

**378. Kurt H. Meyer und H. Mark: Zur Cellulose-Frage.
Bemerkungen zu einer gleichbenannten Arbeit von Kurt Hess
und Carl Trogus.**

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit¹⁾ setzen sich Kurt Hess und C. Trogus das Ziel, die „Ergebnisse chemisch-präparativer Arbeitsrichtung mit denen röntgenographischer Untersuchung in Zusammenhang zu bringen“, und besprechen, neben verschiedenen neueren Arbeiten über die Cellulose, auch eine unlängst von uns publizierte Untersuchung²⁾. Wir möchten auf die Ausführungen von Hess und Trogus etwas näher eingehen und zu einigen Punkten Stellung nehmen.

1. Zu Seite 1983, erster Absatz: Die Behauptung, daß die Cellobiose bei der Acetylose der Cellulose im Umweg über ein Biosan entsteht, ist durch die Hessschen Versuche nicht erwiesen. Vielmehr scheint uns die Konstitution und Reinheit des von Hess und Friese⁴⁾ beschriebenen Hexacetyl-biosans, aus welchem das Biosan hergestellt wird, nicht besser fundiert zu sein als die des einen von Hess beschriebenen Trimethyl-glucosans, das von Freudenberg und Braun als ein Gemisch anderer Verbindungen erkannt wurde³⁾.

Die von Hess und Friese⁴⁾ gegebene Beschreibung, ferner die angegebenen Analysenwerte wie auch die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen lassen sich auch anders als mit der Auffassung als Hexacetyl-biosan deuten. Wir halten die Verbindung viel eher für einen nicht einheitlichen acetylierten Zucker, wahrscheinlich ein Tetrasaccharid, worauf unsere Beobachtung hinweist, daß das genau nach Hess hergestellte und gereinigte Produkt Fehlingsche Lösung reduziert. Auch die von Hess gegebene Beschreibung des durch Verseifung erhaltenen Produktes ist mit der Formulierung als Biosan schlechthin unvereinbar. Sein verhältnismäßig hohes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung beweist seine Natur als Zucker oder doch wenigstens einen erheblichen Gehalt an irgend einem Zucker.

2. Zu Seite 1983, zweiter Absatz: Als einziges Disaccharid ist aus Cellulose die Cellobiose, bzw. ihr Vorprodukt, erhalten worden; daß die charakteristische Cellobiose-Bindung (1 β -4-Bindung) in der Cellulose irgendwie vorgebildet ist, ist damit außer Zweifel. Denn wenn die Saccharid-Bindung künstlich, sei es bei dem Vorprodukt, sei es bei der Cellobiose selbst, erst im Abbauprozess geschlossen würde, so wäre nicht einzusehen, warum nicht auch andere Bindungen geschlossen werden und damit auch andere Disaccharide vorkommen sollten.

Daß beim Abbau der Cellulose unter Umständen auch mehr als 60% Cellobiose entstehen können, ist mit der von uns vorgeschlagenen Cellulose-Struktur durchaus vereinbar. Nur, wenn eine einzelne isolierte Hauptvalenz-Kette vorläge, wären die aufeinanderfolgenden glucosidischen Sauerstoff-Brücken einander gleichberechtigt⁵⁾. Die Tatsache, daß wir Micellen vor uns haben, daß also die Hauptvalenz-Ketten aneinandergelagert sind, verbietet es, die aus homogenen Systemen üblichen Schlußfolgerungen hier einfach zu übertragen. Da die Identitätsperiode der Cellulose (und der Acetyl-

¹⁾ B. 61, 1982 [1928].

²⁾ B. 61, 592 [1928].

³⁾ K. Freudenberg und E. Braun, A. 460, 292 [1928].

⁴⁾ Hess und Friese, A. 456, 48 [1927].

⁵⁾ vergl. diesbezüglich die genauere Diskussion in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

cellulose) zwei Glucosen enthält, ist es mit unserem Modell durchaus im Einklang, daß beim Abbau die Cellobiose vorzugsweise auftritt; denn die an der Oberfläche der Micelle liegenden Hauptvalenz-Ketten bieten nur jede zweite Sauerstoff-Brücke (durch Stellung nach außen) dem Angriffe dar. Nicht verständlich wäre es zum Beispiel, wenn in großer Ausbeute eine Triose oder das Derivat einer solchen isoliert werden würde.

3. Zu Seite 1983, dritter Absatz: Wir müssen es ablehnen, daß der Vergleich gewisser physikalischer Konstanten, wie des Drehwertes oder des Ablenkungswinkels einiger unscharfer Debye-Scherrer-Kreise, dazu verwendet wird, um über die chemische Identität von Produkten etwas auszusagen, und möchten uns daher gegen die von Hess daraus gefolgerten Beweise für die monomere Natur der Cellulose mit aller Entschiedenheit aussprechen.

Hess und seine Mitarbeiter haben krystallisierte Alkyl- und Acetyl-,cellulosen“ beschrieben, die sie mit höher molekularen Alkyl- bzw. Acetyl-cellulosen für chemisch identisch halten, weil sie in Kupferoxyd-Ammoniak die gleiche Drehwert-Kurve besitzen. Es ist aber durchaus unberechtigt, Verbindungen, die durch eine ganze Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften voneinander abweichen, auf Grund der Übereinstimmung einer einzigen Eigenschaft für chemisch identisch zu erklären⁶⁾. Unterschiede gegen Cellulose liegen in der Fähigkeit dieser krystallisierten Produkte, aus Lösungsmitteln in normalen Molekülgittern auszukristallisieren, in ihrem Molekulargewicht, das zu ganz anderen Werten führt als dasjenige der eigentlichen Cellulose, in der geringen Viscosität ihrer Lösungen, ihrer Löslichkeit usw. All diese Eigenschaften veranlassen uns, nach wie vor diese Produkte als niedere Abbauprodukte anzusprechen, z. B. als acetylierte bzw. alkylierte Tetrasaccharide, vielleicht auch als Derivate von Anhydriden solcher Zucker, von denen eine ganze Anzahl möglich ist.

Kürzlich haben ferner Abdel Sahid und C. Trogus Molekulargewichts-Bestimmungen⁷⁾ von Nitro-cellulose in Campher-Schmelzen veröffentlicht. Wir weisen darauf hin, daß Nitro-cellulose bei der Temperatur des Experimentes sich bereits merklich zu zersetzen beginnt und daher die niedrigen Werte wegen der Zersetzungsprodukte keinerlei Bedeutung haben. Beim Arbeiten mit einwandfreien Methoden, z. B. Messungen des osmotischen Druckes oder kritisch angestellten Gefrierpunktsmessungen⁸⁾, erhält man immer Werte, welche die Nitro-cellulose in das Gebiet der micellaren Kolloide verweisen. Hierfür spricht auch die leichte Orientierbarkeit der Micelle durch hydrodynamische Strömung, sowie die Tatsache, daß auch bei sehr rascher Regenerierung der Cellulose aus ihren Lösungen immer wieder dieselbe micellare Struktur zurückerhalten wird.

Wir halten daher die von Hess immer wieder vertretene Ansicht, daß in den „Lösungen“ der Cellulose und ihrer Derivate monomere Glucose-Abkömmlinge vorliegen, für experimentell nicht gestützt. Es scheinen uns die physikalisch-chemischen Methoden, aus denen dieser Schluß gezogen wird, nicht mit der notwendigen Vorsicht und Kritik angewendet zu sein, die bei dem komplizierten Objekt unerläßlich ist⁹⁾. Wir möchten dies umso mehr betonen, als in der vorliegenden Arbeit eine weitere physikalische Methode auf das Cellulose-Problem in einer Weise angewendet wird, die uns weder experimentell, noch theoretisch zulässig erscheint.

4. Zu Seite 1984, erster Absatz: Hess und Trogus behaupten sehr richtig, daß der Mangel an Röntgen-Daten über niedrigmolekulare

⁶⁾ vergl. hierzu E. Hägglund und F. W. Klingstedt, A. 459, 26 [1927].

⁷⁾ Naturwiss. 16, 315 [1928].

⁸⁾ vergl. die sorgfältigen Messungen von E. Berl, z. B. Ztschr. angew. Chem. 41, 130 [1928].

⁹⁾ vergl. E. Baur, Kolloid-Ztschr. 36, 257 [1925].

Zucker gegenüber den relativ häufigen Untersuchungen über Cellulose auffällt, und sind bestrebt, in der vorliegenden Arbeit diese Lücke auszufüllen. Leider geschieht dies in einer unserer Ansicht nach nicht sachgemäßen und nicht ausreichenden Weise. Eine erfolgreiche Bearbeitung der Struktur niedriger Zucker muß sich zum Ziel setzen, Einkristalle herzustellen und mit Hilfe von Laue-Bildern, Schichtlinien-Diagrammen und Weißenberg-Aufnahmen die Struktur dieser Substanzen so aufzuklären, wie es bei röntgenographisch-kristallographischen Arbeiten sonst üblich ist. Wir sind seit etwa einem Jahr damit beschäftigt und werden die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen demnächst mitteilen. Die Wiedergabe zahlreicher Debye-Scherrer-Diagramme und die primitivste Auswertung einer Reihe unscharfer Interferenzen bringen unsere Kenntnis auf diesem Gebiet nicht vorwärts.

Die publizierten Bilder zeigen so breite Interferenzkreise, daß sie sich überhaupt nicht mit Schärfe vermessen lassen. Eine besonders deutliche Illustration dieser Tatsache liefert die Fig. 6 auf Tafel I, in der die sehr leicht zu trennenden Interferenzen (200) und (002) der Hydrat-cellulose zu einem Kreis verwaschen sind.

Beim Vergleich des Hexamethyl-biosans mit der Trimethyl-cellulose auf S. 1987 sind bei den Netzebenen-Abständen durchweg die gleichen Zahlen hingeschrieben, obwohl bei der Ausrechnung der direkt experimentell erhaltenen $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte andere Zahlen herauskommen. Es kann nicht zu einem $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte von 0.0821 und von 0.0794 derselbe Netzebenen-Abstand gehören.

5. Zu Seite 1990, erster Absatz: Wir halten es nicht für zweckmäßig, das Wort „Struktur-Faktor“, welches bei röntgenographischen Gitter-Bestimmungen eine wohl definierte und allgemein anerkannte Bedeutung besitzt, hier in einem völlig anderen Sinne zu gebrauchen, ohne hierauf besonders hingewiesen zu haben.

Die Formel auf Seite 1991 ist unrichtig; sie soll lauten:

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

Inwieweit die beobachtete Winkelbreite der Interferenzen bei der Cellulose durch die Kristallit-Größe erklärbar ist, und inwieweit Gitterfehler, Temperatur-Einfluß und andere Faktoren mitspielen, läßt sich nicht so leicht hin entscheiden, wie es in der vorliegenden Arbeit geschieht, und verlangt eine eingehende Untersuchung¹⁰⁾. Auch der Schluß von der Scherrerschen Formel, die übrigens inzwischen von v. Laue in verschiedener Richtung verbessert worden ist¹¹⁾, auf die Breite der Flüssigkeits-Interferenzen, ist leider nicht so einfach, wie er hier gezogen wird. Er verlangt eine genaue rechnerische Erfassung der in Flüssigkeiten vorliegenden Schwarm- und Gruppen-Bildungen, die bis heute noch nicht ganz gelungen ist¹²⁾.

Wir halten es nicht für zweckmäßig, die von Hess und Trogus aufgestellten Behauptungen über die Aufspaltungen gewisser Cellulose-Interferenzen zu diskutieren, solange sie nicht begründet und besser belegt sind, und möchten nur feststellen, daß wir in Übereinstimmung mit Herzog und Jancke¹³⁾ bei genügend exakter Versuchsanordnung an nativen Cellulosen niemals solche Anomalitäten aufgefunden haben.

¹⁰⁾ In einer im nächsten Heft der Ztschr. Kryst. erscheinenden Arbeit ist eine solche Untersuchung durchgeführt.

¹¹⁾ M. v. Laue, Ztschr. Kryst. **64**, 1151 [1926].

¹²⁾ Am besten wohl in einer Arbeit von Zernicke und Prins, Ztschr. Physik **41**, 184 [1927].

¹³⁾ Herzog und Jancke, Ztschr. Physik **49**, 27 [1928].

6. Das in Fig. 11 gegebene stereochemische Modell des Biosans bzw. der Cellulose entspricht in Wirklichkeit dem 1.10-Maltose-anhydrid, dessen Raumformel kürzlich dargestellt wurde^{13a)}. Ein 1.10-Anhydrid der Cellobiose ist mit den dort entwickelten Raum-Anschauungen nicht verträglich.

Das in Fig. 17 dargestellte Strukturmodell des Cellulose-Elementarkörpers stimmt weder mit der röntgenographischen, noch mit der chemischen Erfahrung überein.

Gerade in der Faserrichtung, in der der micellare Bau der Cellulose eine auffallende Persistenz gegen alle chemischen und physikalischen Eingriffe zeigt, sind in diesem Modell die Cellobiosane durch Abstände von 4—5 Å voneinander getrennt. Nach allen vorliegenden Erfahrungen müßte dies zu einer blättrigen, nicht aber zu einer faserigen, permutoiden Struktur Anlaß geben.

Hess und Trogus nehmen an, daß entlang der Faserachse besonders große Assoziationskräfte, die in der speziellen Konfiguration des Biosans ihren Grund haben, den starken Zusammenhalt der Struktur bedingen, und daß gerade in diesen Kräften die Besonderheit der Cellulose-Konstitution liegt. Wir wollen diese Annahme einmal machen, um zu sehen, wohin sie führt: Wenn tatsächlich starke Kräfte entlang der Faserachse wirken, so ist es nicht leicht verständlich, daß die Abstände der Biosane gerade in dieser Richtung so ungewöhnlich groß sind. Noch weniger verständlich aber erscheint es, daß auch nach Abdeckung aller freien Hydroxylgruppen durch Alkyl oder Acetyl diese Kräfte ebenso groß geblieben sein sollen, denn es ist Tatsache, daß die Faserperiode in diesen Fällen unverändert bleibt¹⁴⁾ und daß beim Regenerieren der Cellulose zum Beispiel aus den Acetaten die Micellarstruktur wiederum unverändert zum Vorschein kommt. Wenn also schon der eigenartige, die chemische Substitution und die Regenerierung überlebende Zusammenhalt in der Faserrichtung bei der nativen Cellulose merkwürdig erschiene, so wäre er völlig bei den Derivaten unerklärlich, denn die ganzen Erfahrungen der präparativen organischen Chemie gehen dahin, daß man durch Alkylierung oder Acetylierung eine OH-Gruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit weitgehend abdecken kann. Die Behauptung, daß mit dem Modell von Hess und Trogus die Intensitäten des Cellulose-Diagramms richtig wiedergegeben werden, ist zahlenmäßig nicht belegt. Wir haben gezeigt, daß mit unserem Modell die charakteristischsten Intensitätsverhältnisse des Cellulose-Diagramms sehr gut wiedergegeben¹⁵⁾ werden und müssen von einem anderen Vorschlag eine ebenso eingehende Prüfung verlangen, ehe wir ihn diskutieren.

Auch auf die auf Seite 1993 über die Elementarkörper der Cellulose-Derivate aufgestellten Behauptungen kann man erst eingehen, wenn sie besser begründet sind. Uns ist es trotz zahlreicher Versuche bisher nicht gelungen, für das Cellulose-trinitrat oder das Triacetat¹⁶⁾ einen Elementarkörper aufzustellen, der durch die vorhandenen Interferenzen genügend gestützt erschiene, und wir möchten uns in diesem Punkt ganz der Meinung von J. R. Katz¹⁷⁾ anschließen, daß eine genaue Angabe der Elementarkörper hier noch nicht möglich ist.

7. Zur Anmerkung 48 auf Seite 1994: Die von uns über das Diagramm und die Struktur der mercerisierten Cellulose bisher gemachten Angaben bleiben durch

^{13a)} Naturwiss. 16, 783 [1928].

¹⁴⁾ Eine Ausnahme hiervon bildet nur — wie auch Hess erwähnt — die Nitrocellulose, aus deren Diagramm man etwa die 2,5-fache Identitätsperiode erhält. Es fällt bei diesen Diagrammen auf, daß erst die fünfte Schichtlinie intensiv ist, während die vier vorhergehenden nur sehr wenig Punkte enthalten und außerdem sehr schwach sind.

¹⁵⁾ Naturwiss., Sammelheft d. Hamburger Vorträge, 1928.

¹⁶⁾ Man kann vom Triacetat — je nach der Herstellungsmethode — zwei verschiedene Diagramme erhalten; es existiert also in zwei Modifikationen, die in der Faserrichtung beide die gleiche Identitätsperiode haben, aber in den anderen Richtungen erheblich voneinander abweichen.

¹⁷⁾ In seiner klar und kritisch geschriebenen Abhandlung über die Röntgenographie der Cellulose im Hess'schen Buch über Cellulose-Chemie, 1928.

diese Bemerkung unberührt und unverändert bestehen. Daß auch durch eine andere Substitution und nachherige Regenerierung eine ähnliche Umlagerung der Hauptvalenzketten wie bei der Mercerisierung eintritt, ist bekannt und von uns auch nicht bestritten worden. Man erhält zum Beispiel aus nitrierter oder acetylierter Cellulose unter geeigneten Versuchsbedingungen Cellulose zurück, welche das mercerisierte Diagramm liefert¹⁸⁾.

Insgesamt halten wir es für sehr bedenklich, wenn die röntgenographische Methode in solcher Weise auf die Probleme der Cellulose-Chemie angewendet wird. Es erschien uns unerläßlich, dagegen deutlich Stellung zu nehmen, weil sonst der Methode zur Last fallen könnte, was hier nur die Art des Gebrauches mit sich bringt. Es haben schon viele Chemiker die Röntgen-Strukturanalyse in experimentell und theoretisch ausgezeichneter Weise auf ihre Probleme mit gutem Erfolg angewendet, und es wäre sehr wünschenswert, wenn diese Methode auch bei der Bearbeitung der hochmolekularen Substanzen weiter eine reichliche, aber auch einwandfreie Anwendung fände.

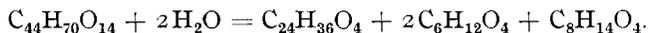
379. A. Windaus und G. Stein: Über die Formel des Digitoxins.

[Aus d. Allgem. Chem. Univ.-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1928.)

Über das Digitoxin, das in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Glykosid der Digitalis-Blätter, sind im Laufe der letzten Jahre Arbeiten von Cloetta¹⁾, von Windaus und Freese²⁾, sowie von Jacobs und Gustus³⁾ erschienen.

Cloetta fand in einem sehr sorgfältig gereinigten Digitoxin 64.19% C und 8.66% H, Molekulargewicht 773. Bei der Hydrolyse des Digitoxins glaubte er, neben dem Digitoxigenin, 2 Mol. Digitoxose und 1 Mol. eines neuen Spaltstücks von der Formel $C_8H_{14}O_4$ nachgewiesen zu haben. Für das Digitoxigenin stellte er auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{24}H_{36}O_4$ auf und leitete für das Digitoxin aus den von ihm gefundenen Spaltstücken die Formel $C_{44}H_{70}O_{14}$ ab:



Windaus und Freese stellten zunächst fest, daß ein besonderes Spaltstück von der Formel $C_8H_{14}O_4$ nicht existiert, sondern daß es sich um ein oder um mehrere Umwandlungsprodukte der Digitoxose handelt, um das Äthyl-halbacetal der Digitoxose, das der verwendeten alkoholischen Salzsäure seine Entstehung verdankt, und um Anhydro-digitoxose. Nach quantitativen Bestimmungen werden aus dem Digitoxin bei der Spaltung auf 1 Mol. Digitoxigenin 3 Mol. Digitoxose gebildet. Solange also

¹⁸⁾ Man kann auch so acetylieren bzw. nitrieren, daß beim Verseifen das unmercerisierte Diagramm bzw. ein Diagramm mit schwachem Mercerisierungs-Effekt resultiert. Die Gruppierung der Hauptvalenzketten in der Micelle ist eben keine sehr feste, und es gibt verschiedene Anordnungen, die sich nach der Abspaltung des Acylrestes einstellen.

¹⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 88, 115 [1920].

²⁾ B. 58, 2503 [1925]. Hier auch Literatur-Zusammenstellung (Nativelle, Schmiedeberg, Kiliani, Kraft).

³⁾ Journ. biol. Chem. 78, 573 [1928].