

ein Endprodukt der Hydrolyse verursacht sind (Maltose?). Für eine bestimmtere Aussage in dieser Beziehung muß die Fraktionierung der Präparate bzw. die in Frage stehende Hydrolyse weiter durchgeführt werden.

Das Acetylierungsprodukt von Fraktion IV wurde einer besonderen Fraktionierung unterworfen. 14,5 g Substanz wurden 3-mal mit je 200 ccm Methylalkohol-Äther (1:1) je 6 Stdn. geschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach dem Eindunsten 3,8 g eines Acetats von $[\alpha]_D^{20} = +141,02^0$ (in Chloroform); Essigsäure-Gehalt 64,48%. Der in der Hitze unlöslich gebliebene Anteil wurde durch Lösen in 250 ccm Methylalkohol unter Zusatz von Benzol und langsames Erkaltenlassen in die drei Fraktionen IVa, b und c zerlegt, deren Eigenschaften auch in Tabelle I wiedergegeben sind.

In ähnlicher Weise wurde Fraktion V weiter aufgeteilt. 13,7 g dieses Präparates wurden in 200 ccm Benzol in der Wärme gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Petroläther in die Fraktionen Va, b, c und d zerlegt, deren Eigenschaften ebenfalls in Tabelle I zusammengestellt sind.

307. Kurt Hess und Carl Trogus: Zur Cellulose-Frage.

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

(Eingegangen am 15. August 1928.)

Die Heranziehung von Methoden chemischer und physikalischer Natur hat in den letzten Jahren zur Beobachtung einer großen Zahl neuartiger Erscheinungen auf dem Cellulose-Gebiet geführt. Die ungewöhnlich große fachliche Vielseitigkeit der Arbeitsweise hat indessen zur Folge, daß dem einzelnen eine gleichmäßige kritische Beurteilung aller Versuchs-Ergebnisse, im besonderen in ihrer Bedeutung für Konstitutions-Fragen, erschwert ist. Die in der letzten Zeit auf Grund von Untersuchungen verschiedener Arbeitsrichtungen vorgetragenen Auffassungen über den Bau der Cellulose widersprechen einander derart, daß die Vielseitigkeit der Methoden, die man jetzt ihrer Erschließung dienstbar zu machen sucht, einer allseitig übereinstimmenden Auffassung nicht weniger hinderlich zu sein scheint, als lange Zeit ein völliger Mangel daran.

Im Folgenden wird versucht, Ergebnisse chemisch-präparativer Arbeitsrichtung mit denen röntgenographischer Untersuchungen in Zusammenhang zu bringen.

I. Ergebnisse der Acetolyse.

Bei Versuchen, die Konstitution der Cellulose aus ihrem Faser-Diagramm zu erschließen, hat man mehrfach die Voraussetzung gemacht¹⁾, daß Cellulose aus Cellobiose-Resten aufgebaut ist. Man hält diese Voraussetzung durch die Angaben gesichert, daß 1) Cellobiose in 60-proz. Ausbeute aus Cellulose gebildet wird²⁾, und 2) Cellobiose unter Bedingungen entsteht,

¹⁾ M. Polanyi, Naturwiss. **9**, 288 [1921]; R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. **34**, 386 [1921]; K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 593 [1928].

²⁾ K. Freudenberg, B. **54**, 767 [1921].

Tafel I.

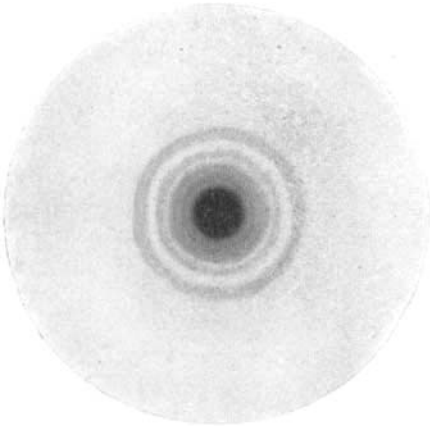


Fig. 1. Hexaacetyl-biosan von Hess und Friese.

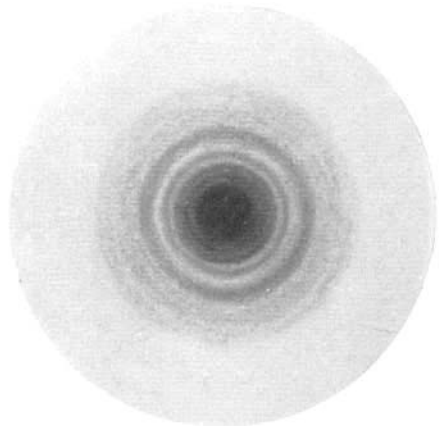


Fig. 2. Hexaacetyl-biosan von Bergmann und Knehe.

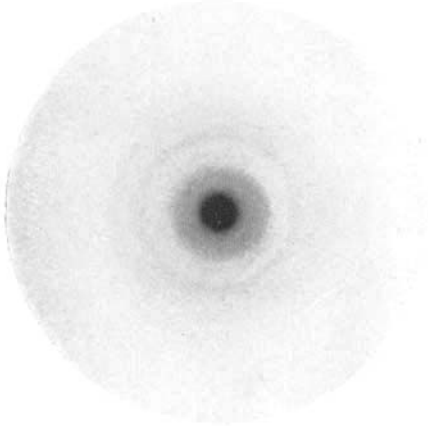


Fig. 3. Acetat II.

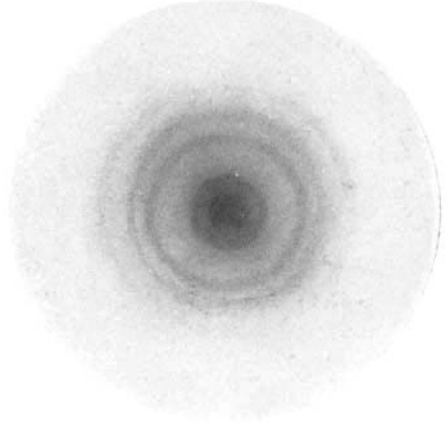


Fig. 4. Acetat I.



Fig. 5. Biosan von Hess und Friese.

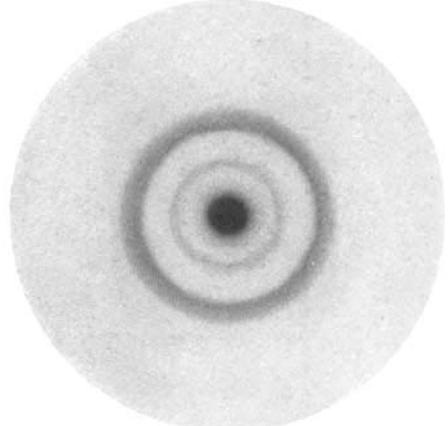


Fig. 6. Hydrat-cellulose.

Tafel II.

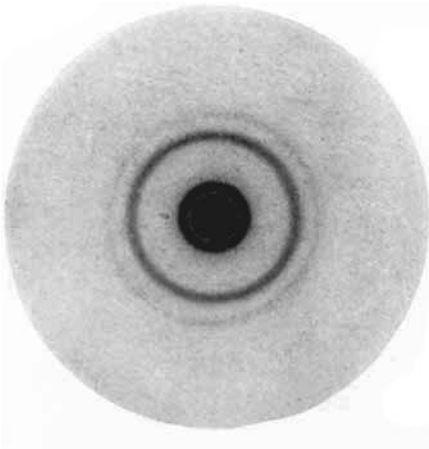


Fig. 7. Hexamethyl-biosan.

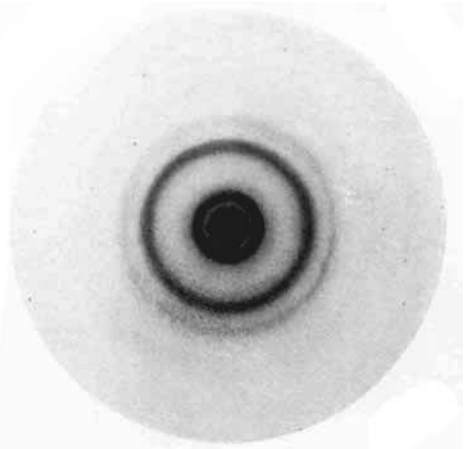


Fig. 8. Trimethyl-cellulose (Krist. von Hess und Pichelmayer).

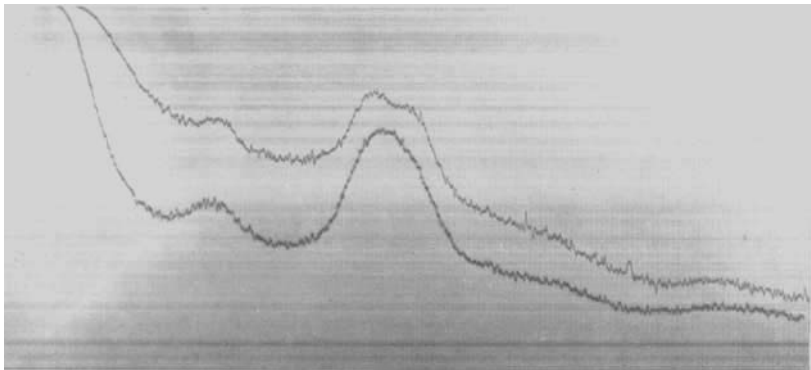


Fig. 9. Obere Kurve entspricht dem Biosan von Hess und Friese.
Untere Kurve entspricht der Hydrat-cellulose.

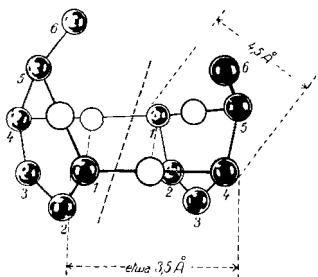


Fig. 11.

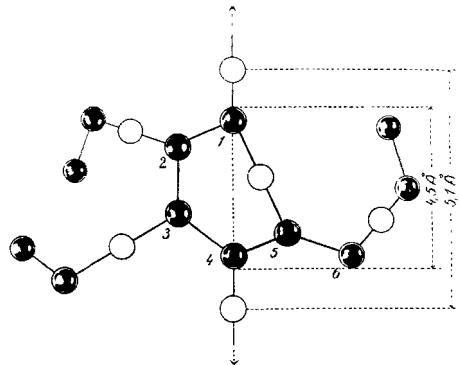


Fig. 19.

Tafel III.

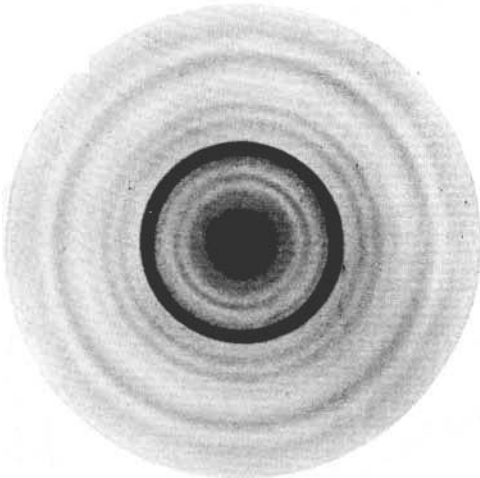


Fig. 12. Glucose.

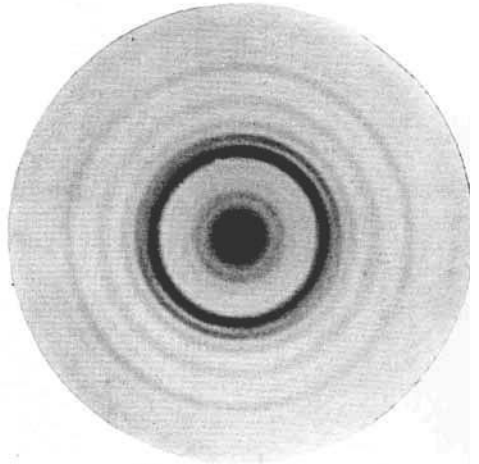


Fig. 13. Mannose.



Fig. 14. Cellobiose.

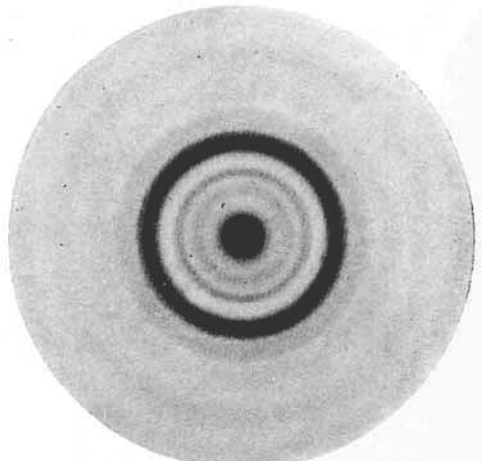


Fig. 15. Lactose.

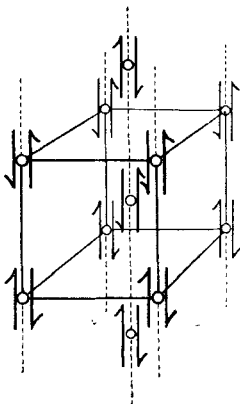


Fig. 17.

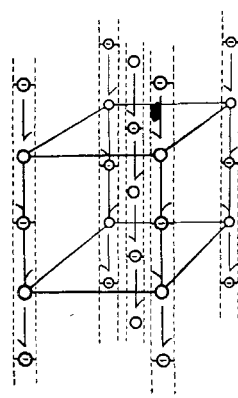


Fig. 18.

Tafel IV.

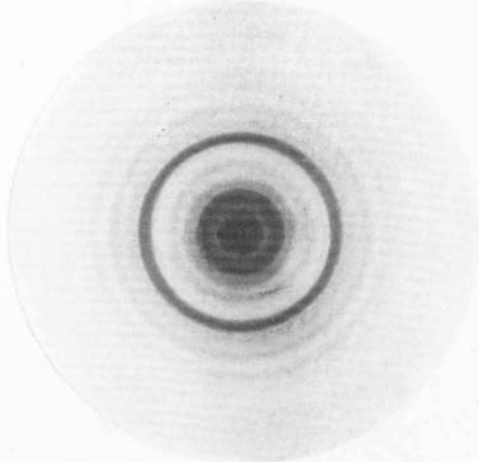


Fig. 16. 2,3,6-Trimethyl-glucose.

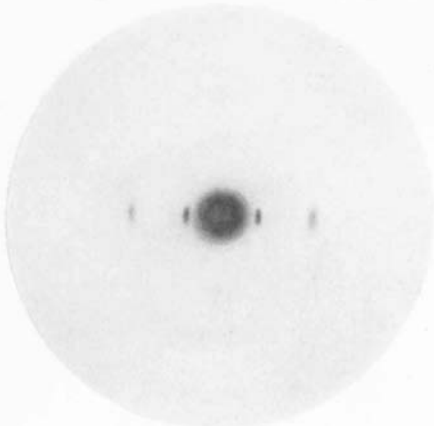


Fig. 20. Faser-Diagramm von Trimethyl-cellulose aus Ramie.

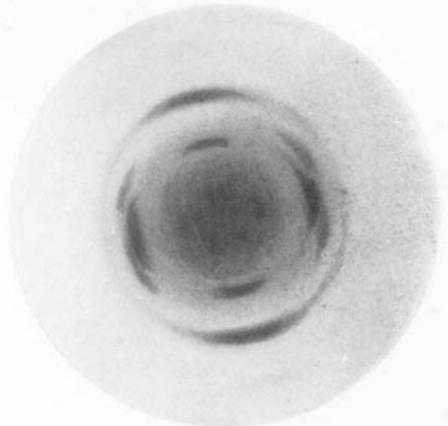


Fig. 21.

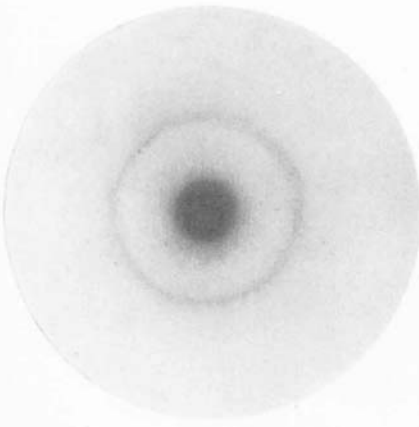


Fig. 22. „amorphe“ Cellulose.

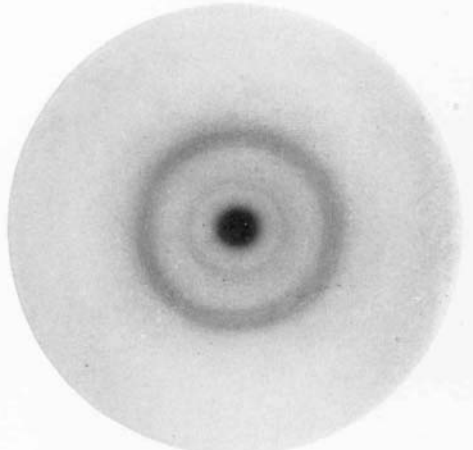


Fig. 23. Diagramm von Fig. 22 nach dem Auflösen und Wiederausfällen aus Kupferamin-Lösung.

unter denen Glucose nicht in Cellobiose übergeht³⁾. Beide Angaben sind für eine Sicherung dieser Voraussetzung unbrauchbar.

Zu 1): Der Angabe einer 60-proz. Cellobiose-Ausbeute liegt die bekannte Annahme⁴⁾ zugrunde, daß der Mechanismus der Cellobiose-Bildung dem der Glucose-Bildung aus Cellobiose entspricht. K. Freudenberg⁵⁾ und P. Karrer⁶⁾ bestimmen den Betrag an Glucose, der aus Cellobiose unter den Bedingungen der Cellobiose-Bildung entsteht und stellen ihn zugunsten der Cellobiose-Ausbeute bei der Acetolyse der Cellulose in Rechnung. Es hat sich als unrichtig erwiesen, daß die Cellobiose-Bildung aus Cellulose auch nur annähernd einem Mechanismus wie dem der Spaltung von Cellobiose zu Glucose entspricht. Cellobiose entsteht bei der Acetolyse aus Cellulose über das Anhydrid einer Biose in Ausbeute von 50% d. Th.⁷⁾ Das Biose-anhydrid selbst kann in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Bei der Spaltung des Biose-anhydrids entstehen ferner in Ausbeute von etwa 14—15% d. Th.⁸⁾ ein der Chitose analog gebautes Hexose-anhydrid⁹⁾, das den bisherigen Bearbeitern der Cellulose-Acetolyse entgangen ist, sowie in Ausbeute von etwa 25% d. Th. α - und β -Glucose-pentacetat. Cellobiose wird unter denselben Bedingungen unmittelbar und nur zu Glucose-pentacetat gespalten. Der Cellobiose-Bildung aus Cellulose und der Glucose-Bildung aus Cellobiose liegen also völlig verschiedene Reaktions-Mechanismen zugrunde. Dadurch werden die angeführten Berechnungen der Cellobiose-Ausbeute hinfällig.

Zu 2): Die Tatsache, daß Glucose unter den Bedingungen der Acetolyse nicht in Cellobiose übergeht, beweist nicht die Behauptung, daß Cellobiose in der Cellulose vorgebildet ist. Der Cellobiose-Bildung geht die Bildung eines Biosan-acetats voran, für dessen Entstehung andere Vorgänge in Frage kommen, als für die Reversion von Glucose zu Cellobiose¹⁰⁾.

Nach dem sich die Beweisführung als unrichtig erwiesen hat, die man einer röntgenographischen Struktur-Bestimmung der Cellulose glaubte zugrunde legen zu können, kann es nur von zweifelhaftem Wert sein, bei Röntgen-Betrachtungen an der Cellulose von der Voraussetzung auszugehen, daß Cellobiose in ihr vorgebildet ist. Da durch Beobachtungen an Lösungen und Schmelzflüssen von Cellulose und ihren Derivaten¹¹⁾ wahrscheinlich geworden ist, daß die Cellulose überhaupt keine glucosidische Disaccharid-Bindung enthält, müssen irgendwelche Voraussetzungen nach dieser Richtung zurückgestellt werden. Wir fragen, ob die Röntgen-Untersuchung ohnedies Anhaltspunkte zur Ermittlung von Struktur Faktoren der Cellulose bietet.

³⁾ P. Karrer, Ztschr. angew. Chem. **37**, 1006 [1924].

⁴⁾ H. Ost, A. **398**, 323 [1913].

⁵⁾ l. c. ⁶⁾ Helv. chim. Acta **4**, 174 [1921].

⁷⁾ H. Friese und K. Hess, A. **456**, 41 [1927].

⁸⁾ Minimalausbeute.

⁹⁾ Die ausführliche Abhandlung darüber wird a. a. O. erscheinen; vergl. den Vortrag von K. Hess auf der Naturforscher-Versammlung Hamburg 1928.

¹⁰⁾ E. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, Journ. Pharm. Chim. [3] **21**, 129 [1920].

¹¹⁾ K. Hess und E. Meßmer, A. **435**, 18 [1923]; E. Meßmer, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 369 [1927]; K. Hess und G. Schultze, A. **448**, 99 [1926], **455**, 81 [1928]; C. Trogus und M. Abdel Shahid, Naturwiss. **16**, 315 [1928].

II. Röntgenographische Untersuchungen.

Bekanntlich hat die Ausmessung des Röntgen-Diagramms natürlicher Cellulosefasern (Ramie) auf der Grundlage der von M. Polanyi¹²⁾ gegebenen Schichtlinien-Beziehung eines Faser-Diagramms zu der Größe einer Elementarzelle von nur 10.3 Å Kantenlänge in Richtung der Faserrichtung und 7.8 Å bzw. 8.7 Å für die anderen Kanten geführt. Während die Forscher, die diese Bestimmung zuerst ausführten, wohl mehr zu der Ansicht neigten, daß mit der Begrenzung dieser Zelle eine obere Begrenzung des Cellulose-Moleküls gegeben ist, wird in neuerer Zeit angenommen, daß die in Richtung der Faser-Längsachse auftretende Identitätsperiode nicht mit einer oberen Begrenzung des Cellulose-Moleküls in dieser Richtung zusammenfällt¹³⁾.

Im besonderen haben O. L. Sponsler und W. H. Dore angenommen, daß diese Periode nur auf eine regelmäßige Wiederholung einer C₁₂-Gruppe im Cellulose-Molekül hindeutet, das selbst in dieser Richtung um ein Vielfaches größer ist. Unter Berücksichtigung der Atomabstände und der Raumerfüllung eines amylenoxydischen Ringes in jeder C₆-Gruppe soll die C₁₂-Gruppe in der Faserrichtung gerade die Entfernung von 10.3 Å ausfüllen. Die Autoren nehmen an, daß die C₁₂-Gruppen in dieser Richtung durch glucosidische Bindungen verknüpft sind. Entsprechend den anderen Dimensionen der Elementarzelle sollen die C₁₂-Gruppen senkrecht oder nahezu senkrecht zur Faserrichtung in Entfernungen von 5.4 Å bzw. 6.1 Å¹⁴⁾ angeordnet sein. In dieser Richtung soll der Zusammenhalt durch „secondary valence forces“ bewirkt sein, so daß das Cellulose-Molekül die Form einer Kette von großer Länge in Richtung der Faser-Längsachse hätte.

Durch dieses Strukturprinzip lassen sich gewisse Eigenschaften der Cellulose erklären. Es wird auf die Quellung der Fasern hingewiesen, die bekanntlich in der Faserrichtung sehr klein oder 0 ist, quer dazu aber große Beträge erreicht, und auf ihre Festigkeit, die in der Längsrichtung größer als in der Querrichtung ist¹⁵⁾. Ferner werden die Eigenschaften der ver-

¹²⁾ M. Polanyi, Ztschr. Physik **7**, 149 [1921]; M. Polanyi und K. Weißenberg, Ztschr. Physik **9**, 123, **10**, 44 [1922].

¹³⁾ O. L. Sponsler und W. H. Dore, Colloid Symposion Monograph **4**, 174 [1926], vergl. auch die letzte Mitteilung Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1940 [1928]; H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; G. Mie, H. Staudinger, J. Hengstenberg, H. Johner und R. Singner, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927]; K. H. Meyer und H. Mark, B. **61**, 593 [1928]; vergl. dazu besonders aber auch J. R. Katz, Ergebn. exakt. Naturwiss. **3**, 363 (J. Springer, Berlin 1924), **4**, 185 [1925].

¹⁴⁾ Über die Abweichung dieser Werte von denen von Polanyi, Herzog u. a. vergl. die Originalmitteilungen, sowie O. L. Sponsler, Naturwiss. **16**, 263 [1928]; M. Polanyi, Naturwiss. **16**, 263 [1928].

¹⁵⁾ Wir glauben, demgegenüber darauf hinweisen zu müssen, daß Eigenschaften wie Festigkeit in den verschiedenen Richtungen des Fasergebildes nicht als Beweis für eine Kettenstruktur der Cellulose herangezogen werden können. Die Festigkeit eines derartigen Gebildes hängt in erster Linie nicht von der Festigkeit der Bausteine (Micelle), sondern von der Größe der Kräfte ab, mit der die Bausteine an ihren Grenzflächen zusammengehalten werden. Für die Quellung quer zur Faserrichtung gilt Ähnliches, solange nicht bewiesen ist, daß die Quellung intramicellar erfolgt. Dasselbe ist zu der Deutung der Schrumpfung in Längsrichtung bei der Mercerisierung der Fasern als Verbiegung der Glucose-Ketten (Meyer und Mark) zu sagen; vergl. dazu ferner Sponsler und Dore, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1947 [1928].

esterten Fasern mit einem geringeren Zusammenhalt quer zur Faserachse in Zusammenhang gebracht, und schließlich soll durch einen derartigen Bau auch das topochemische Durchreagieren verständlich sein.

Grundsätzlich gleiche Überlegungen haben unlängst K. H. Meyer und H. Mark angestellt. Auch diese Autoren deuten das Faser-Diagramm im Sinne eines langen, fadenförmigen Moleküls, in dem Cellobiose-Gruppen durch glucosidische Brücken in Richtung der Faserachse verknüpft sind. Auch hier wird die Auffassung über eine glucosidische Bindung aller Glucose-Gruppen im Cellulose-Molekül durch die Überlegung für bewiesen gehalten, daß bei Berücksichtigung der Atomabstände der C—C-Bindung von 1.5 Å und der C—O-Bindung von 1.2 Å, sowie der Raumerfüllung eines amylenoxydigen Ringes in der C₆-Gruppe zwei C₆-Gruppen sich gerade so anordnen lassen, daß eine Dimension von 10.3 Å herauskommt. Die Auffassung dieser Autoren unterscheidet sich von der von Sponsler und Dore durch eine etwas andere Art der Verknüpfung der Glucose-Gruppen in den Ketten¹⁶⁾, was aber für die grundsätzliche Auffassung wohl nur von untergeordneter Bedeutung ist. Auch Meyer und Mark versuchen, mit ihrer Auffassung der Cellulose als ein normales Polysaccharid von hoher Ordnung den bekannten Eigenschaften gerecht zu werden. Ihre Folgerungen gehen dabei sehr weit.

Gegenüber den zahlreichen Versuchen, aus dem Röntgen-Diagramm Strukturaktoren der Cellulose zu ermitteln, fällt der Mangel an Erfahrungen bei entsprechenden Versuchen an strukturechemisch bekannten Kohlenhydraten auf. Es bedarf der Untersuchung an bekannten Zuckern, um die Frage zu prüfen, ob diese sich in der Beziehung von Struktur und Röntgen-Bild so grundsätzlich von Cellulose unterscheiden, wie man es nach den Ausführungen der genannten Autoren erwarten sollte. Im besonderen sind mit dem Cellulose-Diagramm die Röntgen-Diagramme der Kohlenhydrate und Zucker zu vergleichen, die aus der Cellulose hervorgehen und teils strukturechemisch bekannt (Glucose und Cellobiose), teils in ihrer molekularen Begrenzung zuverlässiger definiert sind, als die Cellulose (Biosan von Hess und Friese), um auf diesem Wege die Verschiebungen im Cellulose-Molekül zu erschließen, die für die weitgehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Abbauprodukte maßgebend sind. Die Röntgen-Untersuchung des Biosans und seiner Derivate sei vorangestellt.

1. Biosan von Hess und Friese.

a) Hexacetyl-biosan: Wegen der Kleinheit der Krystallnadelchen waren wir bis jetzt auf die Methode von Debye-Scherrer angewiesen (vergl. Fig. 1 der Tafeln, S. 1982/1983).

Verglichen mit dem Triacetat der Cellulose, das unter Erhaltung der Faserstruktur gewonnen wurde (im Folgenden Acetat I genannt), ergibt sich eine deutliche Verschiedenheit (vergl. Fig. 4).

¹⁶⁾ Die Verknüpfung der Glucose-Gruppen bei Sponsler und Dore macht zwar die Vereinigung von 2 C₆-Gruppen zu einer Identitätsperiode besonders verständlich. Sie wäre allerdings nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Cellobiose ein sekundäres Umlagerungsprodukt ist.

Ring	Intensität	Acetyl-biosan		Intensität	Acetyl-cellulose II	
		$\sin^2 \delta/2$	$d^{17)}$ in Å		$\sin^2 \delta/2$	d in Å
1	stark	0.0053	10.7	stark	0.0053	10.7
2	stark	0.0093	8.04	stark	0.0093	8.04
3	mäßig stark	0.0138	6.59	mäßig stark	0.0139	6.58
4	sehr stark	0.0249	4.92	sehr stark	0.0242	4.98
5	schwach	0.0367	4.04	schwach	0.0355	4.10
6	mäßig stark	0.0435	3.69	mäßig stark	0.0424	3.75
7	mäßig stark	0.0554	3.27	mäßig stark	0.0553	3.27
8	sehr schwach	0.0680	2.96	schwach	0.0655	3.01
9	äußerst schwach	0.0760	ca. 2.8	äußerst schwach	0.0773	2.78
10	schwach	0.0917	2.54	äußerst schwach	0.0878	2.59
11	sehr schwach	0.1261	2.14	sehr schwach	0.1287	2.12

Acetyl-cellulose I.

Ring	Intensität	$\sin^2 \delta/2$	d in Å
1	sehr stark	0.0044	11.65
2	schwach	0.0107	7.5
3	sehr stark	0.0206	5.33
4	sehr stark	0.0353	4.13
5	stark	0.0502	3.45
6	sehr schwach	0.0655	3.01
7	sehr schwach	0.0855	2.64

Es wurde beobachtet, daß sich das Diagramm der Acetyl-cellulose nach dem vorsichtigen Umfällen aus Chloroform mit Äther typisch ändert (im Folgenden Acetat II genannt). Es geht in ein Diagramm (vergl. Fig. 3) über, das mit dem des Hexacetyl-biosans von Hess und Friese identisch ist¹⁸⁾ (vergl. obige Tabelle).

b) Biosan: Das Diagramm (vergl. Fig. 5) des durch vorsichtige Verseifung aus dem Hexacetat hervorgehenden Kohlenhydrates ermöglichte die Vermessung von 6 Ringen.

¹⁷⁾ d = Netzebenen-Abstand.

¹⁸⁾ Wie aus einer kürzlich erschienenen vorläufigen Notiz von M. Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke (Naturwiss. **16**, 464 [1928]) hervorgeht, haben die Autoren eine ähnliche Feststellung für das Biosan von M. Bergmann und E. Knehe gemacht, wobei sie das Acetyl-biosan offenbar nur mit umgefällter Acetyl-cellulose verglichen haben. Sie geben in einer Anmerkung an, daß sie das Biosan von Hess und Friese ebenfalls untersucht haben. Um Mißverständnissen vorzubeugen, teilen wir mit, daß unsere Untersuchung lange vor dem Erscheinen dieser „Vorläufigen Mitteilung“ in Gang und zum großen Teil bereits abgeschlossen war. Wir haben auch das Bergmannsche Biosan-acetat röntgenographisch untersucht (vergl. Fig. 2), wobei sich Identität des Diagramms mit dem umgefällter Acetyl-cellulose ergeben hat. Bei der Darstellung des Bergmannschen Biosan-acetats haben wir das von Bergmann und Knehe (A. **445**, 1 [1925]) beschriebene Tetraacetat nicht beobachtet. Wegen des sehr unscharfen Schmelzpunktes muß es vorläufig noch unbestimmt bleiben, ob das Bergmannsche Biosan-hexacetat chemisch einheitlich ist. Auch uns ist es bisher noch nicht gelungen, die Bergmannschen Präparate bis zum einheitlichen Schmelzpunkt zu reinigen. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß der krystallisierte Anteil in den Bergmannschen Präparaten mit dem Biosan-acetat von Hess und Friese identisch ist.

Ring	Biosan			Hydrat-cellulose		
	Intensität	$\sin^2 \delta/2$	d in Å	Intensität	$\sin^2 \delta/2$	d in Å
1	stark	0.0109	7.45	stark	0.0103	7.75
2	sehr stark	0.0296	4.49	sehr stark	0.0303	4.45
3	sehr stark	0.0359	4.08	sehr stark	0.0343	4.18
4	schwach	0.0609	3.12	schwach	0.0595	3.16
5	schwach	0.0877	2.59	schwach	0.0883	2.59
6	schwach	0.1219	2.19	schwach	0.1219	2.19

Das Diagramm stimmt mit der aus Kupfer-ammin-Lösung oder Viscose gefällten Cellulose (Hydrat-cellulose) recht gut überein (vergl. Fig. 6).

c) Hexamethyl-biosan: Das Diagramm (vergl. Fig. 7) stimmt mit dem Diagramm von Trimethyl-cellulose (Hess und Pichlmayr) überein (vergl. Fig. 8).

Ring	Hexamethyl-biosan			Trimethyl-cellulose		
	Intensität	$\sin^2 \delta/2$	d in Å	Intensität	$\sin^2 \delta/2$	d in Å
1	sehr stark	0.0047	11.3	sehr stark	0.0046	11.3
2	schwach	0.0213	5.20	schwach	0.0220	5.20
3	sehr stark	0.0304	4.44	sehr stark	0.0304	4.44
4	mäßig stark	0.0505	3.48	mäßig stark	0.0492	3.48
5	schwach	0.0821	2.74	schwach	0.0794	2.74
6	sehr schwach	0.1182	2.21	sehr schwach	0.1189	2.21

Die Übereinstimmung der Diagramme erstreckt sich auch auf die relative Intensität der Interferenzringe, wie z. B. aus den in Fig. 9 wiedergegebenen Photogrammen von Biosan und Hydrat-cellulose hervorgeht.

Tabelle I.

Eigenschaften des Biosans von Hess und Friese und seiner wichtigsten Derivate im Vergleich mit Cellulose.

	Cellulose-triacetat	Biosan-hexacetat	Cellulose-trimethylat	Biosan-hexamethylat
Verhalten im Schmelzpunkts-Röhrchen	265° Sintern 295° Zersetzt.	247—248 ¹⁹⁾ klare, gelbliche Schmelze	230° Sintern 239° Schmelzen	210—215° klare, dünnflüssige Schmelze
$[\alpha]_D^{20}$ Chloroform	—22.4°	—15.4°	—4.3°	—
Eisessig	+4.8°	+5.4°	—9.8°	—
Pyridin-Aceton (4:1)	—28.3°	—22.1°	—5.1°	—
Aceton	—	+1.3°	—	—
Benzol	—	—	—18.5°	—4.5°
Wasser	—	—	—18.4° (bei 0°)	—10.2° (bei 20°)

Für Cellulose $\alpha_{435.8}^{21} = -3.36^{020}$ (in Kupfer-ammin-Lösung, unter den bekannten Bedingungen);

für Biosan $\alpha_{435.8} = -2.93^{021}$ (in Kupfer-ammin-Lösung, unter denselben Bedingungen).

¹⁹⁾ Der Schmelzpunkt ist in A. 450, 51, 54 [1926] etwas zu hoch angegeben.

²⁰⁾ Keine Mutarotation.

²¹⁾ Bei geringerem Kupfergehalt starke Mutarotation in +-Richtung.

Auffallend ist sowohl beim Diagramm des Kohlenhydrats wie bei dem des Acetats die wesentlich größere Schärfe der Ringe. Bemerkenswert ist ferner die viel schärfer in Erscheinung tretende Verdopplung der Hauptintensität (Ring 2 und 3) beim Biosan (vergl. dazu auch das Photogramm) und der Doppelringbildung (Ring 1 und 2) beim Acetyl-biosan (vergl. dazu unten).

Trotzdem bisher nur Debye-Scherrer-Diagramme miteinander verglichen werden konnten, ist das Ergebnis auffallend. Nach den sorgfältigen und eindeutigen Molekulargewichts-Bestimmungen des Biosan-acetates und des Biosan-methylates, kann kein Zweifel sein, daß wir es in dem Kohlenhydrat und seinen Derivaten mit einer Substanz von niederem Molekulargewicht ($C_{12}H_{20}O_{10}$) zu tun haben. Andererseits kann es nach Tabelle I nicht zweifelhaft sein, daß das Biosan und seine Derivate chemisch von Cellulose und ihren Derivaten verschieden sind.

Wir haben eingehend die naheliegende Möglichkeit geprüft, ob in dem Biosan Cellulose bzw. in der untersuchten Cellulose Biosan enthalten ist. Wir haben keinen Anhaltspunkt für diese Möglichkeit gefunden. Wir stehen der auffallenden Tatsache gegenüber, daß zwei chemisch verschiedene Kohlenhydrate nahezu identische Röntgen-Diagramme geben, die auch für die entsprechenden Derivate übereinstimmen²²⁾. Obgleich die Identität der Diagramme noch eine Einschränkung durch ihren Charakter als Debye-Scherrer-Aufnahmen erfahren muß, da beim Vergleich entsprechender Faser-Diagramme oder Drehkrystall-Aufnahmen²³⁾ Verschiedenheiten auftreten könnten, so ist doch mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß diese Unterschiede nicht groß sein können. Wir glauben daher, heute schon darauf hinweisen zu dürfen, daß ein Kohlenhydrat von der Molekülgröße eines Biose-anhydrides ein grundsätzlich gleiches Diagramm wie Cellulose liefert.

Aus der Gleichheit bzw. der annähernden Gleichheit der Diagramme von Cellulose und Biosan müssen gleiche bzw. annähernd gleiche Elementarzellen gefolgert werden. Demgegenüber geht aus der chemischen Verschiedenheit beider Kohlenhydrate eine verschiedene Massenverteilung, mindestens aber eine Verschiedenheit der Kraftfelder, die das Molekül zusammenhalten bei sehr ähnlicher Massenverteilung hervor. Es bestehen daher mindestens zwei Möglichkeiten für die Anordnung von 2 C_6 -Gruppen im Elementarkörper, die in dem bisher gewonnenen Röntgen-Diagrammen der Cellulose nicht zu unterscheiden sind.

In diesem Sinne steht die von Meyer und Mark angenommene Massenverteilung für das Cellulose-Molekül mit der Konstitution des Biosans im Widerspruch. Wenn diese auch in ihren Einzelheiten noch nicht feststeht, so muß diesem Doppelanhydrid auf jeden Fall eine andere Raumanordnung als die einer offenen Kette, wie sie Meyer und Mark für die Cellulose annehmen, zukommen. Nehmen wir die vorläufige von Hess und Friese auf Grund der Spaltung des Methyläthers vorgesehene Konstitution an, so gilt für das Biosan bei kleinerer Längsausdehnung von etwa 4.5 Å dieselbe oder annähernd dieselbe Identitätsperiode wie für Hydrat-cellulose. Diese Verhältnisse ändern sich grundsätzlich nicht, wenn dem Biosan andere Brückenlagen als in der vorläufigen Formulierung zukommen. Man muß

²²⁾ Wir ergänzen den Vergleich später noch für die Äthyläther.

²³⁾ Die Untersuchung wird nach dieser Richtung hin fortgesetzt.

bezweifeln, ob bei so verschiedenartiger Raumerfüllung, wie sie einerseits die genannten Autoren für die Cellulose annehmen, andererseits für das Biosan in Frage kommt, die Röntgen-Diagramme beider Kohlenhydrate so weitgehend übereinstimmen können.

Eine weitere Unsicherheit für die Richtigkeit der Annahme von Meyer und Mark ergibt sich aus der Beobachtung von Hess und Friese, daß das Biosan sich in fast quantitativer Ausbeute (92% d. Th.) aus Cellulose bildet. Hierfür bietet eine gleichförmige Verkettung der Glucose-Gruppen durch glucosidische Sauerstoff-Brücken keine Erklärung. Ein derartiger „Kettenbaustein“ sollte bei der Acetolyse nicht ausschließlich paarig gespalten werden. Bei dieser Symmetrie sind vielmehr für den chemischen Angriff die Bindungsstellen 1a, 2a und 3a in Fig. 10 gleichberechtigt mit 1, 2 und 3. Die Bildung des Biosans in fast theoretischer Ausbeute spricht gegen jede gleichförmige glucosidische Verkettung der Glucose im Cellulose-Molekül. Außerdem sollte bei derartigen Verknüpfung die Bildung höherer Polysaccharide bei der Acetolyse erwartet werden. Trisaccharide oder Saccharide noch höherer Ordnung entstehen indessen nicht²⁴).

Aus diesen Gründen lehnen wir die von Sponler und Dore, sowie von Meyer und Mark vertretene Auffassung, der sich K. Freudenberg²⁵), sowie auch W. H. Haworth²⁶) angeschlossen haben, als unvereinbar mit den experimentellen Tatsachen ab und folgern, daß für die Cellulose eine Massenverteilung der Atome im Molekül in Frage kommt, die nicht sehr von der in dem Biosan abweicht.

Berücksichtigen wir, daß Cellulose einerseits in Kupfer-ammin-Lösung offenbar in Form kinetisch selbständiger $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen reagiert, andererseits in Form ihrer Ester und Äther in Lösungsmitteln und Schmelzflüssen zu Molekülen von der Größe eines Glucosans aufteilbar zu sein scheint, so ergibt sich für die Cellulose bei annähernder Massenverteilung wie im Biosan eine Gruppierung, die nicht sehr verschieden von der in der Figur 11 angedeuteten (die beiden $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen im Sinne der punktierten Linie getrennt, in $C_6H_{10}O_5$ eine O-Brücke vom C_1 nach C_4) sein kann. Die Synthese

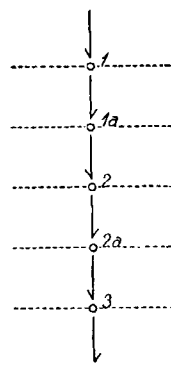


Fig. 10.

²⁴) Die von verschiedenen Seiten beschriebenen Triosen (G. Bertrand und S. Benoist, Bull. Soc. chim. France [4] **33/34**, 1451 [1923], **35/36**, 58 [1924]; J. C. Irvine und G. J. Robertson, Journ. chem. Soc. London **128**, 1488 [1926]; H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1117 [1926], **41**, 697 [1928]) haben sich bei einer Nachprüfung nicht bestätigt. (K. Hess und H. Friese, Abhandlung in Vorbereitung, vergl. Vortrag Naturforscher-Versammlung Hamburg 1928). Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß z. B. die unlängst von H. Ost beschriebene „Iso-celotriose“ das Röntgen-Diagramm des Biosans von Hess und Friese gibt.

²⁵) K. Freudenberg, A. **461**, 131 [1928]; die hier angeführte Begründung, daß an veresterten und verätherten Cellulose-Fasern „stets die Identitätsperiode von 10.25 bis 10.30 Å“ auftritt, ist wohl auf ein Mißverständnis zurückzuführen.

²⁶) W. N. Haworth, Helv. chim. Acta **11**, 547 [1928].

des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrids hat gelehrt²⁷⁾, daß nicht genau diese Anordnung, sondern eine etwas andere in Betracht kommen muß²⁸⁾.

3. Heranziehung von Röntgen-Diagrammen bekannter Zucker zur Ermittlung von Struktur Faktoren der Cellulose.

Um der Bedeutung der Hauptinterferenzen des Cellulose- bzw. des Biosan-Diagramms näherzukommen und gegebenenfalls intimere Struktur-faktoren der Cellulose zu erschließen, wurden die Röntgen-Diagramme bekannter Zucker untersucht. Die bisher zum Vergleich von uns herangezogenen Debye-Scherrer-Diagramme von Glucose (Fig. 12), Mannose (Fig. 13), Cellobiose (Fig. 14), Maltose²⁹⁾ und Lactose (Fig. 15) zeigen alle eine Hauptintensität, deren Identitätsperioden innerhalb nur geringer Grenzen voneinander abweichen. Dieser Intensität entspricht ein Netzebenen-Abstand von durchschnittlich 4.5 Å. Diese Dimension stimmt auffallenderweise mit der Länge und Breite des in diesen Zuckern vorkommenden Hydro-pyran-Ringes überein. Dieselbe Intensität findet sich im Diagramm von Hydrat-cellulose³⁰⁾ und Biosan. Daraus folgern wir für diese beiden Kohlenhydrate eine analoge Massenverteilung in einem Hydro-pyran-Ring wie in den bekannten Zuckern. Über weitere Einzelheiten dieser Hauptintensität vergl. weiter unten.

Wir haben dieselbe grundsätzliche Übereinstimmung für folgende substituierte Kohlenhydrate wiedergefunden: 2.3.6-Trimethyl-glucose (Fig. 16), 2.3.6-Triäthyl-glucose³¹⁾, Oktamethyl-cellobiose, Oktaäthyl-cellobiose, Trimethyl-cellulose (Fig. 8), Trimethyl-biosan (Fig. 7) und Pentaacetyl-glucose. Oktaacetyl-cellobiose zeigt abweichend hiervon ein dem Acetyl-biosan bzw. Acetat II ähnliches Diagramm mit einer Hauptintensität von etwa 5.3 Å (vergl. unten). Bei der Triäthyl-cellulose ist dieser Interferenzring zwar vorhanden, aber nicht mehr als Hauptintensität, sondern als mehr oder weniger verwaschener Ring der beim Umkrystallisieren der Präparate eine beginnende Aufteilung erkennen läßt.

Bei der Acetyl-cellulose beobachtet man weder für das primäre Faser-acetat Acetat I (Fig. 4), noch für das nach der Umfällung gewonnene Acetat II (Fig. 3) diesen Ring. Stattdessen treten etwas näher und etwas weiter vom Durchstoßpunkt zwei Ringe auf, deren relative Intensität bei Acetat II sehr zugunsten des inneren von beiden verschoben ist. Über die Beobachtung dieser Erscheinung läßt sich auf Grund der Debye-Scherrer-Aufnahmen noch keine sichere Vorstellung machen³²⁾.

Die große Wahrscheinlichkeit, mit der man aus dem angeführten Vergleichsmaterial, das von uns noch nach den verschiedensten Richtungen

²⁷⁾ F. Micheel und K. Hess, B. **60**, 1898 [1927]; K. Freudenberg und E. Braun, A. **460**, 303 [1928]; K. Hess und F. Micheel, A. (in Druck) [1928].

²⁸⁾ Hierfür bieten die Ergebnisse der Acetolyse (vergl. S. 1982) weitere Anhaltspunkte.

²⁹⁾ Zur Raumersparnis geben wir nur einen Teil der Röntgen-Diagramme wieder.

³⁰⁾ In dem Diagramm der Cellulose ist der aus dieser Intensität ermittelte Netzebenen-Abstand etwas kleiner (4.2—4.3 Å); das Diagramm der Saccharose zeigt im Gegensatz zu den oben untersuchten Zuckern 3 Hauptintensitäten von anderen Dimensionen.

³¹⁾ Die Stellung der Äthylgruppen ist noch nicht sicher bewiesen (vergl. A. **444**, 111 [1925]).

³²⁾ Die weitere Untersuchung dieses Effektes ist im Gange.

erweitert wird. auf eine Massenverteilung in der Ebene eines Hydro-pyran-Ringes schließen kann³³⁾, bietet nun eine Möglichkeit für die Entwicklung einer Vorstellung über die für die Röntgenographie so überraschende Feststellung, daß Substanzen mit verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften Debye-Scherrer-Diagramme geben, die sich im wesentlichen nur in der Schärfe der Linien, und zwar im besonderen in der der in Frage stehenden Hauptintensität, unterscheiden.

Man ist im allgemeinen der Auffassung, daß die geringere Schärfe der Diagramme der Cellulose und ihrer Derivate durch die Kleinheit der Micelle (Krystallite) bedingt ist³⁴⁾. Demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß dieser Einfluß der Teilchengröße bei den in Frage stehenden Objekten überschätzt wird. Nach der dieser Beziehung zugrunde liegenden Formel von Scherrer³⁵⁾:

$$B = 2 \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\delta}{2}} + b$$

müßte bei Verkleinerung der Teilchengröße bis zu den Molekülen herab die Breite unverhältnismäßig stark zunehmen, so daß das Diagramm verschwinden sollte. Demgegenüber geht aber aus den interessanten Versuchen von J. R. Katz³⁶⁾ und anderen an zahlreichen Flüssigkeiten hervor, daß von einem Verschwinden der Interferenzlinien bei einer Teilchenverkleinerung zu Molekül-Dimensionen, wie sie wohl für Flüssigkeiten anzunehmen ist, keine Rede sein kann. So gibt z. B. Cyclooctanon ein Diagramm, das an Schärfe ein Cellulose-Diagramm kaum überbieten kann. Daraus ergibt sich, daß die verhältnismäßig unscharfen Interferenzen der Cellulose und ihrer Derivate zwanglos auf eine Ordnung von in einem glucosan-artigen Komplex zusammengefaßten Massen zurückgeführt werden können, die selbst auf gerichteten Assoziationskräften beruht. Die Verschärfung der Interferenzlinien beim Übergang der Cellulose in das Biosan ließe sich dann zwanglos mit dem Übergang einer derartigen nur durch streuende Valenz bedingten Ordnung in exakte Sauerstoffbrücken erklären, wobei die Massenverteilung, ähnlich wie aus Fig. 11 hervorgeht, annähernd erhalten bleiben müßte.

Trifft diese Vorstellung zu, so ergibt sich für das Gitter der Cellulose ein Schema, das der Fig. 17 entspricht. Zum Vergleich ist die Auffassung von Meyer und Mark ähnlich schematisiert gegenübergestellt (Fig. 18).

Unsere Auffassung wird der aus der Intensitätsverteilung im Röntgen-Diagramm zu folgender Massenverteilung gerecht und vermag vielleicht so die noch umstrittene Frage der Aufteilung verschiedener Linien im Cellulose-Diagramm zu erklären³⁷⁾.

³³⁾ Sie steht in bester Übereinstimmung mit den chemischen Erfahrungen.

³⁴⁾ P. Scherrer, vergl. in R. Zsigmondy's Lehrbuch d. Kolloidchemie, O. Stamer, Leipzig 1920, S. 394.

³⁵⁾ B = Halbwertsbreite des bei Winkel δ auftretenden Maximums der Linienbreite, λ = Wellenlänge des Röntgen-Lichtes, A = Kantenlänge des würfelförmigen Krystallits.

³⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 329 [1928]; G. W. Steward und E. W. Skingew, Physical Review [2] **31**, 1 [1928]; G. W. Steward, ebenda [2] **31**, 174 [1928].

³⁷⁾ Man vergl. H. W. Gonell, Ztschr. Physik **25**, 118 [1924].

In einer unlängst erschienenen Abhandlung kommen R. O. Herzog und W. Jancke³⁸⁾ auf Grund von Röntgen-Diagrammen natürlicher Fasern mit sehr gut parallelisiertem und monochromatischem Licht (Kupfer K_{α} , durch Reflektion an Calcit erhalten) zu der Auffassung, daß gewisse Aufspaltungen auf schlecht gefilterte und schlecht parallelisierte Kupfer-Strahlung zurückzuführen sind. Demgegenüber möchten wir betonen, daß die bei Cellulose und Hydrat-cellulose beobachtbaren Aufspaltungen in den Debye-Scherrer-Diagrammen von Hydrat-cellulose und Biosan reell sind. Da im besonderen beim Biosan der dem Durchstoßpunkt nähergelegene Ring von größerer Intensität als der äußere ist (vergl. Fig. 9), dürfte es wohl ganz ausgeschlossen sein, daß diese Aufspaltung beim Biosan auf unreine Kupfer- K_{α} -Strahlung zurückzuführen ist. Bei Aufnahmen mit ungefilterter Kupfer-Strahlung tritt eine wesentliche Verstärkung der Intensität des inneren Ringes und daneben noch eine schwache Andeutung eines Ringes auf, die sicher auf Kupfer- K_{β} -Strahlung zurückzuführen ist.

Daraus geht hervor, daß die beiden Ringe der Hauptintensität reell sind. Bei der weitgehenden Übereinstimmung des Diagramms von Hydrat-cellulose und Biosan sollten diese Überlegungen auch für die Hydrat-cellulose zutreffen. Die in Frage stehende Ringaufspaltung spricht daher für die Richtigkeit der oben gefolgerten Massenverteilung in Doppelmolekülen³⁹⁾.

Wir sind uns dabei bewußt, daß eine in diesem Sinne getroffene Entscheidung über die eigentümliche Aufspaltung der Hauptintensität im Gegensatz zu den Bestrebungen steht, die Cellulose nach ihrem Röntgen-Diagramm heute schon einer bestimmten Krystallklasse zuzuordnen. Wir halten alle Bemühungen, die in Frage stehenden Aufspaltungen durch unbefriedigende Hilfhypothesen zu erklären (Anwesenheit einer zweiten krystallisierten Substanz, „Gitterstörungen“ oder experimentelle Ungenauigkeiten, wie Stäbchen-Korrektur, schlecht gefiltertes Licht usw.) für unfruchtbar.

Bei dieser Auffassung müßte die Größe der Aufspaltung in einem Zusammenhang mit der Entfernung der Blättchen voneinander stehen, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, ihre Entfernung experimentell zu ermitteln. Für eine Prüfung dieser Frage sind Versuche im Gange.

Das vorgeschlagene Modell enthält auch die Gitter-Elemente, z. B. Schraubenachsen⁴⁰⁾, die aus dem Röntgen-Diagramm zu folgern sind. Die Paarigkeit unserer Anordnung in Bezug auf die C_6 -Gruppe steht in bester Übereinstimmung mit der häufig bei chemischen Umsetzungen an der Cellulose in Erscheinung tretenden Zahl 2 für die Anzahl der reagierenden C_6 -Gruppen. (Alkali-Verbindung⁴¹⁾, Normann-Verbindung⁴²⁾, Biosan-Bildung, Xanthogenat-Bildung⁴³⁾).

Betrachtung der Massenverteilung bei Substitution.

Die röntgenographischen Erscheinungen bei der Substitution der OH-Gruppen in der Cellulose sind durch unser Modell besser zu erklären, als durch das der genannten Autoren, bei denen die Identitätsperiode in der

³⁸⁾ Ztschr. Physik **49**, 27 [1928].

³⁹⁾ Wie aus Fig. 11 hervorgeht, besitzen derartige Doppelmoleküle eine gleichmäßigere Raumerfüllung als ein einzelnes Blättchen. Sie bilden demnach einen Baustein, der sich leichter zu einem Gitter ordnen dürfte.

⁴⁰⁾ Im besonderen käme bei diesem Modell noch eine Drehspiegelachse hinzu. In der Figur 17 ist nur eine Schraubenachse in der Faserrichtung angenommen. Selbstverständlich kann man die C_6 -Gruppen unter Beibehaltung der Paarigkeit auch so anordnen, daß daneben noch Schraubenachsen in anderer Richtung auftreten.

⁴¹⁾ Literatur vergl. bei Hess, Die Chemie der Cellulose [1928], S. 271ff.

⁴²⁾ vergl. ebenda S. 291.

⁴³⁾ Th. Lieser, A. **464**, 43 [1928].

Faserachse mit der durch geometrische Überlegungen ermittelten Längen-Ausdehnung einer Cellobiose-Gruppe zusammenfällt (vergl. Fig. 19 auf Tafel II). Bei der Auffassung des Cellulose-Moleküls als sehr lange Kette glucosidisch verknüpfter Glucose-Gruppen, die sich gittermäßig ordnen, müßte sowohl bei den faserigen, als auch bei nicht faserigen Substitutionsprodukten grundsätzlich das gleiche Diagramm und als charakteristische Identitätsperiode die von 10.3 Å auftreten. In Fig. 19 sind z. B. die Acetylgruppen angedeutet; man erkennt ohne weiteres, daß sie auf die in Frage stehende Identitätsperiode ohne Einfluß sind. Während so bei der großen Massenzerteilung im Gitter gemäß der Auffassung von Sponsler und Dore, sowie von Meyer und Mark wenig Platz für die Substituenten sowohl in der Richtung der Faserachse als auch quer dazu zur Verfügung steht, ist in dem von uns zur Diskussion gestellten Modell bei größerer Massen-Konzentration mehr Raum für Substituenten zur Verfügung. Das Modell gestattet eine nach allen Richtungen sich erstreckende Gitteraufweitung bei Substitutionsvorgängen. Diese könnte bei kleinen Substituenten unter Umständen noch weniger in Erscheinung treten. Indessen zeigt sich schon bei der von uns aus Ramie unter Erhaltung der Faserstruktur dargestellten Trimethylcellulose (vergl. Fig. 20 und 21), über deren Darstellung und genaue Vermessung a. a. O. berichtet wird, daß gegenüber dem bisher bekannten Gitter für Hydrat-cellulose eine Aufweitung des Gitters quer zur Faserachse (von 8.9 Å auf 10.8 Å) eintritt, die in guter Übereinstimmung mit der durch den Eintritt der Methylgruppen zu erwartenden Vergrößerung des Moleküls steht. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Acetyl-cellulose. Indessen stimmt hier die bisher ermittelte⁴⁴⁾ Identitätsperiode von 10.1 Å in der Faserachse mit der von Hydrat-cellulose befriedigend überein, und auch die Querdimensionen entsprechen noch annähernd denen der Cellulose. Da dieses mit der unbedingt zu fordernden Massenvermehrung bei der Acetylierung schlechterdings unmöglich ist, umso mehr als anscheinend auch noch eine Verminderung des spez. Gew. hinzukommt, folgern wir, daß diese Daten heute noch nicht als endgültig angesehen werden können. Dies geht auch schon daraus hervor, daß die Auswertung des Diagramms der Acetyl-cellulose als Faser-Diagramm zu der Zahl 1.62 für die Anzahl der C₆-Gruppen im Elementarkörper führte, eine Zahl, die im Widerspruch mit den Grundgesetzen der Krystalsymmetrie steht⁴⁵⁾. Handelt es sich bei dem bekannten Faserdiagramm für Acetyl-cellulose um ein echtes Faser-Diagramm, dessen Interferenzen durch Reflexion an reellen Netzebenen zustande kommen, so sollte man erwarten, daß die Acetyl-cellulose ein gegenüber Cellulose vergrößertes Elementarvolumen besitzt, eine Folgerung, die sich übrigens in Bezug auf die Querdimensionen auch aus den Modellen der anderen Autoren ergibt.

Unvereinbar mit diesen Modellen ist aber die neue Bestimmung der Faser-Periode der Nitro-cellulose⁴⁶⁾ ($b = 26.8 \text{ \AA}$). Man müßte aus dieser Dimension folgern, daß 5 Glucose-Reste die Identitätsperiode ausfüllen⁴⁷⁾.

⁴⁴⁾ St. Naray-Szabo und G. v. Susich, Ztschr. physikal. Chem. **134**, 268 [1928]; vergl. auch R. O. Herzog, Symposion of cellulose, Montreal, **1926**; R. O. Herzog und Th. Nikl, Helv. chim. Acta **9**, 631 [1926].

⁴⁵⁾ vergl. dazu K. Hess, Naturwiss. **14**, 822 [1926].

⁴⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **134**, 264 [1928].

⁴⁷⁾ Ähnliche Folgerungen träfen zu, wenn sich die kürzlich mitgeteilten Beobachtungen von R. O. Herzog und W. Jancke, Naturwiss. **16**, 618 [1928], als reell erweisen.

Bei extrem langen Substituenten, wie sie z. B. in der Tristearyl-cellulose vorliegen, sollte man nach Sponsler und Dore, sowie Meyer und Mark ebenfalls ein Faser-Diagramm erwarten, das die Periode von 10.3 Å enthält. Da nach diesen Modellen die Substituenten sich immer quer oder nahezu quer zur Kettenachse anordnen müßten, sollte zumal bei langen Ketten die Neubildung von Netzebenen mit kleinerem Abstand (ca. 1.5 bis 2 Å) bei Substitutions-Produkten erwartet werden, die kaum der Beobachtung entgegen dürften, da sie sehr weit vom Durchstoßpunkt auftreten müßten. Statt dessen stellen wir fest, daß bei Tristearyl-cellulose an Stelle eines Faser-Diagrammes ein Debye-Scherrer-Diagramm auftritt, das nur einen starken Ring erkennen läßt, der mit der oben besprochenen Hauptintensität, entsprechend einem Netzebenen-Abstand von 4.5 Å, übereinstimmt und einem Hydro-pyran-Ring entspricht.

Die Tristearyl-cellulose war nach einem besonders schonenden Verfahren, über das an anderer Stelle berichtet wird, von Hrn. cand. phil. Engelbrecht aus Ramie unter Erhaltung der Faserstruktur dargestellt worden. Die Durchleuchtung erfolgte senkrecht zur Faserachse. Daß die weitgehende Gitter-Verzerrung bei Tristearyl-cellulose tatsächlich nur auf den großen Substituenten und nicht etwa auf zu energische Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist, geht einerseits daraus hervor, daß unter den Darstellungsbedingungen (60° in Benzol-Pyridin) die Faserform gut erhalten bleibt, und andererseits bei der Methyl-cellulose, die unter viel energischeren Bedingungen dargestellt wird (45-proz. Alkali bei 55—60°) ein gut ausgebildetes Röntgen-Diagramm erhalten wird (vergl. Fig. 20 und 21).

Aus der auffallenden Beobachtung an der Stearyl-cellulose folgern wir die Möglichkeit, daß wir es in den Diagrammen der primär entstehenden Faser-Derivate überhaupt nicht mit Interferenzen der realen Kristallform dieser Derivate zu tun haben, sondern daß aus irgendeinem Grunde eine Ordnung in der Faser erzwungen wird, die umso weniger ein zahlreichen Netzebenen-Abständen entsprechendes linienreiches Diagramm ergibt, je größer die Masse der eintretenden Substituenten ist. Bei dem Faser-Diagramm der Tristearyl-cellulose liegt ein extremer Fall vor, wo die Störungen im erzwungenen Gitter des Faser-Verbandes so groß geworden sind, daß ein Diagramm erhalten wird, wie es „amorphen“ Substanzen oder Flüssigkeiten eigentümlich ist. Es ist außerordentlich auffallend, daß in diesem Diagramm ein „amorpher Ring“ vorhanden ist, der mit der Hauptintensität des Cellulose-Diagramms zusammenfällt und den Dimensionen des Hydro-pyran-Ringes entspricht.

Wir erwarten ganz allgemein zwei Formen für das Diagramm jedes Cellulose-esters und glauben, daß auch der Mercerisations-Effekt in diesem Sinne zu deuten ist⁴⁸⁾. Mit dieser Folgerung steht die Beobachtung in bestem Einklang, daß Acetyl-cellulose zwei Diagramme liefert, von denen Acetat I das meta-stabile, Acetat II das stabile ist.

⁴⁸⁾ Auf die unzutreffenden Ausführungen von Meyer und Mark über die Mercerisierung der Cellulose, bei der angenommen wird, daß nur Alkali den Effekt hervorbringen soll, nicht aber Säuren, brauchen wir nicht näher einzugehen, da den Autoren offenbar die Arbeit des einen von uns mit J. R. Katz (*Ztschr. physikal. Chem.* **122**, 126 [1926]) entgangen zu sein scheint, in der nachgewiesen ist, daß Cellulose-Fasern durch Salpetersäure mercerisiert werden (Auftreten des Mercerisationsstrefens im Röntgen-Diagramm mit voller Intensität nach Einwirkung von 67.9-proz. Salpetersäure).

Wir sind daher der Auffassung, daß zur Struktur-Bestimmung von Cellulose-Derivaten nur das Röntgen-Diagramm der stabilen Form geeignet sein dürfte und nicht das der „erzwungenen“ labilen Form. Wir sind damit beschäftigt, auch die „Stearyl-cellulose II“ und andere höhere Acylester der Cellulose in diesem Sinne zu untersuchen.

Rekrystallisation.

Unter den weitgehenden Folgerungen von Meyer und Mark findet sich auch die Auffassung, daß Rekrystallisation bei Cellulose und ihren Derivaten durch Operationen wie Fällung aus Lösungen nicht zustande kommen kann, da zu einer wahren Rekrystallisation nach ihrer Auffassung eine glucosidische Verknüpfung von Bruchstücken des Cellulose-Moleküls erforderlich sei. Offenbar glauben die Autoren, daß jede weitergehende Dispergierung in Lösungsmitteln mit einer Zerschlagung glucosidischer Bindungen einhergeht. Die von Hess und Schultze⁴⁹⁾, Hess und Pichlmayr⁵⁰⁾, sowie von Hess und Müller⁵¹⁾ beschriebenen krystallisierten Cellulose-Derivate fassen diese Autoren als „Derivate von Tetra-, Tri- oder Disacchariden“ auf. Da wir festgestellt haben, daß das Röntgen-Diagramm von Trimethyl-cellulose und Oktamethyl-cellobiose wohl ähnlich ist, aber in den Nebenintensitäten eine Verwechslung nicht in Frage kommt, käme als Abbauprodukt, das ein mit Trimethyl-cellulose identisches Diagramm liefert, nur Trimethyl-biosan in Betracht. Dieses zeigt aber physikalische und chemische Unterschiede (vergl. Tab. 1), die eine Verwechslung ausschließen. Ähnliches gilt für Äthyl-cellulose und Äthyl-cellobiose. Da andererseits Tri- und Tetrasaccharide niemals aus Cellulose erhalten wurden, so ist die Auffassung von Meyer und Mark über unsere makrokrystallinen Cellulose-Derivate irrtümlich⁵²⁾.

In Übereinstimmung mit der nach unserem Modell möglichen Rekrystallisation von Cellulose und ihren Derivaten bringen wir noch den Beweis für die Rekrystallisation der Cellulose selbst.

Eine vorsichtig nitrierte Cellulose von Faserstruktur mit einem Stickstoffgehalt von 13.5% wurde in Aceton gelöst und mit methylalkoholischem Schwefelammonium versetzt⁵³⁾. Dabei tritt in kurzer Zeit vollständige Denitrierung ein. Die aus der Lösung erhaltene Cellulose war chemisch rein ($\alpha_{435.8}^{20} = 3.40^0$ unter den bekannten Bedingungen)⁵⁴⁾. Das Röntgen-Diagramm zeigt bei langer Belichtungsdauer eine mäßig starke Linie, die der Hauptinterferenz ($d = 4.5 \text{ \AA}$) entspricht (vergl. Fig. 22). Es ist daher anzunehmen, daß hier zum ersten Male eine amorphe Cellulose erhalten worden ist. Wir haben nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß diese Cellulose-Form beim Umfällen aus Kupfer-ammin-Lösung (2-proz., bezogen auf Cellulose) in eine Form übergeht, die das Röntgen-Diagramm

⁴⁹⁾ K. Hess und G. Schultze, Naturwiss. **13**, 1003 [1925]; A. **444**, 266 [1925].

⁵⁰⁾ K. Hess und H. Pichlmayr, A. **450**, 29 [1926]; A. [1928] im Druck.

⁵¹⁾ K. Hess und H. Müller, A. **455**, 205 [1927]; A. [1928] im Druck.

⁵²⁾ Sie ist schon deshalb ganz unwahrscheinlich, weil die Verseifungsprodukte krystallisierter Präparate von Acetyl-cellulose genau dieselben Drehwerts-Kurven in Kupfer-ammin-Lösung geben, wie natürliche Cellulose.

⁵³⁾ Diese Versuche sind von Hrn. cand. phil. Chain ausgeführt worden.

⁵⁴⁾ vergl. A. **435**, 7 [1923].

der Hydrat-cellulose zeigt (vergl. Fig. 23). Dadurch dürfte bewiesen sein, daß die Cellulose rekrystallisierbar ist, wenn wir die Voraussetzung machen, daß die Röntgen-Diagramme der Cellulose überhaupt echten Krystall-Interferenzen entsprechen. In diesem Sinne dürften wohl auch die krystallisierten Präparate von Hess und Mitarbeitern aufgefaßt werden⁵⁵⁾. Es sei schließlich auch noch darauf hingewiesen, daß auch die oben beschriebene Bildung von Acetat II als Krystallisations-Effekt gedeutet werden muß, vergl. Fig. 3 und 4.

Schlußwort.

Aus den vorangehenden Ausführungen geht hervor, daß die von Sponser und Dore, sowie von Meyer und Mark auf Grund der bekannten Röntgen-Erscheinungen an Cellulose entwickelte Auffassung über die Konstitution der Cellulose noch nicht so weitgehend gesichert ist, wie es zunächst den Anschein haben könnte. Wir sind der Auffassung, daß ein Modell mit größerer Massen-Konzentration als die genannten Autoren annehmen, die gesamten, bisher bekannten Beobachtungen an der Cellulose besser zu erklären vermag. Wir erkennen dabei die Bedeutung der Röntgen-Methode an. Wir lehnen aber ihre ausschließliche Beratung ab und glauben an ihren großen Nutzen im Zusammenhang mit präparativer Vertiefung. Auf die Unterschätzung der Arbeit des Chemikers sind die zahlreichen Widersprüche bei röntgenographischen Folgerungen im Cellulose-Gebiet zurückzuführen, die die grundsätzliche Brauchbarkeit der Methode für dieses Gebiet in den Augen vieler zu Unrecht in Frage stellten. Erst durch eine schärfere Zusammenfassung aller Arbeitsrichtungen dürfte die Erkenntnis der Cellulose soweit gefördert werden, daß dem Chemiker das endgültige Schlußwort zur Cellulose-Frage — die Synthese — ermöglicht wird.

308. G. Stadnikoff und A. Baryschewa: Über die Acylierung und Alkylierung einiger Verbindungen der aromatischen Reihe in Anwesenheit von Zinntetrachlorid.

[Aus d. Laborat. für Torf- u. Kohlen-Forschung d. Torf-Instituts Moskau.]
(Eingegangen am 8. August 1928.)

Die Reaktion von Alkylhalogeniden und Säurechloriden mit aromatischen Verbindungen in Anwesenheit von Zinntetrachlorid verläuft einigermaßen eigenartig und gestattet einen interessanten Unterschied zwischen verschiedenen Klassen von Verbindungen der aromatischen Reihe, wie auch zwischen Benzol und Thiophen festzustellen.

Die Untersuchung von N. Zonew¹⁾ hat gezeigt, daß Benzol und seine Homologen mit Benzylchlorid in Anwesenheit von Zinntetrachlorid sehr leicht reagieren. Die letztere Verbindung kann aber keine Reaktion

⁵⁵⁾ Eine eingehende Untersuchung darüber ist im Gange; vergl. auch K. Hess, C. Trogus und H. Friese, A. (im Druck) [1928]. Über die Umfällung von Cellulose aus Kupfer-ammin-Lösung hoffen wir später über noch viel weitergehende Beobachtungen berichten zu können.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 550 [1916]