42.23, H 6.23.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

K = 185<sup>0</sup>, P = 10, p = 0.1136, Δ = 0.060, M. = 350.

p = 0.1660, Δ = 0.085, M. = 361.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>. Ber. M. 342.24.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei t = 20°:

v = 5.0, α = +0.74<sup>0</sup>, p = 0.1072, l = 1, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +34.51.

v = 5.0, α = +1.50<sup>0</sup>, p = 0.2063, l = 1, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +36.35<sup>0</sup>.

Bestimmung der Reduktionskraft: 0.0414 g verbrauchen 2.1 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub>-Lösung, entsprechend 13.4 mg Cu = 25% der Reduktionskraft der Cellobiose.

Die Biöse A wurde weder durch Hefe-Maltase noch durch Emulsin, dagegen durch dialysierten Malz-Auszug — wenn auch nicht quantitativ bis zur Cellobiose-Stufe — gespalten.

## Acetylierung der Biöse A.

1 g getrocknetes und gepulvertes Material wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid vermischt; zu der Mischung setzten wir eine eisgekühlte Lösung von 0.5 ccm Schwefelsäure in 3 ccm Essigsäureanhydrid hinzu. Wir erhitzen das Gemisch bis zum Sieden, wobei unter Aufschäumen die Reaktion eintrat, und gossen die gewonnene Lösung nach dem Abkühlen auf Eis. Die anfänglich ölige Masse wurde bald fest. Nach reichlichem Waschen mit Wasser, Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator und zweimaligem Umfällen aus heißem Alkohol erhielten wir ein weißes Pulver, das in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich war.

0.0834 g Stbst.: 0.15511 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (518.44). Ber. C 49.54, H 5.65. Gef. C 49.41, H 5.65.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Chloroform bei t = 20°:

v = 5.0, α = +0.52<sup>0</sup>, p = 0.1198, l = 0.5, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +43.5<sup>0</sup>.

## Biöse B.

Zu der Biöse B gelangten wir auf demselben Wege wie zur Biöse A, aber indem wir die 37-proz. Salzsäure vier Tage unter Umrühren auf das Lichenin einwirken ließen.

0.1022 g Stbst.: 0.1570 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (342.24). Ber. C 42.11, H 6.43. Gef. C 41.89, H 6.59.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

$$K = 1850, P = 15, p = 0.1022, \Delta = 0.067, M. = 340.$$

$$p = 0.1702, \Delta = 0.037, M. = 313.$$



Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei  $t = 20^\circ$ .

$$v = 5.0, [\alpha] + 1.97^\circ, p = 0.0906, l = 1, [\alpha]_{10}^{20} = +108.7^\circ.$$

$$v = 5.0, [\alpha] + 2.51^\circ, p = 0.1120, l = 1, [\alpha]_{10}^{20} = +112.0^\circ.$$

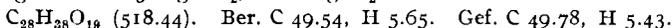
Bestimmung der Reduktionskraft: 0.048 g verbrauchen 0.9 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung, entsprechend 5.76 mg Cu = 9% der Reduktionskraft der Cellobiose.

Die Biöse B wurde weder durch Hefe-Maltase noch durch Emulsin noch durch dialysierten Malz-Auszug gespalten.

### Acetylierung der Biöse B.

Die Acetylierung der Biöse B wurde in der gleichen Weise wie die der Biöse A ausgeführt.

0.1260 g Sbst.: 0.2300 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O.



Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Chloroform bei  $t = 20^\circ$ :

$$v = 5.0, \alpha = +1.24^\circ, p = 0.1082, l = 0.5, [\alpha]_{10}^{20} = +114.6^\circ.$$

### Cellulose.

Vorbehandlung mit überkonzentrierter Salzsäure.

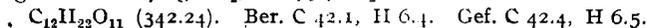
5 g gereinigte Baumwolle (Kahlbaum) wurden in 50 ccm überkonzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.23,  $t = 14^\circ$ ) unter 70 Min. langem Schütteln in der Maschine gelöst und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, wobei 85% des Ausgangsmaterials nach dem Waschen und Trocknen in Gestalt eines weißen Pulvers ausfielen.

### Biöse B.

Nach zahlreichen Vorversuchen wurde die folgende Versuchsanordnung als die geeignetste befunden: Wir übergossen 2 g obigen Materials mit 16 ccm 37-proz. Salzsäure und ließen in der Stöpselflasche 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, wobei zuerst eine gelatinöse Masse, dann eine dickflüssige, opalisierende Lösung erzielt wurde. Diese verdunsteten wir in dünner Schicht im Vakuum-Exsiccator über gepulvertem Ätzkali; dann laugten wir mit 50 ccm kaltem Wasser aus und fällten aus der eingedunsteten Lösung, nach Entfernung der restlichen Salzsäure durch Silbercarbonat, mit absol. Alkohol.

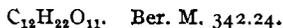
Da der größte Teil des mit Salzsäure behandelten Materials in Wasser unlöslich blieb, gewannen wir die Biöse B nur in 5-proz. Ausbeute. Es gelang bei der so vorbehandelten Cellulose nicht, zur Biöse A zu kommen. Diese Stufe wurde zu rasch durchschritten, nach 1-2-tägiger Einwirkung gewannen wir Biosen vom Drehwert von  $48^\circ$  und mehr. Bei 3-tägiger Behandlung mit der 37-proz. Salzsäure wurde diese Stufe durchschritten und eine Substanz vom Drehwert  $123^\circ$  erhalten, die nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol mit Wasser auf  $102^\circ$  herunterging und dort stehen blieb.

0.1202 g Sbst.: 0.1876 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O.



Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

$$K = 1850, P = 10, p = 0.1055, \Delta = 0.058, M. = 338.$$



Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei  $t = 20^\circ$ .

$$v = 5.0, \alpha = +1.30^\circ, p = 0.1283, l = 0.5, [\alpha]_D^{20} = +102^\circ.$$

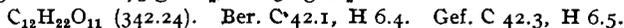
#### Biose A und Biöse B aus Kupferammin-cellulose.

Die Lösung und Ausfällung der Watte in Kupferammin-Lösung nahmen wir nach einer freundlichst von Hrn. Prof. W. Traube zur Verfügung gestellten Anweisung vor. Das Abpressen der ausgefällten Cellulose erwies sich nicht als vorteilhaft; wir nahmen deshalb die Entwässerung durch absol. Alkohol vor, den wir einmal erneuerten, und vollendeten sie durch absol. Äther. Schließlich trockneten wir 24 Stdn. bei  $37^\circ$ .

#### Biose A.

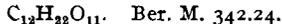
4 g Cellulose wurden  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit 20 ccm Salzsäure (37-proz.) in der Maschine geschüttelt, die leicht bewegliche Lösung auf drei große Schalen in dünner Schicht verteilt und möglichst rasch im Vakuum-Exsiccator über gepulvertem Ätzkali verdunstet. Die Aufarbeitung geschah in der vorher geschilderten Weise. Ausbeute 7%.

$$0.1465 \text{ g Subst.: } 0.2273 \text{ g CO}_2, 0.0852 \text{ g H}_2\text{O}.$$



Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

$$K = 1850, P = 10, p = 0.1954, \Delta = 0.070, M. = 386.$$



Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei  $t = 20^\circ$ :

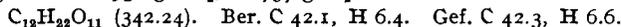
$$v = 5.0, \alpha = +0.03^\circ, p = 0.0822, l = 0.5, [\alpha]_D^{20} = +36.4^\circ.$$

Nach der Umfällung aus Alkohol blieb die Drehung unverändert.

#### Biose B.

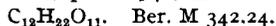
Die Behandlung wurde ohne Schütteln 24 Stdn. durchgeführt, bei analoger Aufarbeitung war die Ausbeute 10%.

$$0.1250 \text{ g Subst.: } 0.1938 \text{ g CO}_2, 0.0737 \text{ g H}_2\text{O}.$$



Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser:

$$K = 1850, P = 10, p = 0.1942, \Delta = 0.100, M. = 361.$$



Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei  $t = 20^\circ$ .

$$v = 5.0, \alpha = +1.08^\circ, p = 0.1036, l = 0.5, [\alpha]_D^{20} = +104.4^\circ.$$