

### 3. Karl Freudenberg und Karl Soff: Die Acetolyse der Cellulose<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Vorgetragen in d. Sitzung am 12. Dezember 1932 von K. Freudenberg; eingegangen am 29. Oktober 1932.)

Setzt man in langen Ketten-Molekülen, wie denen der Cellulose, von Glucose zu Glucose nur eine Bindungsart voraus, die bei der Cellulose mit der  $\beta$ (1.4)-Bindung der Cellobiose identisch sein würde, so lassen sich einfache Aussagen machen über die zu erwartende Ausbeute an Disaccharid und über die Kinetik der Abbaureaktion.

Wie kinetische und präparative Untersuchungen gezeigt haben, verläuft der Abbau der Cellulose nicht nach Art einer monomolekularen Reaktion. Die vorkommenden Konstanten halten sich im Rahmen von zwei Grenzwertkoeffizienten, die beide experimentell feststellbar sind:  $k_{11}$ , die mittlere Konstante zu Anfang der Abbaureaktion, wenn die  $n$ -gliedrige Kette des Polysaccharids noch unversehrt ist;  $k_2$  die Konstante der Spaltung der Cellobiose. Die vielen Stücke verschiedenster Länge, in welche die Kette zunächst zerfällt, und die ihrerseits weiter in kürzere Stücke zerfallen, haben, jedes für sich, eine mittlere Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls, die zwischen der Anfangskonstante der intakten Kette und der Konstante der Endstufe, der Biöse, liegen muß. Die mittlere Geschwindigkeit des Zerfalls des Trisaccharids  $k_3$  wird z. B. zwischen der Geschwindigkeit des Disaccharidzerfalls  $k_2$  und des Polysaccharids  $k_{11}$  liegen; die mittlere Konstante des Tetrasaccharids  $k_4$  zwischen  $k_3$  und  $k_{11}$  usw.

Für das Zustandekommen der mittleren Zerfallskonstante eines einzelnen Stückes sind viele Möglichkeiten denkbar, von denen 2 Grenzfälle besonders hervorzuheben sind. Im 1. Grenzfall kommt die Folge  $k_2, k_3, k_4 \dots k_{11}$  dadurch zustande, daß beide Bindungen des Trisaccharids gleich schnell (aber anders als  $k_2$ ) aufspalten und alle drei Bindungen des Tetrasaccharids unter sich wiederum gleich schnell aufspalten, aber anders als die beiden Bindungen des Trisaccharids oder die  $n-1$ -Bindungen des Polysaccharids. Ein besonders einfacher Spezialfall (15) des Grenzfalls 1 ist die selbstverständlich übertriebene Annahme, daß die 2 untersten Spaltstücke, nämlich Di- und Trisaccharid, beide nach  $k_2$ , alle übrigen vom Tetrasaccharid aufwärts nach  $k_{11}$  aufspalten. Oder (2. Grenzfall): es spalten die einzelnen Bindungen eines herausgegriffenen Oligosaccharids mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf, und zwar, nach einer gleichfalls übertriebenen Annahme, die eine der Randbindungen nach  $k_2$ , die übrigen nach  $k_{11}$ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Mit der folgenden Abhandlung: 20. Mittell. über Lignin und Cellulose. 19. Mittell.: A. **494**, 63 [1932]; 19a: Papierfabrikant **30**, Heft 13 [1932]; 19b: Journ. chem. Educat. **9**, 1171 [1932] (identisch mit 19a).

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

<sup>2)</sup> Der 1. Grenzfall ist in bezug auf die Ausbeute an Biöse anlässlich der ersten Arbeit dieser Serie (B. **54**, 767 [1921]; vergl. B. **63**, 1510, Anm. 3 [1930]) berechnet worden. Die Kinetik ist später eingehend theoretisch (W. Kuhn, B. **63**, 1503 [1930]) und experimentell (K. Freudenberg, W. Kuhn u. Mitarbeiter, B. **63**, 1510 [1930]) behandelt worden; vergl. Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 287 [1931]; B. **65**, 484 [1932]; A. **494**, 41 [1932], sowie B. **65**, 1183 [1932]. Der 2. Grenzfall wurde B. **63**, 1528 [1930] diskutiert, von F. Klages theoretisch in Angriff genommen (B. **65**, 302 [1932] und Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 357 [1932]) und ist von W. Kuhn (Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 368 [1932]) durchgeführt worden, und zwar bezüglich Ausbeute und Kinetik; s. hierzu K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **65**, 484 [1932].

In beiden Grenzfällen kommt in schematisierter Weise, aber auf verschiedenen Wegen, die Tatsache zum Ausdruck, daß die Konstanten  $k_3$  bis  $k_{n-1}$  allesamt irgendwie zwischen  $k_2$  und  $k_n$  liegen. Man kann versuchen, graphisch anschaulich zu machen, in welcher Weise in beiden Fällen die Annäherung an die zuletzt ausgesprochene Forderung versucht wird. In der Fig. 1 ist willkürlich  $k_2 = 1$ ,  $k_n = 3$  angenommen.  $k_2, k_3 \dots k_n$  sind auf der Ordinate aufgetragen, und zwar, um endliche Werte für die Gliederzahl  $m = \infty$  zu erhalten, gegen  $(m-2)/m$  als Abszisse. Für Grenzfall 1s ist  $k_2 = k_3$  einerseits und  $k_4$  usw.  $= k_n$  andererseits (Kurve 1s). Für Grenzfall 2 ist, wie sich aus der obigen Definition leicht ergibt,  $k_m = \frac{k_2 + (m-2)k_n}{m-1}$ , wobei  $m$  die Gliederzahl des betreffenden Kettenstückes bedeutet ( $k_3 = 2$ ;  $k_4 = 2.3$ ;  $k_5 = 2.5$  usw.; Kurve 2).

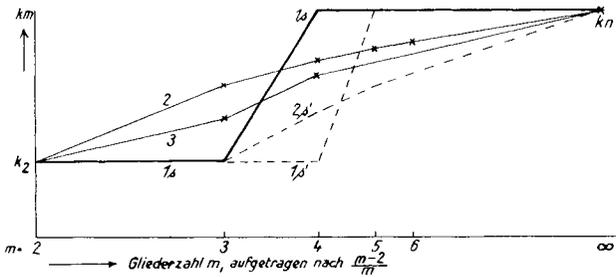


Fig. 1.

Abhängigkeit der mittleren Konstante  $k_m$  eines Spaltstückes von der Gliederzahl  $m$ .

Die Fälle 1s und 2 ergeben, mit demselben  $k_2$  und  $k_n$  berechnet, einen nahezu übereinstimmenden Verlauf der Spaltung. Da dieser innerhalb der Versuchsfehler mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, kann eine an sich denkbare Abänderung der beiden Grenzfälle außer acht gelassen werden, die darin bestände, daß über die Konstanten einzelner Bindungen der Polyosen in weiterer spezieller Weise verfügt wird. Dies könnte nach Grenzfall 1 dadurch geschehen, daß außer dem Trisaccharid auch dem Tetrasaccharid die mittlere Konstante  $k_2$  zuerteilt würde (Kurve 1s') oder nach Grenzfall 2 dadurch, daß  $k_2$  die Konstante der Abspaltung von beiden Enden eines Kettenstückes wäre, wobei  $k_3 = k_2$  wird (Kurve 2s'). Es ist vor auszusehen, daß die Ausrechnung der Fälle 1s' und 2s' zu einem Ergebnis führen würde, das von Fall 1s und 2 erheblich abweichen und daher auch dem Experiment widersprechen müßte. Wir kommen auf diesen Punkt später zurück.

Wie erwähnt, läßt sich der Abbau der Cellulose (und übrigens auch der Stärke) mit Hilfe der in den Grenzfällen 1 und 2 definierten Voraussetzungen rechnerisch in sehr befriedigender Weise erfassen. Man kommt dem wahren Sachverhalt noch näher, wenn man die zwecks rechnerischer Handhabung zugespitzten Aussagen abschwächt und folgendermaßen zusammenfaßt: Der jodometrisch und optisch gemessene Verlauf der Polysaccharid-Spaltung steht im Einklang mit der Annahme langer Ketten, deren Glieder nur nach einem Bindungs-Prinzip miteinander verknüpft sind.

Die rechnerische Erfassung stützt sich auf die Geschwindigkeit  $k_n$  der Spaltung des intakten Polysaccharids und die Geschwindigkeit  $k_2$  der Spaltung des Disaccharids. Die längeren und kürzeren Spaltstücke, die zwischendurch entstehen, zerfallen mit mittleren Geschwindigkeiten, die sich mit abnehmender Gliederzahl des Spaltstückes von  $k_n$  her an  $k_2$  annähern. Die mittlere Zerfalls-Geschwindigkeit eines Spaltstückes kann dadurch zustande kommen, daß (Fall 1) innerhalb des Spaltstückes die einzelnen Bindungen alle ungefähr mit derselben Geschwindigkeit, die sich mit der Länge des Spaltstückes ändert, reagieren, oder daß (Fall 2) innerhalb des Spaltstückes die eine Randbindung ungefähr mit der Geschwindigkeit  $k_2$  der Biöse, die übrigen ungefähr mit der Geschwindigkeit  $k_n$  der intakten Polysaccharid-Bindung reagieren.

Wenn die an der Kinetik der Peptid-Spaltung<sup>3)</sup> gewonnenen Erfahrungen auf die Polysaccharide übertragen werden dürfen, woran wir nicht zweifeln, so dürfte der Wirklichkeit am nächsten die Aussage kommen, daß vom Viererstück an aufwärts die Mittelbindungen angenähert nach  $k_n$  reagieren, die beiden Randbindungen zusammen jedoch ähnlich wie  $k_3$ , die mittlere Konstante des Dreierstückes, die ihrerseits irgendwie zwischen  $k_2$  und der mittleren Konstante  $k_4$  des Viererstückes steht. Diese Aussage ist experimentell gestützt und steht zwischen Grenzfall 1 und 2; sie liefert von  $k_3$  an aufwärts für die Ausrechnung von  $k_m$  den Ansatz  $k_m = \frac{2k_3 + (m-3)k_n}{m-1}$ . Die gefundenen Konstanten  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  und das vermutliche  $k_n$  der Peptide des Glycins sind im gleichen Maßstabe wie die übrigen Konstanten in die Figur eingetragen (Kurve 3). Der Knick bei  $k_3$  ist vermutlich real und verrät die Sonderstellung von  $k_2$ . Hierbei ist  $k_n$  nicht direkt gemessen, sondern aus  $k_3$  und  $k_4$  mit Hinzunahme bestimmter Feststellungen über den Spaltungsverlauf des Tetrapeptids errechnet. Es kann demnach den Fällen 1 bzw. 1s und 2 ein Fall 3 zugefügt werden, der zwischen beiden liegt und aussagt, daß  $k_3$ , die mittlere Zerfalls-Geschwindigkeit des Dreierstückes, zwischen  $k_2$  und  $k_n$  liegt, und daß die mittlere Zerfalls-Geschwindigkeit eines höheren Spaltstückes dadurch zustande kommen kann, daß innerhalb des Spaltstückes die beiden Randbindungen etwa wie die beiden Bindungen des Dreierstückes, die Mittelbindungen wie  $k_n$  reagieren. Gegenüber den Grenzfällen 1 und 2 ist der Fall 3, der außer  $k_2$  und  $k_n$  auch  $k_3$  berücksichtigt, die feinere Annäherung an den wirklichen Spaltungsvorgang, den er vermutlich exakt zu erfassen vermag.

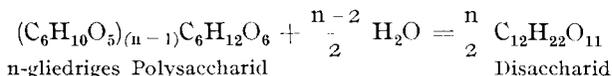
Es fällt auf, daß für die Reaktions-Geschwindigkeit der Spaltstücke langer, homogener Ketten ähnliche, dem Entfernungssatz unterworfenere Regelmäßigkeiten zu bestehen scheinen wie für ihre optische Drehung<sup>4)</sup>.

Die Messung und Berechnung der Kinetik des Abbaus homogener Ketten wird in entscheidender Weise ergänzt durch die Feststellung und Berechnung der Ausbeute an einzelnen Spaltstücken. Im Falle der Cellulose, und zwar bei ihrer Acetolyse, ist die Menge an Cellobiose experimentell einigermaßen erfaßbar, und zwar die Menge an Cellobiose, die insgesamt während des Abbaus durchschritten wird. In der ersten Arbeit dieser Serie wurde festgestellt, daß mindestens 61%, wahrscheinlich etwas mehr, aber auch nicht

<sup>3)</sup> W. Kuhn, C. C. Molster, K. Freudenberg, B. 65, 1179 [1932].

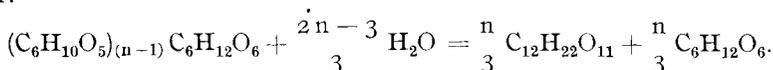
<sup>4)</sup> A. 494, 41 [1932]; B. 65, 1182 [1932].

sehr viel mehr, auf keinen Fall aber 100 % derjenigen Cellobiose-Menge insgesamt in allen Stadien des Abbaus entsteht, die nach der mit einer langen, homogenen n-gliedrigen Kette unvereinbaren<sup>5)</sup> Gleichung:



entstehen könnte.

Zur Deutung dieses Experimentes wurde (1921)<sup>2)</sup> der Grenzfall 1 herangezogen. Wenn alle Spaltstücke, kleine wie große, derart weiter zerfallen, daß alle Bindungen innerhalb eines Spaltstückes gleich schnell aufgespalten werden, so können 67 % der schließlich entstandenen Glucose die Stufe des Disaccharids durchlaufen. Gelänge es, alles während der Reaktion entstehende Disaccharid vor weiterem Zerfall zu schützen, so würde nach Grenzfall 1 die richtige Gleichung der Hydrolyse eines homogenen n-gliedrigen Polysaccharids lauten:



Hierbei ist es völlig gleichgültig, wie groß die Spaltungs-Geschwindigkeit der einzelnen Bindungen innerhalb eines Stückes ist, wenn nur, wie oben hervorgehoben, alle Bindungen innerhalb des Stückes gleich schnell reagieren. Das Verhältnis von  $k_1$  zu  $k_2$  oder dem  $k_n$  irgendeines Zwischenproduktes braucht also hierbei nicht berücksichtigt zu werden. Es ist daher auch gleichgültig, ob der Versuch, der zur Bestimmung der maximal entstandenen Cellobiose dient, unter den Bedingungen der Säure-Hydrolyse, der Acetolyse oder sonstwie ausgeführt wird. Nachdem sich die Voraussetzungen des Grenzfalls 1 für die Kinetik des Polysaccharid-Abbaus als sehr brauchbar erwiesen haben, ist der Bestimmung der Ausbeute für den Nachweis homogener Verkettung entscheidendes Gewicht beizulegen<sup>6)</sup>.

Es fehlt aber bis heute die entsprechende Bearbeitung des Grenzfalls 2. Hier sind, wie früher ausgeführt wurde<sup>7)</sup>, die Verhältnisse insofern schwieriger, als zur Berechnung der während des Abbaus maximal gebildeten Biase die Kenntnis des Verhältnisses der Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  erforderlich ist. Setzt man das in schwefelsaurer Lösung bei 18° ermittelte Verhältnis  $1/3$  ein, so berechnet sich die maximal realisierbare Ausbeute an Cellobiose zu 57 %<sup>6)</sup>. Da aber die Ausbeute unter den Bedingungen der Acetolyse bestimmt wird, fehlt dieser Berechnung die Grundlage, solange es nicht feststeht, ob sie dem Verhältnis der Konstanten gerecht wird, welche die Acetolyse beherrschen. Tatsächlich ist die gefundene Ausbeute größer als 57 %.

Um das Verhältnis der Konstanten  $k_1$  zu  $k_2$  bei der Acetolyse zu bestimmen, wurde der acetylotische Abbau der Cellulose und Cellobiose polarimetrisch verfolgt<sup>8)</sup>. Die jodometrische Bestimmung, die uns bei den früheren Versuchen gute Dienste geleistet hatte, versagt in Gegenwart des Gemisches von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure völlig.

<sup>5)</sup> wegen der Entstehung von ungeradzahligem Bruchstücken neben geradzahligem. Nur die letzteren könnten ausschließlich Biase bilden. <sup>6)</sup> B. 65, 484 [1932].

<sup>7)</sup> K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 65, 486 [1932]; W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 368 [1932]. <sup>8)</sup> Vorläuf. Mitt.: B. 65, 1183 [1932], Anm. 8.

Die Mischung von 7 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Eisessig wurde bei  $-10^{\circ}$  mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und noch 1 Stde. bei dieser Temperatur, dann 14 Std. bei Raum-Temperatur sich selbst überlassen. Alsdann wurde unter Einhaltung dieser Temperatur die Substanz eingetragen, und zwar so viel, daß die Ansätze nach der Acetolyse gleich viel Acetyl-glucose enthalten mußten. Verwendet wurden 0.5 g getrocknete Watte, 0.5 g Laevoglucosan, 0.528 g Cellobiose, 0.556 g Glucose. Lösung tritt rasch ein, außer bei Cellulose; durch Rühren und Zerdrücken wird bei dieser der Vorgang beschleunigt; schließlich muß die Cellulose-Lösung durch ein Glasfilter gedrückt werden zwecks Entfernung einiger Flocken. Alsdann wurden alle Lösungen mit 3.5 ccm reinem Chloroform versetzt, das die entstehende Octacetyl-cellobiose in Lösung hält. Nunmehr konnte im 10-cm-Rohr, das nach Art einer gestreckten Cuvette ganz aus Glas gefertigt war, abgelesen werden. Wegen einer bald auftretenden Rotfärbung wurde bei Licht der Wellenlänge  $6560 \text{ \AA}$  (H-Linie) gemessen. Die letzten Ablesungen wurden wegen zunehmender Dunkelfärbung in Cuvetten von 2.5 cm Länge vorgenommen. Die Kurven sind in der Fig. 2 wiedergegeben.

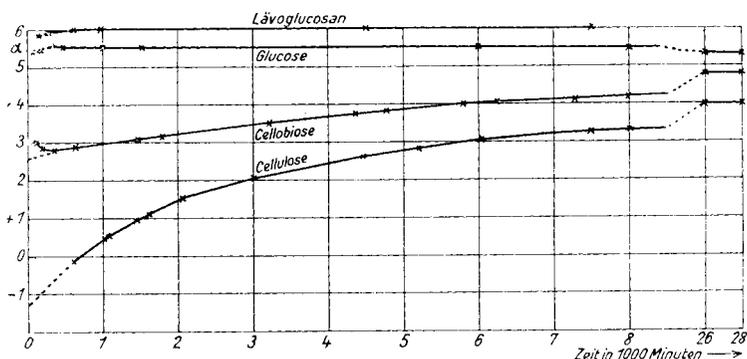


Fig. 2. Verlauf der Drehung im Acetolysen-Gemisch.

Bei Laevoglucosan, Glucose und Cellobiose ist erst nach 500–1000 Min. das in der Mischung vorwaltende Gleichgewicht der  $\alpha, \beta$ -Isomeren eingestellt. Wieviel auf den unregelmäßigen Kurvenverlauf im Anfang auf den Acetylierungsvorgang selbst entfällt, bleibt dahingestellt. Die Drehung der Glucose sinkt sehr langsam von  $+5.60^{\circ}$  (1000') auf  $+5.28^{\circ}$  (28000'). Diese schwache Abwärtsbewegung, die offenbar einer sehr langsamen Zersetzung zugeschrieben werden muß, hält weiterhin an. Laevoglucosan wird offenbar sehr rasch acetyliert und zu Pentacetyl-glucose aufgespalten. Aber danach bleibt der Drehwert etwa  $\frac{1}{2}^{\circ}$  höher als bei Glucose. Ähnliches zeigt sich bei Cellobiose und Cellulose, deren Kurven den Endwert der Glucose nicht erreichen. Ob sich hier die erwähnte Zersetzung in verschiedener Weise auswirkt, oder ob ein Teil der Glucose als Schwefelsäure-ester übrig bleibt, dessen Gleichgewicht mit den übrigen Acetylierungsprodukten sich zu langsam einstellt, muß dahingestellt bleiben. Wir werden sehen, daß es trotzdem möglich ist, das Verhältnis der Konstanten mit ausreichender Genauigkeit festzustellen.

Die Kurve der Cellobiose kann rechnerisch und graphisch auf den Anfangswert  $+2.60^{\circ}$  extrapoliert werden. Stellt man den gefundenen End-

wert  $+4.80^0$  in Rechnung, so wird zwischen 15 und 80% der Spaltung recht konstant  $k_2 = 1.7 \times 10^{-4}$  gefunden.

Bei Cellulose ist die erste Ablesung erst 600 Min. nach der Zusammen- gabe möglich. Die Drehung steigt von der negativen nach der positiven Seite an und wird nach 30000 Min. bei  $+4.00^0$  konstant. Der Endwert der Glucose ( $+5.28^0$ ) wird auch hier nicht erreicht. Die Extrapolation auf den Anfangswert ist erschwert, weil die Kurve nicht monomolekular verläuft. Die Extrapolation wurde vorgenommen, indem zunächst der nach 700 Min. abgelesene Drehwert, der gerade  $0^0$  beträgt, zum Ausgangspunkt gewählt wurde. Die Enddrehung nach Ablauf der Reaktion beträgt  $+4.0^0$ .

Nach der Gleichung  $P_t = \frac{2.3}{t - 700} \lg \frac{4.0}{4.0 - \alpha}$  wird die Reaktions Geschwin- digkeit für verschiedene Zeiten  $t$  aus der Kurve 4 ausgerechnet und aus den erhaltenen Werten für  $P$  die Geschwindigkeit  $P_0$  für  $t = 0$  graphisch extra- poliert.  $P_0$  wird  $= 4.3 (\pm 0.3) \times 10^{-4}$  gefunden. Die zugehörige Drehung zur Zeit 0 ist  $-1.3^0$ .

$P_0$  ist die auf optischem Wege ermittelte scheinbare Anfangs-Geschwindig- keit der Polysaccharid-Spaltung.  $P_0$  wäre gleich der wirklichen Geschwindig- keit  $k_n$ , wenn die Drehung der Cellobiose in der Acetolysen-Mischung gleich dem Mittel aus der Drehung der Glucose und Cellobiose wäre<sup>9)</sup>. Die Anfangs- drehungen  $\alpha$  sind jedoch

	Glucose	Cellobiose	Cellulose
im Acetolysen-Gemisch . . . . .	+5.5	+2.6	-1.3
in 50-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>10)</sup> . . . . .	+0.58	+0.37	+0.01

Die Abweichung liegt in derselben Richtung wie in schwefelsaurer Lösung, ist aber nur halb so groß.  $k_n$  ist kleiner als  $P_0$  und läßt sich aus  $P_0$  und den Drehwerten berechnen. Wir begnügen uns mit der Feststellung, daß aus den früher mitgeteilten Tabellen<sup>11)</sup> leicht ausgerechnet werden kann, daß in Schwefelsäure  $k_n$  zu  $P_0$  im Verhältnis von rund 8:10 steht; in unserem Falle wird 9:10 mit großer Annäherung zutreffen.  $k_n$  wird danach  $3.9 (\pm 0.3) \times 10^{-4}$ ; das Verhältnis von  $k_n$  zu  $k_2$  ist 2.3. In 50-proz. Schwefelsäure ist es dagegen kleiner als 1, nämlich 0.36. Die Umkehrung des Verhältnisses der Konstanten ist beachtenswert.

Damit kann auch für den Grenzfall 2 die maximale Ausbeute an Biose- Anteil (Octacetyl-cellobiose), der bei der Acetolyse entsteht, ausgerechnet werden. Hierzu dient die von W. Kuhn gegebene Formel<sup>12)</sup>.

Es ergibt sich für $k_n : k_2$ . . . . .	2	2.3	4.6
die maximale Ausbeute an Biose . . . . .	69.7	70.2	71.8%

Selbst wenn unsere Zahl 2.3 sehr viel weniger sicher wäre als wir an- nehmen, würde die berechnete Ausbeute von 70% sehr wenig geändert.

Wir haben oben ausgeführt, daß wir den Fall 3 als den genauesten Aus- druck für den Ketten-Zerfall halten. Wenn die beiden Randbindungen nach  $k_3$ , der mittleren Konstanten des Trisaccharids, aufspalten und alle

<sup>9)</sup> B. 63, 1522 [1930].

<sup>10)</sup> ebenda. Die molare Konzentration pro Glucose ist hier anders als im Acetolysen- Gemisch.

<sup>11)</sup> z. B. B. 63, 1513 [1930].

<sup>12)</sup> B. 65, 486 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 368 [1932].

Mittelbindungen nach  $k_n$ , so wird, da  $k_3$  zwischen  $k_2$  und  $k_n$  liegt, das Ergebnis in bezug auf die Ausbeute sehr ähnlich dem soeben geschilderten nach Fall 2 berechneten sein (eine Randbindung spaltet nach  $k_2$ , alle übrigen Bindungen spalten nach  $k_n$ ). Selbst wenn, was aber ausgeschlossen ist<sup>13)</sup>,  $k_3 = k_2$  sein sollte und daher gemäß Fall 3 beide Randbindungen mit dieser Geschwindigkeit gespalten würden (was einer Verdoppelung des Verhältnisses von  $k_n:k_2$  von 2.3 auf 4.6 für den Fall 2 gleichkäme), so würde die Maximalausbeute an Octacetyl-cellobiose immer noch weniger als 72% betragen (71.8 für  $k_n:k_2 = 4.6$ ). 70 ( $\pm 1$ )% darf als die zu erwartende Gesamtausbeute an Cellobiose als Octacetat bei der Acetolyse angesehen werden. Hiermit stehen in befriedigender Übereinstimmung die seinerzeit gefundenen 61%, welche damals ausdrücklich als Mindestwert bezeichnet wurden.

Im homogenen System wird die Cellulose bei Annahme des wahrscheinlichsten Falles 3 bei der Spaltung in 50-proz. Schwefelsäure mehr vom Rande her, bei der Acetolyse mehr aus der Mitte heraus abgebaut.

Im heterogenen System liegen die Verhältnisse selbstverständlich völlig anders. Im Scholler-Tornesch-Verfahren der Holz-Verzuckerung wird die Cellulose-Faser bei 170° mit 0.4-proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Die Bildung der Glucose verläuft nach Art der monomolekularen Reaktion, woraus H. Lüers<sup>14)</sup> im Hinblick auf unsere Arbeiten folgert, daß bei der Verzuckerung mit starken Säuren in der Kälte die Verhältnisse offenbar anders und komplizierter liegen. Es läßt sich zeigen, worin die Vereinfachung der Reaktion bei hoher Temperatur besteht und worauf der scheinbare Gegensatz beruht.

Messungen über die Temperatur-Abhängigkeit der Spaltung von Cellobiose in verd. Säure hat E. A. Moelwyn-Hughes<sup>15)</sup> ausgeführt. In *n*-Salzsäure findet er<sup>16)</sup> bei 60° für  $k_2$   $32.1 \frac{1}{2} \times 10^{-5}$ , bei 80°  $449.4 \times 10^{-5}$ . Die Aktivierungswärme *U* ist = 31000 cal; nach  $\lg k_{T_2} = \frac{U(T_2 - T_1)}{4.6 T_2 \cdot T_1} + \lg k_{T_1}$  errechnet sich bei 170°  $k_2 = 34$ . Die angewendete Säure ist  $\frac{1}{12}$ -*n*.; für diese Säure wäre  $k_2 = 3$ . Da aber die invertierende Wirkung der *n*-Schwefelsäure nur etwa die Hälfte der *n*-Salzsäure beträgt<sup>17)</sup>, ist  $k_2$  bei 170° für 0.4-proz. Schwefelsäure etwa 1.5.

Die Halbwertszeit der Spaltung ( $\tau = \frac{2.3}{k} \lg 2$ ) der Cellobiose würde danach etwa  $\frac{1}{2}$  Min. betragen. Die Geschwindigkeit der Cellulose-Spaltung  $P_{50}$  (bei 50-proz. Spaltung<sup>18)</sup>) verhält sich zur Konstanten der Cellobiose-Spaltung in 50-proz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur etwa wie 1:2.2; wenn wir die allerdings unbewiesene Annahme machen, daß dieses Verhältnis auch bei 170° in verd. Säure gilt, so würde bei diesen Bedingungen die Halbwertszeit der Cellulose-Spaltung 1 Min. betragen. Setzt man auch die für Cellulose in 50-proz. Schwefelsäure gefundene Aktivierungswärme (28 100 cal) ein, so wird das Verhältnis der Hydrolysenkonstanten  $P_{50}$  der Cellulose zu

<sup>13)</sup> vergl. das oben über Kurve 2s', Fig. 1, Gesagte.

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. **45**, 371 [1932].

<sup>15)</sup> Transact. Faraday Soc. **24**, 309 [1928], **25**, 81, 503 [1929]; vergl. B. **63**, 1521 [1930].

<sup>16)</sup> auf Minuten bezogen, wie alle folgenden Konstanten.

<sup>17)</sup> W. Ostwald; vergl. B. **63**, 1521 [1930].

<sup>18)</sup> B. **63**, 1513 [1930].

der der Cellobiose = 1:12; die Halbwertszeit der Cellulose-Spaltung bei 170° in 0.4-proz. Schwefelsäure beträgt dann 5 Min. Der so errechneten Größenordnung von Minuten steht die gefundene Größenordnung von Stunden für die Halbwertszeit bei der perkolierenden Verzuckerung gegenüber (genauer 150 Min.<sup>19)</sup> bei 0.4-proz. Schwefelsäure, die bei 20° eine Wasserstoffionen-Konzentration von 0.04 hat). Zur Beurteilung des wirklichen Sachverhalts muß man den Lösungsvorgang der festen Cellulose von ihrer Hydrolyse unterscheiden. Der Angriff der verd. Säure, die zwar das Holzgewebe, nicht aber die Cellulose-Fibrillen rasch durchdringt, erfolgt auf der Außenseite der Fibrillen derart, daß die peripheren Cellulose-Ketten angegriffen und hierdurch gelöst werden<sup>20)</sup>. Indem die zu lösende Substanz durch eine Umwandlung in nicht-feste Stoffe angegriffen wird, läßt sich der Hergang mit der Auflösung eines Metallpulvers in Säure oder der Verbrennung des Diamanten vergleichen. Allen diesen Vorgängen ist die ungefähr logarithmische Funktion gemeinsam, die sich im monomolekularen Verlauf der Zucker-Bildung im Scholler-Tornesch-Verfahren wiederfindet. Der in Stunden erfolgenden Auflösung folgt die in Minuten sich vollziehende Hydrolyse der in Lösung gebrachten Spaltstücke. Für diesen Teil des Prozesses gelten alle unsere Ermittlungen experimenteller und theoretischer Art; aber der zweite Vorgang spielt sich gegenüber dem ersten so rasch ab, daß er neben diesem überhaupt nicht zur Geltung kommt.

Stärke verhält sich in wäßriger Säure ähnlich der Cellulose; das Polysaccharid wird rascher hydrolysiert als die Biöse. Es ist möglich, daß an den Acetylprodukten der Stärke dieses Verhältnis sich umkehrt, so wie dies jetzt an der Cellulose gezeigt ist. Damit gewinnen Betrachtungen an Realität, die der eine<sup>21)</sup> von uns über den Abbau von Stärke durch Acetylbromid<sup>22)</sup> angestellt hat und die angebliche hohe Ausbeute an Maltose-Derivat zum Gegenstand hatten.

In einer soeben erschienenen Abhandlung von G. A. van Klinkenberg<sup>23)</sup> wird die in der Stärke-Chemie häufig wiederkehrende Behauptung aufgestellt, daß neben den  $\alpha$ -Bindungen auch  $\beta$ -Verknüpfungen vorkommen, weil gewisse Amylasen die Maltose in ihrer  $\beta$ -Form freilegen. Bereits R. Kuhn<sup>24)</sup>, von dem diese interessante Beobachtung stammt, hat darauf hingewiesen, daß dieses Argument wegen der Möglichkeit einer Walden'schen Umkehrung nicht stichhaltig ist. Die Kinetik des Stärke-Abbaues schließt, wie wir mehrfach betont haben<sup>25)</sup>, die Anwesenheit anderer als  $\alpha$ -Bindungen in nennenswertem Betrage aus. Insbesondere das optische Verhalten der Methylstärke und ihrer methylierten Oligosaccharide spricht eindeutig für das alleinige Vorkommen der  $\alpha$ -Verknüpf-

<sup>19)</sup> berechnet aus den Daten von H. Lüers, l. c.  $\tau = \frac{2.3}{6.49 \cdot 0.042} \cdot \lg 2 = 2.5$  Stdn. = 150 Min. In einer privaten Mitteilung gibt Hr. Dr. Scholler die ähnliche Zeitdauer von 120 Min. an.

<sup>20)</sup> Diese Vorstellung für den Lösungsvorgang findet sich bei K. H. Meyer u. H. Mark entwickelt: Aufbau d. hochpolymer. organ. Naturstoffe (Leipzig, 1930), S. 147.

<sup>21)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 50, 294 [1931].

<sup>22)</sup> P. Karrer, Helv. chim. Acta 4, 263, 678 [1921].

<sup>23)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 212, 173 [1932].

<sup>24)</sup> A. 443, 1 [1925].

<sup>25)</sup> B. 63, 1510 [1930]; Journ. chem. Soc. Ind. 50, 287, 293 [1931].

fungen<sup>26)</sup>. Wer sich der Vorstellung einer Waldenschen Umkehrung nicht anschließen will, braucht nur als erste Wirkung des Ferments einen anhydri-schen Aufbruch der Kette anzunehmen, auf den unter Wasser-Aufnahme die gleichberechtigte Bildung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form folgt. Die Schar-dingerschen Amylosen sind solche (natürlich kettenförmigen<sup>25)</sup>) Spaltstücke mit anhydri-schem Abschluß, deren Auftreten weniger befremdet, wenn man bedenkt, daß manche Glucoside mit verd. Alkalien in glatter Reaktion Laevoglucosan ergeben<sup>27)</sup>. Aus denselben Gründen steht der anhydri-sche Zusammenbruch, den die Cellulose mit verschiedenen wasser-freien Säuren erleidet, mit der Vorstellung einer homogenen Kette in keiner Weise im Widerspruch.

Einige weitere Bemerkungen über die Beweisführung in der Poly-saccharid-Chemie sind der nächsten Abhandlung angefügt.

#### 4. Karl Freudenberg und Willy Nagai: Die Synthese der Cellobiose<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

[Vorgetragen in d. Sitzung am 12. Dezember 1932 von K. Freudenberg; eingegangen am 29. Oktober 1932.]

Die Derivate der 1-Halogenosen, wie Aceto-bromglucose, Diaceton-mannose-1-chlorhydrin und andere, dienen bekanntlich zu Glykosid-Synthesen aller Art. Sie werden in Gegenwart Halogenwasserstoff abspaltender Mittel mit der alkoholischen Komponente umgesetzt. Dient als solche ein zweiter Zucker oder eines seiner Derivate, so lassen sich zwar dessen endständige Hydroxyle, das primäre und Halbacetal-Hydroxyl, verhältnismäßig leicht zur Umsetzung bringen; diese ist aber — wenn man von dem 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid<sup>2)</sup> absieht — erst zweimal an einem der sekundären Hydroxyle der Zucker-Kette gelungen. In einem Falle war es das 5-Hydroxyl des 1,2-Monaceton-glucose-6-bromhydrins, das sich mit Aceto-bromglucose umsetzen ließ, im anderen Falle Hydroxyl 2 oder 3 des 4,6-Benzal-methylglucosids<sup>3)</sup>. Das Gelingen der Reaktion wurde wohl mit Recht dem Umstande zugeschrieben, daß diese Hydroxyle trotz der Abdeckung der Hydroxyle 1 und 6 und anderer einigermaßen offen liegen.

Um so geeigneter mußte das Laevoglucosan, das 1,6-Anhydrid der Glucopyranose, erscheinen, dessen Hydroxyle 2, 3 und 4 unbesetzt sind. Aber der Anwendung stand die Schwierigkeit im Wege, daß Reaktions-gemische entstanden, die nicht krystallisierten, und daß kein Mittel vorlag, die 1,6-Bindung nach der Reaktion zu öffnen, ohne die entstandene Disaccharid-Bindung zu lösen. In warmer verd. Säure ist die Konstante der Aufspaltung von Laevoglucosan<sup>4)</sup> nur 2-mal so groß wie die der Hydrolyse der Cellobiose<sup>5)</sup> und nahezu so groß wie die der Maltose<sup>5)</sup>.

<sup>26)</sup> A. 494, 41 [1932].

<sup>27)</sup> nach Tanret; vgl. ebenda, S. 52.

<sup>1)</sup> 23. Mittell. über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate. Vorläuf. Mittell.: Naturwiss. 20, 578 [1932]. 22. Mittell.: B. 63, 1969 [1930] und A. 494, 63 [1932]. <sup>2)</sup> B. 63, 1961 [1930]; A. 494, 63 [1932].

<sup>3)</sup> B. 61, 1750 [1928], 63, 1966 [1930].

<sup>4)</sup> B. 63, 1521 [1930]. <sup>5)</sup> B. 61, 1738 [1928].