

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch, in Chloroform, $k = 3.66$):
 0.2518 g Sbst. (Präp. I) in 16.32 g CHCl_3 : $\Delta = 0.100^\circ$. — 0.3471 g Sbst. (Präp. II) in
 14.47 g CHCl_3 : $\Delta = 0.167^\circ$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}$. Ber. M 536. Gef. M 565 und 526, im Mittel 546.

Messungen am Gitter-Spektroskop (5 mg Sbst. in 1 l Schwefelkohlenstoff):

Schichtdicke 20 mm: I. 560...553—538 II. 517—497 III. 481.5...468.5.

„ 10 „ I. 554—537 II. 515—497 III. 481...468.

Beim direkten Vergleich mit Tomaten-Lycopin wurde kein Unterschied bemerkt.

Die Mutterlauge des Hauptpräparates (nach Verfahren b) gab folgendes Spektrum
 (in Schwefelkohlenstoff übergeführt, Lycopin-Konzentration 5 mg im Liter):

Schichtdicke 20 mm: I. 561...555—535 II. 517—491 III. 479...466.

Die Ränder waren hier unscharf, Band III daher schwer zu messen.

Durch Entmischung einer Probe der Endmutterlauge ließ sich kein Xanthophyll
 nachweisen.

Hrn. Prof. Dr. C. Reuter danken wir für botanische Ratschläge.

116. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff: Über die beim acetolytischen Abbau der Cellulose auftretenden höheren Zwischenprodukte.

(Eingegangen am 19. Februar 1930.)

Von Hess und Friese¹⁾ und gleichzeitig von Bergmann und Knehe²⁾
 sind bekanntlich beim acetolytischen Abbau der Cellulose krystallini-
 sche Zwischenprodukte erhalten worden, die von beiden Autoren auf Grund
 von Gefrierpunkts-Depressionen in Eisessig als Derivate eines Biosans
 angesprochen wurden. Diese Produkte haben bei der Diskussion über die
 Konstitution der Cellulose deshalb eine Rolle gespielt, weil ihr Charakter
 als Biosane nicht gut vereinbar war mit der Annahme, daß sie ein Zwischen-
 produkt bei der Spaltung einer langkettigen Cellulose zu Cellobiose dar-
 stellen.

Im Gegensatz zu den Entdeckern haben K. H. Meyer und H. Mark³⁾
 sowie Freudenberg und Braun⁴⁾ die sog. Biosane als höhere Saccharide
 angesprochen. Diese Auffassung ist durch experimentelle Arbeiten von
 Freudenberg⁵⁾ bewiesen worden. Es handelt sich demnach bei dem sog.
 Biosan-acetat um ein Gemisch von acetylierten Octo- bis Dekasac-
 chariden. In letzter Zeit sind weitere Arbeiten über diesen Gegenstand
 von Bergmann und Machemer⁶⁾, sowie von Hess⁷⁾ und Freudenberg⁸⁾
 veröffentlicht worden. Bergmann und Machemer haben sich auf Grund
 der jodometrischen Molekulargewichts-Bestimmungen für längere Poly-
 saccharid-Ketten ausgesprochen.

Noch nicht geklärt sind die merkwürdigen Resultate der Molekular-
 gewichts-Bestimmungen, weshalb wir diese Verhältnisse zu klären suchten.
 Wir werden im folgenden kurz unsere Ergebnisse, soweit sie die Teilchen-
 größen-Bestimmung betreffen, mitteilen, um damit das Bild dieser Ver-

¹⁾ A. 450, 40 [1926].

²⁾ A. 445, 1 [1925].

³⁾ B. 61, 2432 [1928].

⁴⁾ A. 460, 288 [1928].

⁵⁾ B. 62, 385, 1554, 3072 [1929].

⁶⁾ B. 63, 316 [1930].

⁷⁾ B. 63, 518 [1930].

⁸⁾ B. 63, 535 [1930].

bindungen abzurunden, die wir, dem Vorschlag Freudenberg's entsprechend, als acetylierte Cellodextrine bzw. Octo- bis Dekasaccharide bezeichnen wollen.

Bei der Herstellung des Ausgangsmaterials haben wir uns der von Hess und Friese in ihrer Annalen-Arbeit angegebenen Vorschrift bedient. Das dabei erhaltene Produkt zeigte die von den Autoren angegebenen Eigenschaften. Es schmolz bei 261—262°, während Hess und Friese 258—259° angeben. In seinem kürzlich erschienenen Lehrbuch „Chemie der Cellulose“ gibt Hess einen tieferen Schmelzpunkt, nämlich 247—248°, an. Schon eine oberflächliche Prüfung des Produktes ergab, daß es sich dabei nicht um eine einheitliche Substanz handeln kann. Obwohl in vielen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Pyridin, Tetrachlor-äthan, Chloroform, völlig und klar löslich, zeigt die Aceton-Lösung noch eine sehr schwache Trübung, und beim Zentrifugieren konnten daraus geringe Mengen eines glasig durchscheinenden Niederschlages abgeschieden werden. Durch fraktioniertes Fällen der Aceton-Lösung mit Methanol konnten 4 Fraktionen von den Schmelzpunkten 275°, 270°, 255° und 229° erhalten werden. Die Molekulargewichts-Bestimmungen in gefrierendem Eisessig ergaben, in Übereinstimmung mit den Angaben von Hess, Depressionen, aus denen sich Molekulargewichte von ca. 600 errechnen ließen, die aber starken Schwankungen unterliegen, und bei sehr sorgfältigem Trocknen der Substanz und peinlichem Wasser-Ausschluß in Werte von ca. 1000 übergehen. Bei Siedepunkts-Bestimmungen in Eisessig erhielten wir stets kleine Depressionen, die wohl auf die Bildung eines azeotropen Gemisches durch zurückgehaltenes Wasser zurückzuführen sind, niemals jedoch meßbare Siedepunkts-Erhöhungen.

Die accidentellen Fehler bei Eisessig täuschen also beim Siedepunkt ein zu großes, beim Gefrierpunkt ein zu kleines Molekulargewicht vor, so daß beide Methoden nicht zu Schlußfolgerungen herangezogen werden dürfen.

Eindeutige Resultate gaben Gefrierpunkts-Messungen in Bromoform. Sie führten zu Werten der Teilchengröße von etwa 3000, die von der Konzentration praktisch unabhängig und daher nicht durch den Einfluß der Solvatation getrübt waren. Da dieser Wert dem von Bergmann titrimetrisch gemessenen Molekulargewicht entspricht, ist die Verbindung in Bromoform offenbar nicht zu größeren Teilchen (Schwärmen oder Micellen) assoziiert und die Teilchengröße, wie bei den niedrig molekularen Verbindungen, dem wirklichen Molekulargewicht gleichzusetzen.

Cellodextrin-acetat, Schmp. 261—262°.

Gefrierpunkts-Depression in Bromoform.

Gew. des Lösungsmittels	Gew. der Substanz	Δ	Molekulargewicht
85.25 g	1.1846 g	—0.074°	2705
85.00 g	1.7200 g	—0.102°	2857

Eine weitere Bestätigung des hochmolekularen Charakters des Cellodextrin-acetats (Biosan-acetats) ergab die Bestimmung der Viscosität in Äthylen-chlorhydrin, die auf eine mittlere Kettenlänge von etwa 8 Glucose-Resten hinweist.

Auch ein von K. Hess dankenswerterweise zur Verfügung gestelltes Präparat seines reinsten kristallisierten „Biosan-acetats“ vom Schmp. 280—283° ergab entsprechende Werte.