

des Lignin-Gewichtes; gute Kohle nimmt dagegen bis zu 40 % auf). Dagegen bezieht sich jene Bemerkung auf das besondere Vermögen des Lignins, letzte Anteile des Lösungsmittels festzuhalten. Lignin-Präparate, die nur mit Wasser in Berührung waren, wurden bei 130° bei weniger als 1 mm Druck getrocknet. Bei Vorlage von flüssigem Stickstoff und Anwendung eines sehr guten Vakuums geben sie bei der gleichen Temperatur noch 1–2 % Wasser ab³⁷⁾, um dann konstant zu werden. Offenbar befinden sich in dem wirren 3-dimensionalen Gefüge des Lignins einzelne Stellen dichter Packung, in denen fremde Moleküle, wenn sie einmal hineingeraten sind, äußerst fest gehalten werden.

Die in einer früheren Arbeit eingehend behandelte Aufnahme von Stickstoffdioxid durch Methyl-lignin³⁸⁾ besteht allenfalls im ersten Augenblick in einer wirklichen Adsorption (von NO₂ und N₂O₄), der sehr rasch die damals beschriebene, das Gesamtbild beherrschende Reaktion mit dem Methyl-lignin nachfolgt.

8. Optische Aktivität kann am Lignin bisher nicht nachgewiesen werden. Nachdem Lignin-sulfonsäure keine Anzeichen dafür zeigte, haben wir schonender bereitetes Material untersucht, das weniger der Gefahr der Racemisierung ausgesetzt war, insbesondere die alkalische Lösung von Nitro-lignin. Alle Lösungen sind dunkel, so daß genaue Messungen unmöglich sind. Wir können nur angeben, daß die spezif. Drehung, falls sie überhaupt vorhanden ist, kleiner als 5° sein muß. Vielleicht ist die Aktivität, ähnlich wie beim Catechin alter Holzproben³⁹⁾, während der jahrelangen Lagerung im Stamm durch Racemisierung verschwunden.

50. L. Zechmeister, H. Mark und G. Tóth: Cellotriose und ihre Bedeutung für das Strukturbild der Cellulose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn u. aus d. I. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1932.)

Das drittletzte Abbauprodukt der Cellulose, die gut kristallisierte Cellotriose, wurde von R. Willstätter¹⁾ und dem einen von uns im partiellen Hydrolysat der Baumwolle aufgefunden. Später konnte der Zucker eingehend beschrieben und durch Derivate gekennzeichnet werden²⁾. Verseift man die aus der Triose erhaltliche, beliebig fraktionierte Peracetyl-Verbindung, so zeigt das regenerierte Trisaccharid genau dieselben Eigenschaften und Kennzahlen wie vor der Veresterung. Es ist dies das typische Verhalten einer einheitlichen, normal zusammengesetzten Zuckerart. Zwanglos reiht sich daher die Cellotriose einerseits der altbekannten Cellobiose, andererseits der aus Cellulose erhaltenen Tetra- und Hexaose²⁾ an, so daß alle diese Zwischenstufen des Abbaues ein gutes, und zwar organisch-präparatives Argument, zugunsten der homogenen Hauptvalenz-Kettenstruktur des Polysaccharids liefern.

³⁷⁾ Cellulose-Chem. **12**, 272 [1931].

³⁸⁾ B. **63**, 2713 [1930]. Auf S. 2715 und 2716 jener Arbeit ist mehrfach von Lignin die Rede. Es soll, wie aus dem übrigen Text hervorgeht, jedesmal „Methyl-lignin“ heißen.

³⁹⁾ A. **483**, 142 [1930].

¹⁾ B. **62**, 722 [1929].

²⁾ B. **64**, 854 [1931].

Während diese Ergebnisse und die aus ihnen gezogenen Folgerungen mit den Ansichten von Bergmann, Freudenberg, Haworth, K. H. Meyer, Pringsheim, Staudinger und anderen Forschern in Einklang stehen, nehmen K. Hess und seine Mitarbeiter einen ablehnenden Standpunkt ein: sie verneinen das erwähnte Struktur-Prinzip und sind in ihren jüngsten Arbeiten nicht geneigt, die Cellotriose (und ihre höheren Analoga) in die Reihe der normal zusammengesetzten Zucker einzuordnen.

In der dadurch auch unsererseits notwendig gewordenen Stellungnahme beschränken wir uns auf die Diskussion der nachfolgenden Punkte und teilen gleichzeitig neues Versuchsmaterial mit.

I. Vor Jahresfrist hat F. Klages³⁾ eine vorläufige Mitteilung aus dem Hessschen Laboratorium veröffentlicht „Über die Bildung eines wasserlöslichen, krystallisierbaren Kohlenhydrates aus Cellulosefasern, das das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigt“. Dort wird einleitend gesagt, daß unsere Oligosaccharide „im wesentlichen“ durch Jodzahlen, Drehwerte und Gefrierpunkts-Depressionen charakterisiert sind. Diese Angabe wird aber den Tatsachen nicht gerecht, denn sie erwähnt die wichtigsten Versuchs-Ergebnisse nicht: die Beschreibung und Analyse von krystallisiertem Triose- und Tetraose-osazon, Beschreibung, Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung von krystallisierten Acetaten der Tri- bzw. der Tetraose, sowie des wahrscheinlich krystallisierten Cellohexaose-acetates, die Regenerierung der Zucker aus diesen Estern mit Natriummethylat usw.

Ohne unser einschlägiges, recht umfangreiches, experimentelles Material im einzelnen ausführlich zu widerlegen, kommt F. Klages bezüglich seiner, im Wege der Acetolyse bereiteten, rohen Abbau-Präparate auf Grund von Röntgen-Aufnahmen, sowie von analytischen Daten zum Schluß: „... so kann man wohl in erster Annäherung annehmen, daß es sich in allen Präparaten um Mischungen von Hydrat-cellulose und Cellobiose handelt...“ Ein Röntgenogramm z. B. der Cellotriose ließ sich in dieser Untersuchung nicht beobachten, und unser Eindruck ist, daß die Existenz der Oligosaccharide (mit Ausnahme der Biose), wenn auch nur stillschweigend, angezweifelt wird.

Wir stimmen mit F. Klages vollkommen überein, daß die von ihm hergestellten und beschriebenen Substanzen Gemische sind; es läßt sich aber aus einer unfertigen Fraktionierung kein weitreichender theoretischer Schluß ziehen. Daher vermögen die erwähnten Versuche das Ergebnis unserer²⁾ 2 Jahre hindurch fortgesetzten und abgeschlossenen Fraktionierungen keineswegs zu erschüttern. Namentlich ist Klages in dieser Mitteilung den Beweis dafür schuldig geblieben, daß es zwischen Hydrat-cellulose und Cellobiose eine präparativ nicht überbrückbare Kluft geben soll.

Eine derartige Annahme würde nur stichhaltig sein, wenn sich zeigen ließe, daß die krystallisierten Oligosaccharide aus Baumwolle Gemische der beiden, angeblich bevorzugten, voneinander in bezug auf die Kettenlänge so stark abweichenden Stufen der Hydrolyse sind. Insbesondere kann die gut krystallisierte Cellotriose als ein Prüfstein gelten: besitzt sie die Struktur eines normalen, durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Zuckers nicht, so muß das ganze Konstitutions-Problem der Cellulose von neuem aufgerollt werden.

³⁾ B. 64, 1193 [1931].

2. In dieser Richtung bewegt sich die jüngst erschienene vorläufige Mitteilung von K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess⁴⁾. Während F. Klages keine Beobachtungen über Oligosaccharide (außer Cellobiose) mitteilt, anerkennen Dziengel, Trogus und Hess die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit unserer experimentellen Befunde mit folgenden Worten: „Aus dem Vergleich geht hervor, daß der Cellotriose ein eigener Gitterbau zukommt, der scharf von dem der Cellulose und der Cellobiose zu unterscheiden ist. Wir stimmen daher der Auffassung von Zechmeister zu, daß in der Cellotriose ein einheitliches chemisches Individuum vorliegt.“

Und dennoch kommen die Autoren auf Grund ihrer neuen Versuche, die weiter unten kritisch besprochen werden, zum Schluß: „... daß in der Cellotriose eine unter den bisherigen Versuchs-Bedingungen in Lösung nur in geringem Umfange in die Komponenten zerfallende Molekülverbindung vorliegt, an deren Aufbau Hydrat-cellulose beteiligt und deren zweite reduzierende Komponente noch unbekannt ist. Wegen der Richtung der Mutarotation der „Cellotriose“ in Wasser nach der positiven⁵⁾ Seite dürfte hierfür kaum Cellobiose in Frage kommen.“

Hierzu sei vor allem bemerkt, daß die Ansicht der Hessschen Schule in bezug auf den Disaccharid-Baustein der Cellulose in den letzten Jahren öfters Wandlungen durchgemacht hat. Obzwar es auf Grund der reichlichen Bildung von Cellobiose-octaacetat während der Acetolyse seit längerer Zeit nicht mehr bestritten wird, daß im Aufbau des Polyose-Moleküls dieser Biöse eine entscheidende Rolle zukommen muß, schreiben W. Weltzien und R. Singer⁶⁾ aus dem Institut von Hess (1925): „Unsere Versuche beweisen, daß Celloisobiose ein einheitliches Abbauprodukt der Cellulose ist“ und ferner (S. 97): „Die Cellobiose und ihre Konstitution verliert für die Cellulose-Forschung an Bedeutung, gegenüber der Notwendigkeit, die Celloisobiose aufzuklären.“ Dieser Standpunkt hat sich bald als unhaltbar erwiesen, und K. Hess⁷⁾ schreibt (1928) in seinem bekannten Buche, daß der Tatbestand unentschieden sei: „Eine mit H. Friese durchgeführte Fortsetzung der Untersuchung hat gezeigt, daß auch die von Ost und Prosiegel beschriebenen und von Weltzien und Singer bestätigten Präparate trotz ihrer krystallinen Natur nicht einheitlich sind, so daß die Angaben für Iso-cellobiose noch nicht endgültig sind.“ Auch in der zitierten Arbeit von F. Klages (1931) wird eine zweite Biöse nicht mehr erwähnt, während Dziengel, Trogus und Hess die Rolle einer ständigen Komponente ihrer Präparate der Cellobiose wieder entreißen und einer noch nicht definierten, reduzierenden Zuckerart zuteilen (1932).

Bei ausgedehnten Fraktionierungen sind wir einem anderen Disaccharid als der gewöhnlichen Cellobiose nie begegnet, und das Gegenteil wäre auf Grund der Arbeiten von Freudenberg, Staudinger, Haworth und anderen Forschern auch nicht zu erwarten. Wir schließen uns daher der Meinung von W. N. Haworth, E. L. Hirst und O. Ant-Wuorinen⁸⁾ an:

⁴⁾ B. 65, 1454 [1932]; vergl. z. B. auch A. 491, 52 [1931], ferner F. Klages, A. 497, 234 [1932]; K. Hess u. M. Ulmann, A. 498, 77 [1932].

⁵⁾ Allerdings wird l. c. S. 1454 als Anfangsdrehung + 32.0°, als Enddrehung + 23.2° angegeben.

⁶⁾ A. 443, 71 [1925], u. zw. S. 85.

⁷⁾ K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S. 502.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2368.

„it now seems reasonably certain that „celloisobiose“ does not exist and that the material claimed as such is a mixture . . .“

Es sei in diesem Zusammenhange noch bemerkt, daß das von K. Hess und H. Friese⁹⁾ im Wege der Acetolyse bereitete, von ihnen für einheitlich und niedrigmolekular gehaltene „Biosan-acetat“ nach W. N. Haworth, E. L. Hirst und O. Ant-Wuorinen (l. c.) ein Gemisch von höheren Dextrinacetaten ist. Dieselbe Ansicht wird von H. Staudinger¹⁰⁾ vertreten.

3. Wir gehen nun zur Diskussion der Hydrat-cellulose als vermeintlichen Bestandteil von Oligosaccharid-Präparaten über. Dziengel, Trogus und Hess (l. c.) stützen ihre oben wiedergegebene Ansicht darauf, daß es ihnen gelungen ist, ihr Cellotriöse-Präparat weiter aufzuteilen, und zwar einerseits (mit Hilfe von Pyridin + Äther) zu Fraktionen mit gleichem Röntgen-Bild, aber verschiedenen Werten für Drehung und Jodzahl und andererseits (mit Methanol) zu Präparaten mit verschiedenem Röntgen-Bild, bei annähernd gleicher Größe der Jodzahl und des Drehwertes.

Wir haben mehrere Versuche von Dziengel, Trogus und Hess nachgearbeitet, und zwar sowohl die Fraktionierungen als auch die nachfolgende Untersuchung mit Röntgen-Strahlen. Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Fraktionierung von Cellotriöse aus Methanol durch Konzentrierung der Lösung bei Raum-Temperatur. 0.38 g Cellotriöse (Jodzahl = 39.4, $[\alpha]_D^{20} = +23.2^{\circ}$) wurden mit 100 ccm warmem Methylalkohol aufgenommen und die erkaltete Lösung bei 20° langsam eindunsten gelassen. Das Gewicht der so erhaltenen 3 Fraktionen (entsprechend S. 1456, Tabelle 3 bei Dziengel, Trogus und Hess) betrug 0.07 g, 0.24 g bzw. 0.07 g. Im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren sind alle diese Fraktionen genau so gut krystallisiert wie das Ausgangsmaterial und zeigen die früher abgebildeten Formen¹¹⁾. Irgendwelche amorphe Beimengungen waren unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. Dem entspricht auch das nachstehende Ergebnis der Röntgen-Untersuchung, während Dziengel, Trogus und Hess das Röntgen-Bild ihrer 3 Fraktionen mit den Worten „Hydrat-cellulose“, „amorph“ und „amorph“ kennzeichnen.

Die Diagramme der beiden ersten Fraktionen erwiesen sich als normal aussehende Pulver-Diagramme mit gut ausgebildeten Interferenz-Kreisen, welche bei normaler Belichtungszeit in der normalen Intensität auftraten. Man darf daher auch auf Grund unserer allgemeinen Kenntnisse annehmen, daß die genannten Fraktionen mindestens zum Großteil aus dem krystallisierten Produkt bestehen. Geringe Mengen amorpher oder fast amorpher Anteile lassen sich natürlich auf diesem Weg niemals ausschließen, und wir verweisen diesbezüglich auf die in der vorliegenden Mitteilung abgedruckten Jodzahlen und Drehwerte. Fraktion III, die durch völliges, rasches Eindampfen der Lösung gewonnen wurde, benötigte etwa die doppelte Belichtungszeit zur Erzielung der gleichen Intensität. Hier scheint der wohl-

⁹⁾ A. 450, 40 [1926].

¹⁰⁾ vergl. das neue Werk von H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 460, wo die einschlägigen Zitate, namentlich die Arbeiten von K. Freudenberg, sowie von M. Bergmann zusammengestellt sind. — Nachtrag: Vergl. auch H. Staudinger u. H. Freudenberg, B. 66, 76 [1933].

¹¹⁾ B. 64, 854 [1931], Fig. 1.

krystallisierte Anteil entweder in geringerer Menge vorzuliegen oder teils in einer anderen (die normalen Cellotriose-Interferenzen nicht liefernden) Form aufzutreten. Die Lage der Interferenzen stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten mäßigen Genauigkeit mit denen der Cellotriose überein. Die Intensitäten zeigen das gleiche Verhalten.

Die Tabelle 1 (S. 275) enthält in der 3. Spalte von a) die beobachteten Reflexe, in der entsprechenden 4. Spalte die Interferenzen der Cellotriose nach Dziengel, Trogus und Hess. Wenn man auch aus den Diagrammen in der bisher vorliegenden vorläufigen Form keinerlei quantitative Rückschlüsse auf das Gitter der Cellotriose ziehen kann, so ist doch aus ihnen mit aller Sicherheit zu entnehmen, daß man weder amorphe Substanzen vor sich hat, noch Hydrat-cellulose.

Die genannten Autoren teilen auch mit, daß sie die obige erste Fraktion aus Äthanol umkrystallisierten, und daß die so gewonnene schwerstlösliche Fraktion das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose ergab (l. c., S. 1456, Tabelle 4, Nr. 1). Unser entsprechend vorbereitetes Präparat krystallisierte genau so gut wie die übrigen und lieferte ein wohlausgebildetes, normales Pulver-Diagramm (ähnlich wie in unserer Tabelle 1) mit den für Cellotriose charakteristischen, wichtigsten d -Werten.

b) Fraktionierung von Cellotriose aus Pyridin-Äther durch Zusatz steigender Äther-Mengen bei Raum-Temperatur: Nach Dziengel, Trogus und Hess sollen hierbei große Verschiebungen in den Konstanten zutage treten. Die von ihnen beobachteten spezif. Enddrehungen variieren nämlich bei verschiedenen Fraktionen zwischen $+19.0^{\circ}$ und 22.8° , die Jodzahlen aber noch viel stärker: sie betragen für drei Fraktionen: 32.6, 36.7 bzw. 43.3 (l. c. S. 1456, Tabelle 5, Nr. 1–3). Der letzte Wert liegt um ein volles Drittel höher als der erste.

Wir lösten 0.80 g reine Cellotriose in 120 ccm warmem Pyridin und fällten nach dem Erkalten durch allmählichen Zusatz von Äther. An den so erhaltenen 3 Fraktionen war makroskopisch keine Krystallstruktur zu erkennen, und sie bestanden tatsächlich aus 2 Komponenten, aber nicht aus Hydrat-cellulose und einem reduzierenden Zucker, sondern aus Cellotriose und Pyridin. Die Präparate schmecken bitter, ihre wäßrige Lösung wird durch Sublimat sofort gefällt. Das Pyridin haftet hartnäckig an dem Zucker und entweicht bei $100-105^{\circ}$, unter 20 mm Druck, innerhalb 1–2 Std. nicht zuverlässig.

Von diesen drei Fraktionen wurde zunächst die erste röntgenographisch untersucht. Die Substanz lieferte ein normales Pulver-Diagramm, welches nach Ausweis der Tabelle 1 (b), 3. Spalte) auch mit dem Cellotriose-Diagramm innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Auch diese Aussage ist rein diagnostisch und nicht quantitativ zu bewerten. Auf keinen Fall aber ist das Diagramm das einer „amorphen“ Substanz (vergl. hingegen den Befund von Dziengel, Trogus und Hess l. c., S. 1456, Tabelle 5, Nr. 1).

Pyridin-haltige Materialien sind zur Ermittlung der Kennzahlen ihres Kohlenhydrat-Anteiles gewiß nicht geeignet, die Präparate wurden daher aus Äthanol-Wasser umgeschieden, wobei die Base in der Mutterlauge blieb. Seltener kommt der Fall vor, daß zur quantitativen Ausschaltung des Pyridins eine solche Operation nicht ausreicht, und daß man zweckmäßig mit Wasser abdampfen muß, um eine saubere Trennung zu erzielen.

Wir haben durch (getrenntes) Umkrystallisieren der pyridin-haltigen Substanzen drei wohlkrystallisierte Endpräparate erhalten und aus den vereinigten Mutterlaugen noch eine vierte (0.06 g, 0.22 g, 0.21 g bzw. 0.16 g). Sie zeigten — nach erfolgter Mutarotation nach unten — die folgenden Enddrehungen in Wasser (Fehlergrenze bei I 4%, ansonsten ca. 2%):

Cellotriose vor der Aufteilung	(100 × 0.63 ⁰):(4 × 0.6784) = +	23.2⁰
Fraktion I	(100 × 0.23 ⁰):(4 × 0.2404) = +	23.9⁰
„ II	(100 × 0.51 ⁰):(4 × 0.5424) = +	23.5⁰
„ III	(100 × 0.72 ⁰):(4 × 0.8008) = +	22.5⁰
„ IV	(100 × 0.53 ⁰):(4 × 0.5820) = +	22.8⁰

Die Jodzahlen (ccm 0.1-n. Jod von 1 g Subst. verbraucht) der gleichen Fraktionen erwiesen sich im Gegensatz zu den auf nicht umkrystallisiertes Material bezüglichen Angaben von Dziengel, Trogus und Hess (S. 1456, Tabelle 5) als scharf konstante Werte:

Präparat	g Subst.	verbraucht ccm 0.02-n. Jod	Gef. Jod-Zahl
Cellotriose vor der Aufteilung .	0.0333	6.56	39.4
Fraktion I	0.0240	4.73	39.4
„ II	0.0375	7.46	39.8
„ III	0.0393	7.77	39.5
„ IV	0.0286	5.65	39.5

c) Zur weiteren Kontrolle acetylierten wir 0.5 g Cellotriose und versuchten, eine etwa anwesende schwerer lösliche Komponente anzureichern. Das 3-mal aus 96-proz. Alkohol und 1-mal aus Chloroform-Äther umkrystallisierte Peracetat (nur mehr 0.4 g) wurde mit Natriummethylat verseift. Die so regenerierte Triose lieferte die folgenden Zahlen:

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times 0.71^0) : (4 \times 0.7724) = + 23.0^0 \text{ (Enddrehung in Wasser).}$$

0.0310 g Subst. verbraucht. 6.12 ccm 0.02-n. Jod. Gef. Jod-Zahl 39.5.

Das Ausgangsmaterial zeigte vor der Veresterung: $[\alpha]_D^{20} = + 23.2^0$, Jod-Zahl 39.5.

Keine der oben angegebenen Methoden führt also zu einer Zerlegung von reiner Cellotriose in heterogene Komponenten. Im Hinblick auf die mitgeteilten präparativen, analytischen und röntgenometrischen Befunde scheidet unserer Überzeugung nach die Arbeit von Dziengel, Trogus und Hess als Argument gegen die Hauptvalenzketten-Struktur der Cellulose aus, und wir halten unsere bisher vertretenen Anschauungen über die Konstitution der Cellulose in vollem Maße aufrecht.

4. Zur weiteren Unterstützung dieses Standpunktes sei schließlich darauf hingewiesen, daß die von Dziengel, Trogus und Hess als eine Molekülverbindung aufgefaßte Cellotriose in Form ihres Permethyلاتes von Freudenberg¹²⁾ und seinen Mitarbeitern aus Cellulose, sowie von W. N. Hawthorth, E. L. Hirst und H. A. Thomas¹³⁾ aus Methyl-cellulose erhalten

¹²⁾ K. Freudenberg, C. C. Andersen, Y. Go, K. Friedrich u. N. W. Richtmyer, B. **63**, 1961 [1930]; K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 41 [1932]. Es sei betont, daß das optische Verhalten unserer Oligosaccharide sehr gut mit denjenigen Zahlen stimmt, die von den letztgenannten Verfassern unter Annahme der Einheitlichkeit der Cellulose-Bindungen errechnet wurden. — K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien (1932), S. 713, 720.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 824.

wurde. K. Freudenberg und W. Nagai¹⁴⁾ ist sogar die Synthese der Undecamethyl-cellotriose gelungen, was doch entschieden für normale Hauptvalenzen spricht. Wenn nun K. Hess und M. Ulmann¹⁵⁾ meinen, daß diese Synthese unübersichtlich verlaufe, so scheint uns (trotz der bescheidenen Ausbeute) doch, daß die in Gegenwart von Silbercarbonat erfolgende Umsetzung von Heptamethyl-cellobiose-1-chlorhydrin mit Trimethyl- β -methylglucosid nicht weniger übersichtlich ist, als viele anerkannte Zucker- und Glucosid-Synthesen von E. Fischer und seiner Schule¹⁶⁾.

Tabelle I.

Ergebnisse der Röntgen-Untersuchung einiger Cellotriose-Präparate¹⁷⁾.

Präparat	Allgemeiner Charakter der Diagramme	Wichtigste (intensivste) sicher vermeßbare Netzebenen-Abstände, in Angström			Wichtigste Netzebenen-Abst. d. Cellotriosenach Dziengel, Trogus u. Hess, in Å
		Frakt. I	II	III	
a) 0.38 g Triose bei 20° aus 100 ccm Methanol fraktioniert abgeschieden (entsprechend Dziengel, Trogus und Hess, l. c. Tabelle 3) und in 3 Fraktionen untersucht. Debye-Kammer; CuK-Strahlung; Stäbchendicke 0.5 mm; Belichtungszeit 1 Stde.	Normales Debye-Scherrer-Diagramm eines feinen Pulvers; Linien zeigen keinen Teilchengrößen-Effekt; diffuse Strahlung normal.	—	—	—	7.71
		—	—	—	6.30
		4.75	4.75	4.61	4.78
		4.20	4.19	4.10	4.17
		3.90	3.90	3.76	3.91
		3.47	3.47	3.36	3.47
		3.15	3.15	3.00	3.12
		2.96	2.96	—	3.01
		2.82	2.83	2.70	2.81
		2.61	2.61	2.53	2.53
		2.45	2.45	2.36	2.39
b) 0.8 g Triose aus 120 ccm Pyridin in der Kälte mit Äther gefällt (vergl. Dziengel, Trogus und Hess, l. c. Tabelle 5). Zwei Parallelversuche. Versuchs-Bedingungen wie oben.	Normales Debye-Scherrer-Diagramm eines feinen Pulvers; normale diffuse Streuung. Kein Verbreiterungseffekt.	5.16	—	—	—
		4.64	—	—	—
		4.11	—	—	—
		3.79	—	—	—
		3.37	—	—	—
		3.02	—	—	—
		2.89	—	—	—
		2.74	—	—	—
		2.54	—	—	—
2.38	—	—	—		

¹⁴⁾ A. 494, 63 [1932]. Nachtrag: vergl. auch B. 66, 27 [1933].

¹⁵⁾ A. 498, 77 [1932].

¹⁶⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Wie uns Hr. H. Staudinger (Freiburg i. B.) freundlichst mitteilt, ergaben die mit Oligosaccharid-peracetaten durchgeführten Viskositäts-Messungen Werte, die mit seinen theoretischen Anschauungen in Einklang stehen. Dies spricht erneut für das Vorliegen von normalen Hauptvalenz-Verbindungen. Hr. Prof. Staudinger wird darüber demnächst Näheres berichten.

¹⁷⁾ Hrn. Dr. G. Leuck sind wir für seine Hilfe bei der Auswertung der Diagramme zu bestem Dank verpflichtet.