

181. Friedrich Klages: Über die Bildung eines wasserlöslichen, krystallisierbaren Kohlenhydrates aus Cellulose-Fasern, das das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigt. (Vorläufige Mitteilung.) (42. Mitteilung¹⁾ über Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern.)

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

(Eingegangen am 17. April 1931.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung beschreiben L. Zechmeister und G. Tóth²⁾ mehrere wasser-lösliche Abbauprodukte aus Cellulosefasern, die sie nach der Auflösung von Baumwolle in überkonzentrierter Salzsäure im Verlaufe von Fraktionierungsversuchen erhalten haben: Eine Cellohexaose, eine Cellotetraose und eine Cellotriose, deren röntgenographische Untersuchung in Aussicht gestellt wird. Die Präparate werden im wesentlichen durch die Jod-Zahlen nach Willstätter-Schudel, die Drehwerte in Wasser und durch die Gefrierpunkts-Depressionen ihrer wäßrigen Lösungen charakterisiert.

Im Verlaufe einer bereits seit mehreren Jahren im hiesigen Institut in Gang befindlichen Untersuchung über die Acetolyse der Cellulose, in deren Verlauf wir u. a. nach weiteren niedermolekularen Kohlenhydraten neben Glucose und Cellobiose suchten³⁾, sind wir zu wasserlöslichen, krystallisierbaren Kohlenhydrat-Präparaten gekommen, die in ihren Eigenschaften denen von Zechmeister und Tóth beschriebenen sehr ähnlich sind, und die außer durch Jod-Zahl und Drehwert durch das Röntgen-Diagramm charakterisiert wurden. Im Interesse einer ungestörten Fortführung der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung dieser Präparate, berichten wir kurz über die bisherigen Ergebnisse.

Aus dem nach der Einwirkung der Acetolysen-Flüssigkeit (vergl. S. 1197) erhaltenen Acetat-Gemisch wurden Glucose- und Cellobiose-acetat möglichst weitgehend durch Krystallisation abgeschieden, die Rest-acetate nach Zemplén verseift und die gewonnenen wasserlöslichen Kohlenhydrate zur Entfernung von Glucose mit Hefe vergoren. Der gärbeständige Rückstand enthält neben restlichen Mengen Cellobiose, deren Entfernung durch Spaltung mit Emulsin und nachfolgende Hefe-Gärung aus unten näher angegebenen Gründen nicht möglich ist, wesentliche, von der Einwirkungsdauer der Acetolysierungs-Flüssigkeit abhängige Mengen eines Kohlenhydrat-Gemisches, das nach Entfernung von Mineralbestandteilen (Pufferbestandteil, Na_2SO_4 und Hexose-phosphat) aus wäßrigem Methanol krystallisiert. In Abhängigkeit von der Acetolysen-Dauer schwanken die nach Willstätter und Schudel bestimmten Jod-Zahlen der Präparate zwischen 9,5 und 30, die Drehwerte in Wasser zwischen $+3^\circ$ und $+19^\circ$ (vergl. Tabelle 1).

Neben diesen, im folgenden als „Rohpräparate“ bezeichneten Fraktionen, erhält man aus den Mutterlaugen, namentlich bei längerer Acetolysen-Dauer, nach längerem Stehen der Lösungen krystallisierte Produkte, deren Jod-Zahlen zwischen 43 und 52, und deren Drehwerte zwischen 27.5° und 35.7° liegen. Wie unten gezeigt wird, stehen diese Präparate der Cellobiose nahe.

¹⁾ 41. Mitteil.: B. 64, 1183 [1931].

²⁾ B. 64, 854 [1931].

³⁾ vergl. W. Weltzien u. R. Singer, A. 443, 71 [1925]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem.

Tabelle 1.

Drehwert (Wasser) und Jod-Zahl krystallisierter, wasserlöslicher Rohpräparate aus Baumwolle, die das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigen, in Abhängigkeit von der Acetolysen-Dauer.

Reaktions-Dauer (nach erfolgter Lösung der Faser gerechnet)	Ausgangs- menge g Linters	Ausbeute an Rohpräparat g	% d. Th.	+ $[\alpha]_D^{20}$ (Wasser)	Jod-Zahl (Willstätter- Schudel)
10 Stdn.	100	8.6	9	4.3	12.5
10 Stdn.	300	8.7	3	3.1	18.1
10 Stdn.	200	4.4	2.3	5.7	20.4
15 Stdn.	100	10.1	10.5	7.6	17.3
24 Stdn.	—	2.6	—	15.2	21.9
5 Tage	200	9.0	4.7	18.3	28.0
5 Tage	200	15.4	8	18.8	29.8
14 Tage	200	1.0	0.5	18.1	etwa 30
14 Tage	200	0	0	—	—

Durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol-Wasser lassen sich die Rohpräparate in schwerer lösliche und niedriger drehende, sowie in leichter lösliche und höher drehende Bestandteile zerlegen, wobei auffällt, daß unter diesen Abscheidungs-Bedingungen nur die Fraktionen krystallisieren, deren Drehwerte unterhalb $+19^0$ liegen (Jod-Zahl 30). Es fällt nicht schwer, bei dieser Fraktionierung aus den Rohprodukten längerer Acetolysen-Dauer einerseits krystallisierte Präparate zu gewinnen, deren Jod-Zahlen zwischen 17 und 20 und deren Drehwerte zwischen $+12.5^0$ und $+13.7^0$ liegen, andererseits krystallisierte Präparate mit Jod-Zahlen zwischen 28 und 31 und Drehwerten zwischen $+18^0$ und $+19^0$. Diese Eigenschaften entsprechen sehr genau denen, die die ungarischen Forscher für ihre Cellohexaose (Jod-Zahl 20.6—20.8, $[\alpha]_D^{20} = +11.5$ bis $+13.9^0$) und Cellotetraose (Jod-Zahl 30, $[\alpha]_D^{20} = +17.0$ bis $+17.8^0$) angeben. Die nahe Verwandtschaft unserer Präparate mit denen von Zechmeister-Tóth wird auch durch die Mutarotation ($\rightarrow +$) bestätigt. Auch unsere Präparate lösen sich nach Abscheidung sehr geringer Mengen eines wasser-unlöslichen Anteiles, der sich oft nur in einer geringen Trübung der Lösungen äußert, völlig klar in Wasser. Sie krystallisieren daraus beim starken Konzentrieren, besser nach Zusatz von Methanol zur wäßrigen Lösung, in Form von Drusen, die denen von Zechmeister und Tóth in Fig. 1, 2 und besonders 6 ihrer Abhandlung wiedergegebenen Krystallformen so vollkommen gleichen, daß sich eine Wiedergabe der Krystallbilder unserer Präparate erübrigt.

Es wurde nun die auffallende Beobachtung gemacht, daß nach einer Untersuchung von Hrn. C. Trogus in unserem Laboratorium alle diese krystallisierten Präparate (auch die nachweislich uneinheitlichen Rohpräparate) unabhängig von Drehwert und Jod-Zahl scharfe Röntgen-Diagramme zeigen, deren Interferenzen nach Lage und Intensität mit denen des Röntgen-Diagramms der Hydrat-cellulose übereinstimmen (vergl. Tabelle 2). Wir deuten diese Erscheinung durch die Annahme, daß in allen Präparaten eine Komponente enthalten ist, die der Hydrat-cellulose sehr nahestehen muß. Da Hydrat-cellulose bisher nur in unlöslichem Zustand bekannt ist, so liegt die Möglich-

keit nahe, daß die Wasser-Löslichkeit der Präparate nicht echt ist, sondern dadurch zustandekommt, daß die Hydrat-cellulose durch niedermolekulare,

Tabelle 2.

Vergleich des Röntgen-Diagramms der wasserlöslichen, krystallisierten Kohlenhydrat-Präparate mit dem der Hydrat-cellulose.

Kryst. Kohlenhydrat-Frakt.		Interferenzring 1 (st. ⁴)	Interferenzring 2 (s. st. ⁴)	Interferenzring 3 (s. st. ⁴)
Jod-Zahl	$+\alpha_D^{20}$	d in Å	d in Å	d in Å
etwa 30	18.1	7.32	4.54	4.10
30.1	18.9	7.35	4.54	4.15
29.7	18.5	7.35	4.54	4.15
28.0	18.3	7.40	4.58	4.18
25.6	16.0	7.35	4.58	4.18
18.8	1.67	7.32	4.53	4.10
14.0	1.65	7.35	4.58	4.16
18.7	10.4	7.32	4.53	4.12
Hydrat-cellulose		7.34	4.52	4.12

im Röntgen-Diagramm nicht in Erscheinung tretende Kohlenhydrate kolloid in Lösung gehalten wird. Wir stellen indessen fest, daß diese Präparate in wäßrigen Lösungen leicht durch Cellophan-Membrane diffundieren, und zwar mit etwa der halben Geschwindigkeit von Rohrzucker. Nach 48 Stdn. sind aus einer 10-proz. wäßrigen Lösung etwa 95% der Substanz in die Außenflüssigkeit diffundiert. Der diffundierte Anteil krystallisiert ebenso wie vor der Dialyse und zeigt wieder das scharfe Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose. Die rückständige Lösung ist ebenfalls noch vollkommen klar, so daß wesentliche Mengen kolloider Anteile in diesen Präparaten nicht vorhanden sind. Auch der Rückstand (krystallisiert) dieser Lösung gibt das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose.

Trotzdem durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol eine weitere Aufteilung der Präparate bisher nicht erzielt werden konnte, macht sich bei der Dialyse der Mischcharakter der Präparate bemerkbar, indem in Abhängigkeit von der Zeit aufgefangene Fraktionen des Dialysates zwar alle annähernd gleiche Jod-Zahlen wie das Ausgangsmaterial (18.9) zeigen (für ein besonders niedrig drehendes Präparat, $[\alpha]_D^{20} = +3.8^0$, ergab die erste Fraktion eine Jod-Zahl von 18.8, die zweite 19.3, die dritte 19.3 und der Dialysier-Rückstand 18.0), in den Drehwerten aber nicht unerheblich voneinander abweichen (1. Fraktion $+1.67^0$; 2. Fraktion $+5.0^0$; 3. Fraktion $+2.7^0$, Dialysier-Rückstand -3.0^0). Diese Uneinheitlichkeit der Präparate ist beachtenswert, und wahrscheinlich die Ursache dafür, daß die Ausbildung der Krystalle in bezug auf ihre Größe doch noch viel zu wünschen übrig läßt.

⁴) Geschätzte Intensität; es werden nur die Hauptintensitäten angegeben. Die Übereinstimmung der Nebenintensitäten mit denen der Hydrat-cellulose liegt ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze. Im Diagramm der Cellobiose tritt ungefähr an der Stelle des Interferenzringes 2 eine sehr starke und ungefähr an der Stelle des Interferenzringes 3 eine Interferenz mittlerer Intensität auf ($d=4.4_0$ Å und $d=4.1_2$ Å), so daß gegebenenfalls schwache Andeutungen der Interferenzen von Cellobiose in den Diagrammen entgehen könnten.

Vergleicht man Jod-Zahlen und Drehwerte der krystallisierten Rohpräparate und der daraus hervorgehenden krystallisierten Fraktionierungsprodukte, so ergeben sich für Präparate aus Acetolysen-Ansätzen, bei denen die Reaktionsdauer 24 Stdn. und mehr betrug, innerhalb der Fehlergrenzen direkte Proportionalität zwischen diesen Eigenschaften; wie aus Fig. 1 hervorgeht (Kurve 1), liegen die Werte annähernd auf einer Geraden.

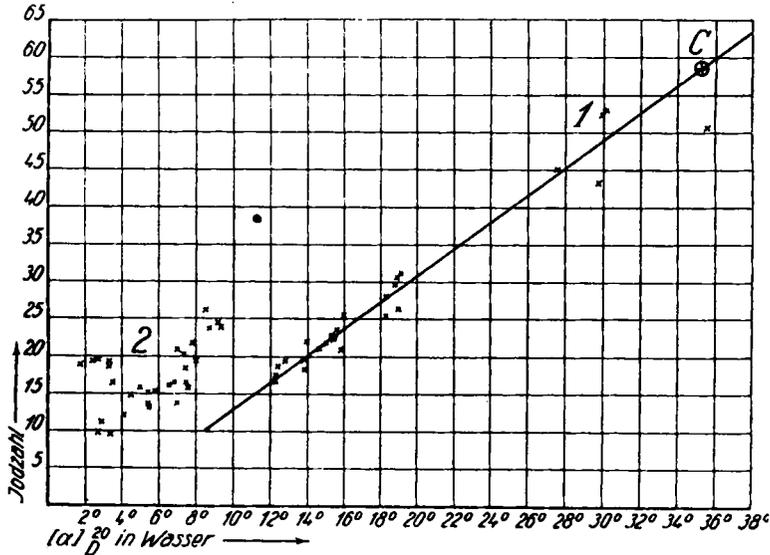


Fig. 1.

Weiterhin hat sich ergeben, daß in den Röntgen-Diagrammen der Präparate, die aus den Mutterlaugen der Rohpräparate (vergl. S. 1193) gewonnen werden, die Intensitäten der Cellobiose sichtbar werden. Da die Jod-Zahlen und Drehwerte dieser Präparate, sowie der Cellobiose (C) ebenfalls annähernd auf der Geraden (Kurve 1) in Fig. 1 liegen wie die Jod-Zahlen bzw. die Drehwerte der Rohpräparate und ihrer Fraktionierungsprodukte, so kann man wohl in erster Annäherung annehmen, daß es sich in allen Präparaten um Mischungen von Hydrat-cellulose und Cellobiose handelt, und daß in dem Maße, wie durch Umkrystallisieren Jod-Zahl und Drehwert abnehmen, die Präparate an Cellobiose verarmen.

Wir haben versucht, die Cellobiose in diesen Präparaten durch Emulsin zu zerstören und die entstehende Glucose durch Hefe zu entfernen, in der Hoffnung, daß das das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose gebende Kohlenhydrat gegen Emulsin beständig ist. Auffallenderweise ist dies nicht der Fall; das in Frage stehende Kohlenhydrat wird von Emulsin, wenn auch langsamer als Cellobiose, zu garfähigem Zucker gespalten (Geschwindigkeits-Verhältnis etwa 1:3), so daß wir bei Verwendung cellobiose-reicher Präparate zwar eine wesentliche Anreicherung an dem der Hydrat-cellulose ähnlichen Kohlenhydrat erzielen, aber keine vollständige Entfernung der Cellobiose. Die Grenzwerte, die nach der Enzym-Spaltung und Vergärung erreicht werden (Jod-Zahl 20,8, Drehwert $+13.7^\circ$), liegen etwa auf derselben Höhe wie die durch fraktionierte Krystallisation erzielten Werte (Jod-Zahl 17,5, Drehwert $+12.3^\circ$).

Die Eigenschaften der Präparate, die nach kurzer Einwirkungsdauer des Acetolysen-Gemisches erhalten werden (10–15 Stdn.), weichen insofern von den vorbesprochenen ab, als sie zwar ähnliche Jod-Zahlen, aber wesentlich geringere Drehwerte besitzen und daher nicht auf der Geraden in Fig. 1 liegen. Die Werte sind bei 2 in Fig. 1 eingetragen. Die Verhältnisse sind noch zu ungeklärt, um nähere Aussagen über die Beziehung der beiden Präparatengruppen zueinander machen zu können. Wir sind daher auch noch nicht in der Lage zu beurteilen, welche Eigenschaften in bezug auf Drehwert und Jod-Zahl der Komponente in diesen Präparaten zukommt, die das Röntgen-Bild der Hydrat-cellulose liefert. Kryoskopische Bestimmungen in Wasser deuten darauf hin, daß das mittlere Molekulargewicht der Präparate niedrig ist⁵⁾, was in Übereinstimmung mit der Dialysierfähigkeit der wäßrigen Lösungen steht.

Alle Präparate lassen sich leicht mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetylieren. Wir beobachteten beim Umkrystallisieren der Acetylierungsprodukte oft eine weitere Fraktionierung, indem sich die Präparate zu Stoffen mit einem etwas höheren und einem etwas niederen Drehwert als dem des Ausgangs-Präparats aufteilen lassen. Von besonderem Interesse ist es wieder, daß diejenigen Fraktionen, deren Drehwert unterhalb -15° liegt, befriedigend krystallisieren und das von Hess und Trogus⁶⁾ beschriebene Röntgen-Diagramm der Acetyl-cellulose II zeigen, so daß erwartet werden kann, daß auch die Röntgen-Diagramme anderer Derivate mit denen der entsprechenden Derivate der Hydrat-cellulose übereinstimmen.

Mit Sicherheit geht aus diesen Versuchen hervor, daß alle in Frage stehenden krystallisierten Präparate noch keinen Anspruch auf chemische Einheitlichkeit machen können, so daß wir eine Erörterung über ihre Bedeutung für Konstitutionsfragen der Cellulose bzw. der Hydrat-cellulose vorläufig zurückstellen.

Die Untersuchung wird weitergeführt.

Darstellungsverfahren.

1. Die krystallisierten Rohpräparate: 200 g Linters werden in der für die Darstellung von Cellobiose-acetat üblichen Weise in das kalte Acetolysen-Gemisch (1500 ccm Eisessig-Essigsäure-anhydrid (1 : 1), 80 ccm konz. Schwefelsäure⁷⁾) eingetragen, und der Ansatz nach Lösung der Fasern (Reaktions-Temperatur dabei nicht über 40–45⁰) in den Thermostaten (30⁰) gestellt. Nach beendeter Reaktion wird gegebenenfalls von abgeschiedenem Cellobiose-acetat abfiltriert, und im Filtrat die Schwefelsäure durch wasserfreies Natrium-acetat unter Kühlung neutralisiert. Der nach dem Abdunsten des Eisessigs im Vakuum (35⁰) auf etwa das halbe Volumen verbleibende Rückstand wird in 21 Chloroform aufgenommen und die erhaltene Lösung einschließlich der suspendierten Salze mit Wasser und Bicarbonat erschöpfend gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung enthält praktisch alle Reaktionsprodukte (91–99% d. Th.). Diese Art der Aufarbeitung hat gegenüber

⁵⁾ Entscheidende Molekulargewichts-Bestimmungen sind erst von einheitlichen Präparaten zu erwarten. ⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 164 [1930].

⁷⁾ d. i. das Vierfache der Menge Schwefelsäure, die bei der Herstellung des krystallisierten Biosan-acetates von Hess, Friese u. Dziengel verwendet wird.

dem sonst üblichen Eingießen der Acetolysen-Ansätze in Wasser den Vorteil, daß die Reaktionsprodukte leicht vollständig erfaßt werden, während sie im anderen Fall zum Teil in der wäßrigen Lösung verbleiben und erst durch Extraktion daraus gesammelt werden müssen, was ramentlich bei großen Ansätzen umständlich ist.

Die weitere Aufarbeitung hängt von der Acetolysen-Dauer ab, da die Eigenschaften der Reaktionsprodukte verschieden sind.

a) Aufarbeitung bei einer Acetolysen-Dauer von mehr als 24 Stdn. Der Abdampfrückstand der Chloroform-Lösung wird mit der 4–5-fachen Menge Methanol aufgenommen, und die Lösung zur Abscheidung von Cellobiose-acetat einige Tage in den Eisschrank gestellt. Der Rückstand der Mutterlauge wird mit der 4–5-fachen Menge Äther aufgenommen und diese Lösung zur Abscheidung von Glucose-acetat ebenfalls kaltgestellt. Beide Operationen werden bei zweckmäßiger Verringerung der Lösungsvolumina so oft wiederholt, bis keine Krystallisation mehr erfolgt. Die Mutterlauge des verbleibenden Acetat-Gemisches wird auf dem Wasserbade möglichst weitgehend eingedampft, mit der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge Chloroform aufgenommen und nach G. Zemplén⁸⁾ verseift. Die entstandenen Kohlenhydrate lösen sich in Wasser farblos und völlig klar und werden nach dem schnellen Eindunsten der Lösung im Vakuum in der von Kraut und Lobinger⁹⁾ angegebenen Apparatur bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur auf 200–300 ccm durch Fällen mit der 5-fachen Menge Methanol von der Hauptmenge des Natriumsulfates befreit. Nach dem Abdunsten des Methanols wird die etwa 5-proz. Lösung durch Zusatz von Natriumacetat-Schwefelsäure auf ein p_H von 5 eingestellt und 36 Stdn. mit gut gewaschener untergäriger Bierhefe vergoren.

Zur Entfernung der Asche wird nach dem Absaugen der Hefe und dem Fällen der gelösten Eiweißstoffe mit Eisenhydroxyd mit Schwefelsäure bis zur schwach kongo-sauren Reaktion angesäuert, wie oben eingedunstet und mit der 5-fachen Menge Methanol gefällt. Nach dem Absaugen wird im Vakuum völlig zum Sirup eingedampft (Badtemperatur nicht über 60°), mit 500 ccm Methanol aufgenommen und zur Entfernung der von der Puffer-substanz herrührenden Essigsäure mit der 5-fachen Menge Äther gefällt. Der farblose und bei Abwesenheit von Wasser flockige Niederschlag wird mit Äther nachgewaschen, in 500 ccm Methanol gelöst (ein gegebenenfalls ungelöst bleibender Rückstand wird in 10 ccm Wasser aufgenommen und mit der Methanol-Lösung vereinigt), mit Natriummethylat-Lösung gerade eben alkalisiert und durch Zusatz 10-proz. methylalkohol. Bariumperchlorat-Lösung Hexose-phosphat quantitativ gefällt. Die Mutterlauge wird mit Schwefelsäure neutralisiert, durch Eindunsten und Wiederaufnehmen in Wasser vom Alkohol befreit und durch Zusatz von Kaliumsulfat-Lösung Barium- und Perchlorat-Ionen entfernt. Durch Eindunsten des Filtrates zum Sirup und Aufnehmen mit der 5–10-fachen Menge Methanol wird schließlich Alkalisulfat entfernt. Nach dem Abfiltrieren dieses krystallisieren die Rohpräparate innerhalb einiger Stunden aus.

b) Aufarbeitung bei einer Acetolysen-Dauer von unterhalb 24 Stdn. Bei den kurzfristigen Ansätzen wird die oben beschriebene Extraktion des Eissigs aus den Chloroform-Lösungen der Roh-acetate durch

⁸⁾ B. 59. 1258 [1926].

⁹⁾ B. 62. 1939 [1920].

Bicarbonat-Lösung infolge Emulsions-Bildung erschwert. Durch Zusatz konz. Kochsalz-Lösungen werden die Emulsionen zerstört. Bei den kurzfristigen Ansätzen ist die Bildung von Glucose- und Cellobiose-acetat nur gering, so daß sich aus dem Acetat-Gemisch keine krystallisierten Anteile abtrennen lassen. Das anfallende Roh-acetat wird daher unmittelbar verseift. Eine weitere Abweichung in dem Gang der Aufarbeitung ist bei den kurzfristigen Ansätzen dadurch bedingt, daß neben dem wasser-löslichen Kohlenhydrat stets eine von der Reaktions-Dauer abhängende Menge eines wasser-unlöslichen Kohlenhydrates gebildet wird, das in seinen Eigenschaften dem Biosan nahesteht¹⁰⁾. Das nach der Verseifung und Aufnahme mit Wasser suspendierte Kohlenhydrat wird durch Abzentrifugieren entfernt, und die wäßrige Lösung wie oben vergoren, wobei allerdings wegen der nur geringen Mengen an Glucose nur wenig Kohlensäure entwickelt wird. Da das in Frage stehende wasser-lösliche Kohlenhydrat-Gemisch bei den kurzfristigen Ansätzen in hochkonzentriertem Methanol nicht löslich ist, kann auch die Entfernung der Asche nicht wie unter a) angegeben, erfolgen. Wir entfernen den größten Teil der Mineralbestandteile nach dem Ansäuern der GärLösung mit Schwefelsäure bis zur kongo-sauren Reaktion durch wiederholtes Konzentrieren der Lösung auf nur etwa eine 50-proz. Lösung und Zusatz des 5-10-fachen Volumens an Methanol, wobei die in Frage stehenden Kohlenhydrate noch gelöst bleiben, sofern schnell filtriert wird. Die letzten Reste der Mineralbestandteile lassen sich indessen nur schwer entfernen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol war der Aschengehalt dieser Kohlenhydrate unter 1%, niemals aber so gering wie bei den unter a) erhaltenen Präparaten, die praktisch aschenfrei waren. Tabelle 3 orientiert über die Ausbeute-Verhältnisse in den verschiedenen Versuchsstadien.

Tabelle 3.

Reaktions-dauer	Ausbeute an Roh-acetaten in % d. Th.	Kryst. Cellobiose-acetat in % d. Roh-acetat-Gemisches	Kryst. Glucose-acetat in % d. Roh-acetat-Gemisches	Unlös. Kohlenhydrat in % d. Roh-acetat-Gemisches ¹¹⁾	Gärbeständiger, wasserlös. Rückstand		Kryst. Roh-Präparat	
					g	%	g	%
10 Stdn.	94	0	0	57	20	22	8.6	9
10 Stdn.	96.3	0	0	79	—	—	8.7	3
10 Stdn.	91.1	0	0	73	—	—	4.4	2.3
15 Stdn.	95.5	0	0	50	33	38	10	10.5
5 Tage	92.6	31.3	0	0	80	45	9	4.7
5 Tage	92.4	32.5	0	0	60	35	15.4	8
14 Tage	95.1	38	12.8	0	20	11	1	0.5
14 Tage	98.7	37.7	14.0	0	22	11.6	0	0

Die Schwankungen der Ausbeute an Rohpräparat bei den kurzfristigen Ansätzen sind wahrscheinlich auf den heterogenen Charakter der Acetolyse zurückzuführen, der zu Unregelmäßigkeiten Veranlassung gibt.

2. Beispiel für die Fraktionierung der krystallisierten Rohpräparate. 8.7 g Sbst. ($[\alpha]_D^{20} = +15.1^0$; Jod-Zahl = 21) werden in 70 ccm Wasser gelöst, von einer sehr geringen Suspension eines wasser-unlöslichen

¹⁰⁾ Über dieses Präparat wird bei anderer Gelegenheit berichtet.

¹¹⁾ Berechnet auf freies Kohlenhydrat.

Anteiles abfiltriert und 30 ccm Methanol zugesetzt. Es tritt eine leichte Trübung auf, die ebenfalls aus Anteilen eines wasser-unlöslichen Kohlenhydrates besteht (0.1 g). Nach Zusatz weiterer 30 ccm Methanol krystallisieren 0.3 g aus (Präparat I, Jod-Zahl 17.0; der Drehwert in Wasser wurde wegen einer leichten Trübung der 3-proz. Lösung nicht bestimmt). Auf weiteren Zusatz von 50 ccm Methanol krystallisierten 1.35 g aus (II, Jod-Zahl 18.7, $[\alpha]_D^{20} = +12.4^0$). Die Mutterlauge wurde im Vakuum auf 38 ccm eingedunstet und mit 100 ccm Methanol versetzt. Es krystallisierten 3.2 g (III, Jod-Zahl 19.7, $[\alpha]_D^{20} = +13.8^0$). Da auf weiteren Zusatz von 100 ccm Methanol zur Mutterlauge keine weitere Krystallisation erfolgte, wurde auf 20 ccm eingedunstet, worauf sich nach Zusatz von 300 ccm Methanol 1.4 g Krystalle abschieden (IV, Jod-Zahl 21, $[\alpha]_D^{20} = +15.8^0$). Nach dem Eindunsten der Mutterlauge zum Sirup und Aufnehmen mit 200 ccm Methanol krystallisierten noch 0.75 g (V, Jod-Zahl 23.6, $[\alpha]_D^{20} = +15.5^0$). Schließlich wurde die Mutterlauge mit der 10-fachen Menge Äther gefällt: 1.1 g (VI, Jod-Zahl 25.3, $[\alpha]_D^{20} = +18.3^0$). Diese Fraktion war nicht mehr deutlich krystallisiert. Frakt. I–VI entsprechen 93% des Rohpräparates. Der mittlere Drehwert der Fraktionen, sowie die mittlere Jod-Zahl stimmt praktisch mit den Werten des Rohpräparates überein. Bei der Krystallisation der Präparate wurde bisher nur bei Raum-Temperatur gearbeitet, zur vollständigen Abscheidung der Krystallfraktionen genügten etwa 16 Stdn. Jede Fraktion wurde mit 50 ccm Methanol und dann reichlich mit Äther ausgewaschen. Das Wasch-Methanol wurde mit der Mutterlauge vereinigt.

Die Zusammensetzung der Präparate nähert sich nach scharfem Trocknen der für die Formel $C_6H_{10}O_6$. Wir können die Frage noch nicht entscheiden, ob bei der Trocknung Krystallwasser abgegeben wird, oder ob andersartige Änderungen der Zusammensetzung eine Rolle spielen. Die Präparate verlieren auch nach sehr scharfem Trocknen (115°, 0.01 mm, P_2O_5) nicht ihre Wasser-Löslichkeit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erlaube ich mir für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums aufrichtigen Dank auszusprechen.

182. Arnold Weißberger, August Dörken und Walter Schwarze: Über die Racemisierungs-Geschwindigkeit des *d*-Benzoins in alkalischen Lösungen (4. Mitteil.¹) über Oxydations-Vorgänge).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 2. März 1931.)

Aus den Ergebnissen der früheren Untersuchungen dieser Reihe wurde gefolgert, daß bei der Autoxydation von α -Ketolen des Typus $R.CH(OH).CO.R$ und bei ihrer Oxydation mit Fehlingscher Lösung der langsamste, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktionen bestimmende Vorgang die Umlagerung der Keton-alkohol-Ionen $R.CH(\bar{O}).CO.R$ in die Endiol-Ionen $R.C(\bar{O}):C(OH).R$ ist. Hierzu führten Beobachtungen über das Auftreten und Verschwinden von farbigen Produkten²), über die Abhängigkeit der

¹) 3. Mitteil. A. 481. 68 [1930].

²) B. 62. 1048 [1920].