

Lösungen neigen<sup>1)</sup>. Selbst das in Äther recht wenig lösliche Magnesiumchlorid macht, wie wir in einem Fall eindeutig feststellen konnten, darin keine Ausnahme. Eine aus 35 g Benzylchlorid in 150 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung blieb nämlich nach ihrer Filtration zwei Tage lang klar und schied erst dann (ohne Dioxan-Zusatz!) eine große Menge feiner Krystalle aus, die nach dem Resultat der Analyse zu fast zwei Dritteln aus Magnesiumchlorid-Ätherat bestanden.

Die Möglichkeit, mittels Dioxans aus Grignard-Lösungen die Halogenverbindungen quantitativ auszufällen, eröffnet natürlich auch einen Weg, nunmehr die bisher unbekannteren Ätherate der „reinen Organomagnesiumverbindungen“ [d. h. der Verbindungen vom Typus  $Mg(R)_2$ ] zu isolieren und zu studieren. Diesbezügliche Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Über die experimentelle Durchführung der Versuche, welche uns zu den in dieser Abhandlung wiedergegebenen Resultaten geführt haben, bemerken wir zum Schluß Folgendes: Obgleich die Organomagnesiumverbindungen nicht in dem Maße luftempfindlich sind wie die alkaliorganischen Körper, war es bei allen Versuchen, auf die wir im obigen Bezug genommen haben, notwendig, unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zu arbeiten. Wir bedienten uns dementsprechend bei unseren Arbeiten der Methodik, welche der eine von uns in Houben-Weyls Handbuch (2. Aufl., Bd. IV, S. 959ff.) für das Arbeiten auf dem Gebiet der alkaliorganischen Verbindungen empfohlen hat.

### 137. Kurt Hess: Bemerkungen zur 9. Mitteilung über Lignin und Cellulose von K. Freudenberg<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Bekanntlich ist neben anderen Fachgenossen auch K. Freudenberg in der letzten Zeit wieder für die Auffassung einer kettenförmigen Verknüpfung der Glucose-Reste durch Hauptvalenzen in der Cellulose eingetreten.

Dies soll einerseits durch die Darstellung einer in Wasser völlig unlöslichen Methyl-cellulose bewiesen sein, die von Freudenberg als der wahre, der natürlichen Cellulose entsprechende Methyläther aufgefaßt wird, während er die von H. Pichlmayr<sup>2)</sup> und mir dargestellte, in Wasser dispergierbare und z. B. aus Chloroform-Alkohol krystallisierbare Methyl-cellulose für ein Polysaccharid hält, das also dann zu seiner Methyl-cellulose etwa im Verhältnis von Glucose zu Cellobiose stände. Ich habe darauf mit C. Trogus und H. Friese<sup>3)</sup> zeigen können, daß die Freudenberg'schen

<sup>1)</sup> Nach Menschutkin gibt z. B. das Ätherat  $MgBr_2 \cdot C_4H_{10}O$  in absol. Äther eine metastabile Lösung mit 17.9% Salzgehalt (Landolt-Börnstein, I, 733).

<sup>2)</sup> B. 62, 383 [1929].

<sup>3)</sup> A. 450, 29 [1926].

<sup>3)</sup> A. 466, 80 [1928].

Präparate<sup>4)</sup> durch Schütteln mit Wasser<sup>5)</sup> (0<sup>0</sup>) oder nach der Auflösung mit Chloroform-Alkohol<sup>6)</sup> (1:1) doch von Wasser (0<sup>0</sup>) aufgenommen werden. Da man kaum annehmen kann, daß beim Schütteln mit Wasser oder Auflösen in Chloroform-Alkohol Glucosid-Bindungen nach Art der Verknüpfung der Glucose-Reste in der Cellobiose, wie sie von Freudenberg für die Cellulose angenommen werden, gesprengt werden, so darf man aus der von Freudenberg festgestellten „Unlöslichkeit“ nicht so weitgehende Schlüsse für Konstitutions-Fragen der Cellulose ziehen.

Freudenberg legt dann weiterhin den von uns zuerst<sup>7)</sup> erbrachten Nachweis, daß ein Anhydrid der 2.3.6-Trimethyl-glucose nicht mit Trimethyl-cellulose, für die wir in verdünnten Lösungen eine einem Trimethyl-glucosan entsprechende Depression gefunden hatten, identisch ist, zugunsten der Ketten-Formulierung der Cellulose aus. Dieser Befund sagt an sich nichts für oder gegen eine Hauptvalenzketten-Struktur der Cellulose aus. Er veranlaßte uns aber zu der Erwägung, ob die zur Bildung von 2.3.6-Trimethyl-glucose führende Hydrolyse der Trimethyl-cellulose tatsächlich ohne komplizierte Umlagerung erfolgt, und ob die aus der Konstitution der 2.3.6-Trimethyl-glucose auf die Lage der Sauerstoffgruppen in der Cellulose gezogenen Folgerungen tatsächlich zutreffen. Wer a priori glaubt, für die Cellulose ohne weiteres die an den bekannten Zuckern gewonnenen Erfahrungen übernehmen zu können, wird diese Erwägung nicht gelten lassen. Wen aber zahlreiche Erscheinungen an der Cellulose überzeugt haben, daß sich ihre Eigenart nicht durch eine Summierung von Glucose-Radikalen erschöpfend darstellen läßt, derzufolge also die Eigenschaften der Cellulose additiv aus den Eigenschaften der Glucose hervorgehen sollen, sondern der für die Cellulose mit uns der Annahme einer Atomgruppierung sui generis nicht entraten kann, den wird unsere Frage nicht befremden.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung des Mißerfolges unseres synthetischen Versuches war ebenfalls von uns zuerst dahingehend gegeben worden, daß die kryoskopischen Beobachtungen anders als üblich gedeutet werden müssen<sup>8)</sup>.

---

<sup>4)</sup> nicht nur solche von uns nach den Angaben von Freudenberg und Urban dargestellten, sondern auch die uns von Hrn. Freudenberg zur Untersuchung zugesandten; aus Anmerk. 5, S. 384, der 9. Mitteilung von Freudenberg könnte der Leser entnehmen, daß sich die Präparate dieses Autors gegen Wasser grundsätzlich anders als unsere Präparate verhalten hätten.

<sup>5)</sup> Damit die oberflächlich angequollenen Schichten der methylierten Faser schneller entfernt wurden, war bei Gegenwart von Glasperlen geschüttelt worden.

<sup>6)</sup> Gut eignete sich auch Chloroform-Benzol (1:1).

<sup>7)</sup> Aus der Darstellung Freudenbergs muß der Leser entnehmen, daß derartige Versuche von Freudenberg ausgegangen seien. Als Hr. Freudenberg in der Diskussion zu meinem Vortrag in München am 23. April 1927 über einen noch nicht abgeschlossenen Versuch nach dieser Richtung berichtete, habe ich ebenfalls kurz auf unsere diesbezüglichen Versuche hingewiesen. Unsere Mitteilung darüber erschien dann im September 1927, B. 60, 1898, die Freudenberg'sche Mitteilung erschien im Februar 1928 in A. 460, 288.

<sup>8)</sup> Eine eingehende Nachprüfung darüber, ob evtl. Feuchtigkeit die Ursache für die Depressionen sein könnte, was wir bereits in A. 435, 55—56 [1923] in Betracht ge-

Entgegen der in seiner 9. Mitteilung nochmals besonders betonten Auffassung von Freudenberg, daß durch den synthetischen Versuch die aufgeworfene Frage<sup>8a)</sup> entschieden sei, hat sich nun gerade das Gegenteil als zutreffend erwiesen. Die Entdeckung eines den Chitosen nahestehenden Zuckers<sup>9)</sup> unter den Acetolysen-Produkten der Cellulose, der nach neuen Feststellungen sehr wahrscheinlich mit der Chitose aus dem Glucosamin bzw. dem Chitin identisch ist, und der unter den gleichen Reaktionsbedingungen weder aus Glucose noch aus Cellobiose auch nur spurenweise nachgewiesen werden kann, mahnt für eine Entscheidung der aufgeworfenen Frage zu großer Vorsicht. Die Bildung der Cellochitose, wie wir den Anhydro-zucker jetzt nennen, kann nur durch eine besondere Konfiguration der Cellulose erklärt werden, die der von Glucose und Cellobiose nicht ähnlich sein dürfte<sup>10)</sup>.

Als drittes Argument gegen die von uns vertretene Auffassung über den Cellulose-Bau führt Freudenberg in der in Rede stehenden Mitteilung ein Polysaccharid an, das unter den Bedingungen erhalten werden soll, unter denen ich mit Friese das Hexacetyl-biosan gewonnen habe. Leider werden von dem Autor noch keine genauen Versuchangaben gemacht. Es wird nur angegeben, daß die mit Methylalkohol gefällten Präparate zunächst einen Acetyl-Gehalt von Hexacetyl-biosan haben, und daß dieser nach Aufnahme in Aceton und Fällung mit Wasser um 1% über den Essigsäure-Gehalt unseres Biosans steigt. Dazu ist zu bemerken, daß man regelmäßig bei der Biosan-Darstellung zunächst zu Rohpräparaten kommt, die ein wenig mehr Acetyl enthalten, als der Theorie für das Acetyl-biosan (62.5%  $\text{CH}_3\text{.COOH}$ ) entspricht. Dies rührt aber nicht, wie Freudenberg glaubt, von einem neuen höheren Polysaccharid her, sondern von der Beimengung der bekannten Acetolysen-Produkte Cellobiose-acetat (70%  $\text{CH}_3\text{.COOH}$ ) und Glucose-acetat (76%  $\text{CH}_3\text{.COOH}$ ), sowie mitunter auch einer geringen Menge von Cellochitose-acetat. Aus diesem Grunde hatten wir in unserer Vorschrift empfohlen, das Roh-Biosan-acetat mit absol. Methanol auszukochen, wobei die genannten Acetolysen-Produkte vom Methanol aufgenommen werden. Dabei geht übrigens auch immer etwas Biosan-acetat mit in Lösung, dessen Löslichkeit durch die anderen Acetolysen-Produkte stark beeinflusst wird. Sollte es nicht gelingen, die genannten Acetolysen-Produkte durch zweimaliges Auskochen mit Methanol — wie wir in unserer Vorschrift angeben — zu entfernen, so sollte die Operation wiederholt werden<sup>10a)</sup>. Sehr zu empfehlen ist auch mehrtägiges Schütteln mit Methanol-Chloroform (4:1) bei Raum-Temperatur. Auf Grund unserer umfassenden Er-

zogen hatten, hat aber keinen Anhaltspunkt dafür ergeben. Wir kommen bald noch einmal auf die Frage zurück.

Die übrigen bekannten Störungsmöglichkeiten (Nernst, Theoretische Chemie, S. 304 [1926]) sind selbstverständlich von uns berücksichtigt worden.

<sup>8a)</sup> vergl. die Formulierung in B. 61, 1901/1902 [1928].

<sup>9)</sup> vergl. das Referat in Ztschr. angew. Chem. 41, 1108 [1928]; die ausführliche Mitteilung erfolgt demnächst a. a. O.

<sup>10)</sup> Cellulose ist dadurch in eine gewisse Beziehung zum Chitin getreten, in dem ja wohl dem C-Atom 2 doch eine besondere Beteiligung am Aufbau zufallen muß; vergl. mein Buch, Die Chemie der Cellulose, S. 95.

<sup>10a)</sup> Dies ist durch zahlreiche Versuche, die Hr. Herm. Friese und später Hr. Kurt Dziengel ausgeführt haben, sichergestellt.

fahrungen ist für den Freudenberg'schen Versuch mit Sicherheit zu sagen, daß der um 1% zu hohe Essigsäure-Gehalt einzig und allein auf die Anwesenheit der bekannten Acetolysen-Produkte zurückzuführen ist. Man darf daher nicht an den um 1% höheren Essigsäure-Gehalt eines derartigen Präparates so weitgehende Folgerungen anknüpfen, wie dies soeben von Hrn. Freudenberg geschehen ist. Eine Fraktionierung eines derartigen Präparates, z. B. durch langsames Abscheiden aus bei 60° sich konzentrierenden Auflösungen in 50% Chloroform und 50% Methanol, wie wir sie neuerdings zur Gewinnung der krystallisierten Form unseres Biosan-acetates mit gutem Erfolge durchführen, läßt in allen Fällen bald erkennen, wie irrtümlich eine derartige Auffassung über das Acetolysen-Produkt ist.

Es erübrigt sich, auf den Versuch Freudenberg's einzugehen, aus dem Reduktionsvermögen auf das Molekulargewicht zu schließen. Hier fehlen exakte Grundlagen. Es mag darauf hingewiesen sein, daß Cellochitose ( $C_6H_{10}O_5$ ) 50% des Reduktionsvermögens der Glucose hat und trotzdem kein Disaccharid ist.

Wir benutzen die Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß Ähnliches auch für die Behauptung von K. H. Meyer und H. Mark<sup>11)</sup> zutrifft, daß ein nach unserer für Biosan-acetat gegebenen Vorschrift erhaltenes Acetolysen-Produkt ein Tetrasaccharid sei. Ein Tetrasaccharid-acetat hätte 66.98% Essigsäure, während unser Biosan-acetat 62.5%  $\pm$  0.3% Essigsäure besitzt. Auch diese Autoren müßten erst den Beweis für eine Tetrasaccharid-Bildung beibringen, wobei die Substanz im besonderen durch eingehende Fraktionierungsversuche als chemisches Individuum zu charakterisieren wäre<sup>11a)</sup>. In zahlreichen, von uns in den letzten Jahren nahezu erschöpfend durchgeführten Fraktionierungs-Versuchen haben sich solche Präparate schließlich immer als Mischpräparate aus den angegebenen Acetolysen-Produkten herausgestellt<sup>12)</sup>, so daß neue Reaktionsprodukte höchstens nur in einer sehr geringen Menge erwartet werden könnten. So haben sich im besonderen auch die Iso-cellobiose, die Bertrandsche Procellose und die in den letzten Jahren von Ost beschriebenen Trisaccharide als Mischungen erwiesen, aus denen als eine Komponente Cellobiose abgetrennt werden konnte.

<sup>11)</sup> B. **61**, 2432 [1928].

<sup>11a)</sup> Bezüglich der Angabe von H. Mark in Ztschr. angew. Chem. **42**, 52 [1929], daß bei der Acetolyse der Cellulose mit der Zeit ein langsamer, stufenweiser Abbau der Cellulose bis zur Cellobiose und Glucose stattfindet, wobei sich „Kupferzahl, Molekulargewicht, Löslichkeit, Viscosität kontinuierlich ändert“, verweise ich auf die Arbeit von W. Weltzien und R. Singer in A. **443**, 1 [1925], wo diese Verhältnisse eingehend geprüft sind.

<sup>12)</sup> Eine ausführliche Mitteilung folgt demnächst a. a. O.; vergl. aber auch schon W. Weltzien und R. Singer, A. **443**, 73 ff. [1925].