

eine Vereinfachung ihres Kohlenstoffgerüsts; die Produkte dieses Abbaus, sowie die Kohlenwasserstoffe von anderer Entstehungsweise bilden den Kohlenwasserstoff-Anteil nicht nur des Kokerei-Teers, sondern auch jenes künstlichen Erdöls, welches nach dem Bergius-Verfahren entsteht.

Wir halten es für unsere Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. W. Ipatiew unseren besten Dank dafür auszusprechen, daß er uns für diese Versuche sein Laboratorium zur Verfügung gestellt hat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Leningrad, 26 Januar 1929.

112. Richard Willstätter: und László Zechmeister: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose (II.¹) Mitteil.).

(Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Unsere Kenntnis von der Konstitution der Cellulose hat durch die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Mark²) bedeutende Förderung erfahren. Dennoch hat nach einem Vortrag von H. Mark³) im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie F. Haber⁴), die Diskussion zusammenfassend, die neuen Argumente, die zugunsten großer, durch Hauptvalenzen verknüpfter Einheiten sprechen, noch nicht für beweisend, nämlich mehr für plausibel als zwingend erachtet und die Möglichkeit des Aufbaus aus kurzen Ketten nicht als ausgeschlossen angesehen. Es erscheint uns daher heute nicht unnützlich, die rein chemischen Beweise für die Struktur der Cellulose zu vermehren, womit wir uns der Beweisführung von H. Staudinger⁵) und von K. Freudenberg⁶) anschließen.

Im Jahre 1913 hatten wir im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie Versuche über den Abbau der Cellulose durch Acetylbromid mit Bromwasserstoff⁷) und durch hochkonzentrierte Salzsäure begonnen, wovon nur der erste Teil veröffentlicht worden ist. Die Fortsetzung unserer Arbeit in jenem und dem darauffolgenden Jahre hatte ergeben, daß bei der Hydrolyse der Cellulose zuerst dextrin-artige Produkte auftreten, und daß man weiterhin ein Gemisch von Tetraose, Triose, Biosen und Glucose erhält. Unsere Beschreibung der Oligosaccharide war noch unzureichend. Wir begannen daher gemeinsam mit Hrn. H. Citrin, die Ergebnisse nachzuprüfen und auszuarbeiten, als der Krieg ausbrach und uns verhinderte, die Untersuchung zu beenden. Sie erschien uns als so wenig ausgearbeitet, daß wir von den Ergebnissen in den Jahren nach dem Kriege nur in unseren Kolloquien Gebrauch machten, um die Anschauung, die zu Lebzeiten Emil

¹) Die erste Mitteilung: B. **46**, 2401 [1913].

²) B. **61**, 593 [1928]; H. Mark und K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **2**, 115 [1928/29]; K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928].

³) Ztschr. angew. Chem. **42**, 52 [1928/29].

⁴) Ztschr. angew. Chem. **42**, 52 [1928/29], u. zw. S. 53.

⁵) Ztschr. physikal. Chem. **126**, 434 [1927]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 37 und 67 [1929].

⁶) A. **460**, 288 [1928]; B. **62**, 383 [1929].

⁷) Diesen Teil der Untersuchung haben wir nur in der Dissertation von L. Zechmeister, Zürich 1913, S. 17, veröffentlicht.

Fischers etwas Selbstverständliches war, zu stützen, nämlich die Annahme sehr großer, durch Hauptvalenzen gebildeter Moleküle. Unsere Bedenken gegen die Veröffentlichung überwinden wir heute, weil einige Beobachtungen aus jener unvollendeten Untersuchung gerade jetzt geeignet erscheinen, zur Erklärung der Cellulose beizutragen und für weitere Versuche über ihre Hydrolyse eine Anregung zu geben.

Die im Folgenden angeführten Oligosaccharide, deren Beschreibung nur mit Vorbehalt gegeben werden kann, lassen sich unter den Bedingungen unserer Versuche nicht aus Glucose durch Reversion erhalten. Der Verlauf der Cellulose-Hydrolyse durch Salzsäure ist mit der Annahme kleiner Grundbausteine nicht in Einklang zu bringen.

Einwirkung von Salzsäure auf Cellulose.

Auf Grund der polarimetrischen Beobachtungen⁸⁾ suchten wir in drei unter ähnlichen Verhältnissen durchgeführten Versuchen den Abschnitt des Reaktionsverlaufs auf, in dem sich die Zunahme der optischen Drehung merklich verlangsamt.

In 1100 g hochkonz. Salzsäure (bei tiefer Temperatur bereitet; $d_4^{15} = 1.21$) trugen wir 112 g bei 115⁰ getrocknete reine Verbandwatte ein, die sich bei gelindem Bewegen in 8 Min. klar lösten. Nach 3-stdg. Stehen (bei 19.5⁰) wurde die Lösung durch Saugen mit der Pumpe während 10 Min. von einem Teil des Chlorwasserstoffs befreit und dann unter Rühren in 3 kg Eis gegossen. Darauf neutralisierten wir die Salzsäure rasch durch Eintragen von abgepreßtem Silbercarbonat-Schlamm. Dabei ging immer Silber in Lösung. Nach dem Absaugen vom Chlorsilber-Schlamm war es nötig, diesen 3-mal mit je 1 l Wasser auszuwaschen. Die vereinigten Filtrate befreite man durch Eintropfen von Salzsäure von der Hauptmenge des in Lösung gegangenen Silbers. Nach erneutem Filtrieren wurde die Lösung im Vakuum auf 1250 ccm eingedampft und vom ausgefallenen dextrin-artigen Niederschlag getrennt.

In einigen anderen Beispielen diente Bleicarbonat zur Abscheidung des Chlorwasserstoffs; das in Lösung gehende Bleichlorid ließ sich mit Schwefelwasserstoff beseitigen.

Die Aufarbeitung der Hydrolysate geschah durch fraktionierte Fällung mit Alkohol. Von 20—30 Fraktionen, in die das Gemisch (bei wiederholtem Umfällen einzelner Fraktionen) zerfiel, enthielten die schwerst löslichen Anteile mit Wasser quellende, dextrin-ähnliche Stoffe, die leicht löslichen enthielten Cellobiose, und aus den letzten Mutterlaugen ließ sich reine Glucose isolieren. Die bemerkenswertesten Reaktionsprodukte waren von mittlerer Löslichkeit; es waren Mischungen, aus denen einheitliche Substanzen nur schwierig isoliert werden können. Die gesamte Lösung lieferte beim Vermischen mit dem doppelten Volumen (d. i. 2 $\frac{1}{2}$ l) Alkohol einen Niederschlag und eine Mutterlauge, die weiter mit 5 l Alkohol gefällt wurde. Der nun entstehende Niederschlag (fast 10 g) gab bei fraktioniertem Fällen aus Wasser durch Alkohol 1.75 g leicht löslichen Anteil, d. i. die Tetrasaccharid-Fraktion. Die Mutterlauge von jenen 10 g dampften wir auf 200 ccm ein und gewannen durch Fällen mit 8 $\frac{1}{2}$ l Alkohol über 10 g Nieder-

⁸⁾ B. 46, 2410 [1913].

schlag, der beim Reinigen durch fraktionierte Abscheidung aus wäßriger Lösung mit Alkohol als leichtest löslichen Anteil etwa 50% Trisaccharid-Fraktion lieferte.

Cellotetraose, $C_{24}H_{42}O_{11}$.

Bei raschem Ausfällen bildet die Tetraose schneeweiße Körnchen mit radialer Struktur. Sie löst sich in Wasser, ohne Quellung zu zeigen, etwas langsam, in Pyridin ziemlich leicht, leichter als Glucose, in heißem Eisessig mäßig leicht, in Methylalkohol ist sie unlöslich. Beim tropfenweisen Versetzen der heißen konz. Lösung in Wasser mit Alkohol bis zur bleibenden geringen Trübung scheidet sich die Substanz in krystallinischen Aggregaten von nelkenblüten-ähnlicher Form aus. Ihr Geschmack ist ganz schwach süßlich. Im Schmelzpunktsrohr bei 205° sinternd, unscharf gegen 240° schmelzend.

Die Elementaranalyse erlaubt nicht, zwischen Tetra- und Triose zu unterscheiden; in der Tat ergaben die beiden Zucker gleiche Werte.

Gewichtsverlust im Vakuum 6—7%. Präp. I: 0.1551 g Sbst.: 0.2447 g CO_2 , 0.09195 g H_2O . — Präp. II: 0.1661 g Sbst.: 0.2645 g CO_2 , 0.0997 g H_2O .

$C_{24}H_{42}O_{11}$. Ber. C 43.22, H 6.35. Gef. C I. 43.03, II. 43.43, H I. 6.63, II. 6.72.

Molekulargew.-Best. (kryoskop.): Präp. I: 0.2785 g, 0.5805 g Sbst. in 14.50 g Wasser: $\Delta = 0.052^\circ$, 0.105°. — Präp. II: 0.2624 g, 0.4944 g Sbst. in 14.23 g Wasser: $\Delta = 0.050^\circ$, 0.095°. — Präp. III: 0.2363 g, 0.4561 g Sbst. in 14.66 g Wasser: $\Delta = 0.046^\circ$, 0.087° (ausgef. von H. Citrin).

Mol.-Gew. Ber. 666. Mol.-Gew. Gef. I. 683, 706, II. 682, 676, III. 648, 662.

Spez. Drehung. Keine Mutarotation.

$[\alpha]_D$, mit dem I. Präp. bestimmt, war von den anderen Werten abweichend: +17.9° (c = 0.47). — Präp. II: $[\alpha]_D = +21.0$ (c = 0.58; ebenso bei c = 1.98). — Präp. III (H. Citrin): $[\alpha]_D = +21.5^\circ$ (c = 1.82).

Reduktionsvermögen. Unter den Bedingungen der Bertrand-Bestimmung entsprachen 1 mg Sbst. folgende Mengen (mg) Cu: Präp. I: 0.72; Präp. II: 0.72; Präp. III (H. Citrin): 0.66.

Cellotriose, $C_{18}H_{32}O_{10}$ ⁹⁾.

Dieser Zucker löst sich, ohne zu quellen, rasch und sehr leicht in Wasser und ist in Alkohol unlöslich. Beim Versetzen der heißen wäßrigen Lösung mit Alkohol krystallisieren warzen-förmige Aggregate und oft schöne Büschel aus, die, schon bei geringer Vergrößerung deutlich erkennbar, aus dünnen Prismen bestehen. Der Geschmack ist süßlich. In Pyridin sehr leicht löslich, und zwar schon in der Kälte, zum Unterschied von Cellobiose, die darin sehr schwer löslich ist. In Methylalkohol wenig, in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt unscharf gegen 210° unter Aufschäumen.

⁹⁾ Durch Acetolyse und Methylierung haben schon J. C. Irvine und G. J. Robertson (Journ. chem. Soc. London 1926, 1488) eine Tris-(trimethyl-1.5-anhydro-glucose) und das entsprechende methylierte Trisaccharid (glasige Masse von $[\alpha]_D = +7^\circ$) erhalten. Auch H. Ost (Ztschr. angew. Chem. 39, 1117 [1926]) gewann durch Acetolyse von Baumwolle und darauffolgende Hydrolyse ein als Triose angesprochenes Produkt (mutarotierend, $[\alpha]_D = 10^\circ$), von dem unser Präparat ganz verschieden ist. Siehe dazu die kritischen Bemerkungen von K. Hess in „Die Chemie der Cellulose“, Leipzig 1928, S. 502.

Präp. I: 0.1764 g, 0.2170 g Sbst.: 0.2799 g, 0.3443 g CO₂, 0.1047 g, 0.1272 g H₂O. —
Präp. II: 0.1963 g, 0.1937 g Sbst.: 0.3097 g, 0.3068 g CO₂, 0.1145 g, 0.1124 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₁₆. Ber. C 42.84,

H 6.40.

Gef. „ I. 43.27, 43.27, II. 43.03, 43.20, „ I. 6.64, 6.56, II. 6.53, 6.49.

Kryoskop. Molekulargew.-Best.: Präp. I, Frakt. a: 0.2182 g, dazu Frakt. b: 0.4969 g, 0.7175 g Sbst. in 13.55 g Wasser: Δ = 0.061⁰, 0.138⁰, 0.191⁰. — Präp. II: 0.2579 g, 0.5128 g Sbst. in 14.35 g Wasser: Δ = 0.073⁰, 0.1405⁰.

Mol.-Gew. Ber. 504. Mol.-Gew. Gef. I. 488, 492, 513. II. 456, 471.

Spez. Drehung. Keine Mutarotation.

Präp. I: [α]_D = +21.2⁰ (c = 0.6), +21.3⁰ (c = 1.0). Präp. III (H. Citrin)
[α]_D = +21.9⁰ (c = 1.5), +21.8⁰ (c = 2.5).

Reduktionsvermögen. Unter den Bedingungen von Bertrand lieferte 1 mg Sbst. folgende Mengen (mg) Cu: Präp. I, Fraktion a: 0.82, Fraktion b: 0.83. — Präp. III (H. Citrin): 0.83, 0.82.

München und Pécs.

113. Arnim Hillmer und Erich Hellriegel: Über den Coniferylaldehyd. (Bemerkung zu der Mitteilung von H. Pauly und K. Feuerstein: Hadromal, Lignin und Coniferyl- aldehyd, dessen Darstellung und Nachweis¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem]

(Eingegangen am 12. Februar 1929.)

Im Anschluß an Absorptionsversuche im Ultraviolett, die zum Vergleich von Lignin mit Stoffen bekannter Konstitution, wie Coniferin, Iso-eugenol, Vanillin und einer Reihe anderer verwandter Substanzen, angestellt wurden²⁾, erschien auch das Studium des Coniferylaldehyds notwendig. Als zu seiner Darstellung nach der Vorschrift von H. Pauly und K. Wäscher³⁾ gearbeitet wurde, ergab sich, daß sie nicht zum Ziele führte, und daß verschiedene Daten über das Zwischenprodukt Methoxymethyl-coniferylaldehyd von unserem Befund stark abwichen. Demgegenüber steht die Mitteilung von H. Pauly und K. Feuerstein¹⁾ in erfreulicher Übereinstimmung mit den von uns gewonnenen Versuchs-Ergebnissen. Dies gilt nicht nur für die Konstanten des Methoxymethyl-coniferylaldehyds und des Coniferylaldehyds selbst, sondern auch für die Methode zu seiner Herstellung, wie aus der Tabelle auf S. 726 hervorgeht:

Die Farbe der Lösungen des Coniferylaldehyds ist in den verschiedenen Medien verschieden, und zwar: in Wasser, niedrigen Alkoholen, Glykol, Glycerin gelb, in Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Pyridin sehr schwach gelb, in Äther, Aceton, Methyl-äthyl-keton, Hexan, Tetrachlor-methan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol farblos. Eine gelbe methylalkoholische Lösung wird auf Zusatz von Äther entfärbt. Bei einer verdünnten wäßrigen Lösung wurde nach mehrtägigem Stehen Entfärbung beobachtet.

¹⁾ B. 62, 297 [1929].

²⁾ R. O. Herzog und A. Hillmer, B. 60, 365 [1927]; Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

³⁾ B. 56, 603 [1923].