

319. Kurt Hess und Kurt Dziengel: Über Cellotriose und ihre Derivate¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Juli 1935.)

Unter den hydrolytischen und acetolytischen Abbauprodukten der Cellulose spielen neben Glucose und Cellobiose seit langem²⁾ Präparate eine Rolle, in denen die Anwesenheit höherkondensierter Oligosaccharide, wie Cellotriose, -tetraose, -pentaose, -hexaose usw., vermutet wurden. In den letzten Jahren ist die Suche nach diesen höheren Abbauprodukten der Cellulose in ein erfolgreicherer Stadium getreten, indem es gelungen ist, die gesuchten Substanzen sicherer und in wesentlich einheitlicherem Zustand herauszuarbeiten, als es früher möglich war³⁾. Leider sind aber die Substanzen bisher nur in so geringer Ausbeute gewonnen worden und nur auf so umständlichem Wege zugänglich, daß ihre exakte Untersuchung noch nicht in dem ihrer zugesprochenen Bedeutung und ihren bemerkenswerten Eigenschaften gegen Lösungsmittel⁴⁾ entsprechenden Umfang durchgeführt werden konnte.

Auch wir hatten im Rahmen der Untersuchungen über die Acetolyse der Cellulose nach derartigen Reaktionsprodukten gesucht und waren dabei auf jene leicht krystallisierbaren (als Kohlenhydrat wasser-unlöslich) Präparate gestoßen⁵⁾, die in weitgehend gereinigtem Zustand (Grenzextrin mit Ausnahme ihres Verhaltens gegenüber Lösungsmitteln in ihren Eigenschaften so vorzüglich mit denen der faserigen Cellulose bzw. ihrer Derivate übereinstimmen, daß kaum an einer Identität dieser Präparate mit der krystallinen Inhaltssubstanz der Faser gezweifelt werden kann⁶⁾. Daneben war F. Klages⁷⁾ in unserem Laboratorium etwa zur gleichen Zeit wie L. Zechmeister und G. Tóth⁸⁾ zu wasser-löslichen Kohlenhydrat-Präparaten gelangt, die glatt durch Transparit-Membrane diffundierten und die, wie wir zum ersten Male feststellen konnten, ein mit dem Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose übereinstimmendes Röntgen-Diagramm zeigten, die aber im Gegensatz zur Hydrat-cellulose noch erhebliche Reduktionswerte aufwiesen.

Durch Methylierung und Destillation im Hochvakuum nach dem Vorschlag von K. Freudenberg⁹⁾ gelang es F. Klages, die bereits von Freudenberg und Mitarbeitern beschriebene Hendekamethylcellotriose zu isolieren und damit die Anwesenheit der Cellotriose in den wasser-löslichen Kohlenhydrat-Präparaten nachzuweisen¹⁰⁾.

¹⁾ 54. Mittel. über Cellulose; 53. Mittel.: K. Hess u. M. Ulmann, B. **67**, 2131 [1934]; gleichzeitig VI. Mittel. über die Acetolyse der Cellulose, V. Mittel.: F. Klages, A. **497**, 234 [1932].

²⁾ vergl. die zusammenfassende Darstellung bei K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 466f.; R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. **62**, 722 [1929].

³⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931].

⁴⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932]; M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933].

⁵⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. **501**, 49 [1933].

⁶⁾ K. Hess in *Ergebn. d. techn. Röntgen-Kunde* IV, 52 [1934]; K. Hess, *Naturwiss.* **22**, 472 [1934].

⁷⁾ F. Klages, B. **64**, 1193 [1931].

⁸⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, *l. c.*

⁹⁾ K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 41 [1932]; vergl. auch W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, *Journ. chem. Soc. London* **1931**, 824.

¹⁰⁾ A. **497**, 235 [1932].

In einer vorangehenden Mitteilung wurde kurz über die Isolierung von Präparaten aus diesen wasser-löslichen Produkten berichtet¹¹⁾, die die von Zechmeister und Tóth für Cellotriose angegebenen Eigenschaften besitzen, aber die Eigentümlichkeit zeigen, durch weitere Fraktionierungs-Operationen in Präparate mit dem Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose überzugehen. Die fortgesetzte Reinigung der Präparate bei Verwendung genügend großer Materialmengen hat uns nunmehr zu Präparaten geführt, die diese Eigentümlichkeit¹²⁾ nicht mehr zeigen, sondern die bei genauer Einhaltung der optimalen Krystallisations-Bedingungen nur das früher beschriebene¹¹⁾, von dem der Hydrat-cellulose gut zu unterscheidende Röntgen-Diagramm, das wir der Cellotriose zuordneten, zeigen.

Wenn sich auch die Fraktionierung der durch Acetolyse erhaltenen wasser-löslichen Roh-präparate infolge außerordentlich hartnäckig anhaftender Anteile von Cellobiose, besonders aber von Hydrat-cellulose, die bei gewissen Mengen-Verhältnissen durch die Vergesellschaftung mit den niederen Zuckern wasser-löslich ist, nicht einfach gestaltet, so glauben wir doch, daß dieser Weg gegenüber den bisher angegebenen der einfachere ist, zumal die Fraktionierungs-Schwierigkeiten bei dem von Zechmeister und Tóth angegebenen Verfahren nicht geringer gewesen zu sein scheinen¹³⁾. Jedenfalls gelingt es jetzt ohne allzugroße Material- und Zeit-Verluste, durch Acetolyse in den Besitz von solchen Mengen der Triose zu kommen, daß eine vollständige Rein-fraktionierung möglich ist, und daß ihre Derivate in die einheitlichen α - und β -Formen getrennt werden können.

Bisher sind für die Darstellung von Cellotriose folgende Wege angegeben worden: 1) R. Willstätter und L. Zechmeister¹⁴⁾ lösen Verbandwatte in bei 0° gesättigter wäßriger Salzsäure und unterbrechen die Hydrolyse (20°) nach etwa 3 Stdn. durch teilweises Absaugen der Säure, Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Silbercarbonat. Durch systematische fraktionierte Fällung der wasser-löslichen Hydrolysenprodukte mit Äthanol werden aus 2 × 400 g Baumwolle etwa 4 g Cellotriose erhalten¹⁵⁾. Das Verfahren ist durch die Operationen zur Entfernung der Salzsäure umständlich; bei einem Ansatz von 400 g sind 5 kg Silber und ein Filtrat von 30 l zu bewältigen. — 2) K. Freudenberg, K. Friedrich und I. Bumann¹⁶⁾ unterwerfen Verbandwatte in üblicher Weise der partiellen Acetolyse bei 30° (100 Stdn.) und nach Abtrennung eines Teiles der entstandenen Cellobiose das Dextrinacetat-Gemisch einer oft wiederholten Methylierung mit Dimethylsulfat-Natronlauge (50—55°) bei Gegenwart von Aceton bzw. mit Dimethylsulfat-Natriummethylat-Methanol. Nach Abtrennung minder-methylierter Anteile wird ein im Hochvakuum teilweise destillierbarer Sirup erhalten; aus dem bei 210—265° übergelenden Anteil wird nach anschließender Nach-methylierung durch Einwirkung von metallischem Natrium und nachfolgend Jodmethyl 1—2 g reine Hendekamethyl-cellotriose (aus 300 g Verbandwatte) herausgearbeitet.

Unser Weg unterscheidet sich von dem dieser Autoren dadurch, daß nach kurzzeitiger Acetolyse unter verhältnismäßig milden Bedingungen¹⁷⁾ in üblicher Weise praktisch glucose-freie und cellobiose-arme Acetolysen-

11) K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, B. **65**, 1454 [1932], **66**, 276 [1933].

12) vergl. dazu die auf S. 1605 folgende Abhandlung.

13) vergl. Anm. 19, S. 1596. 14) R. Willstätter u. L. Zechmeister, l. c.

15) L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 860f. [1931].

16) K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 55 [1932]; vergl. a. K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **63**, 1965 [1930].

17) Etwa die 4-fache Menge Schwefelsäure der bei der Herstellung des Hexacetyl-biosans von Hess u. Friese, A. **450**, 50 [1926], verwendeten.

Produkte ausgefällt, nach Zemplén verseift und durch Wasser in einen wasser-löslichen und einen wasser-unlöslichen Anteil getrennt werden. Der wasser-unlösliche Anteil besteht im wesentlichen aus Hydrat-cellulose und dient uns als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Grenz-dextrin¹⁸⁾.

Der wasser-lösliche Anteil enthält praktisch vollständig die entstandene Cellotriose, die wir ähnlich wie Willstätter und Zechmeister durch Fraktionierung mit Äthanol isolieren. Die von uns erzielte Mindest-ausbeute beträgt 16% d. Th., wobei die durch zahlreiche Analysen entstandenen Material-Verluste hinzugerechnet und der unlösliche Kohlenhydrat-Anteil, der im wesentlichen aus Hydrat-cellulose besteht (etwa $\frac{1}{4}$ der verwendeten Cellulose) als hydrolytisch nicht angegriffenes Ausgangsmaterial in Abzug gebracht wird.

Bei der Fraktionierung ist zwischen zwei Stadien zu unterscheiden: Im ersten Stadium werden Präparate erhalten, die bereits in Drehwert und Jodzahl innerhalb der Fehlergrenzen für diese Bestimmungsmethoden mit den für Cellotriose ermittelten Werten übereinstimmen. Bei fortgesetzter Fraktionierung (zweites Stadium), bei der sich die Eigenschaften der Hauptfraktion praktisch nicht mehr ändern, verbleiben aber nicht unwesentliche Anteile in der Mutterlauge, die sich in Drehwert und Jodzahl um Beträge unterscheiden, die außerhalb der Fehlergrenzen für diese Bestimmungen fallen, und die zeigen, daß diese Präparate noch nicht einheitlich sind¹⁹⁾. Das zweite Stadium der Fraktionierung besteht in einer solange fortgesetzten Wiederholung der Operationen, bis die geringen, in der Mutterlauge verbleibenden Anteile in allen Eigenschaften mit denen der Hauptfraktion übereinstimmen.

Das einheitliche Kohlenhydrat wurde acetyliert und das erhaltene Acetat in die einheitliche α - und β -Form getrennt. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali wurde das Acetat in den vollständig methylierten Äther der Cellotriose verwandelt. Das Methylierungsprodukt erwies sich mit der von Freudenberg und Mitarbeitern gewonnenen Hendekamethyl-triose identisch, so daß bewiesen ist, daß diesem Methyl-äther die Cellotriose von Zechmeister und Tóth zugrunde liegt.

Beschreibung der Versuche.

I) Darstellung von Cellotriose aus Linters durch Acetolyse.

Acetolysen-Ansatz und Aufarbeitung der Roh-acetate: 180 g luft-trockne Linters (bezogen von der Firma P. Temming-Glückstadt),

¹⁸⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 91 [1931].

¹⁹⁾ Es kann heute kein Zweifel mehr bestehen, daß das von L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 858 [1931], an H. Mark u. G. v. Susich für Röntgen-Bestimmungen übergebene Präparat von Cellotriose noch ein derartig verunreinigtes Präparat war, da es, wie aus der unlängst erschienenen Monographie von J. R. Katz (Die Röntgen-Spektrographie bei hochmolekularen Substanzen [1934], S. 105) hervorgeht, übereinstimmend mit unseren früheren Präparaten (B. **65**, 1455 [1932]) die Interferenzlinien der Hydrat-cellulose zeigte. Ein uns später von Hrn. L. Zechmeister zur Verfügung gestelltes Präparat zeigte das von uns beschriebene Röntgen-Diagramm der Cellotriose (Dziengel, Trogus, Hess, B. **65**, 1455 [1932], Anm. 5). Dieses wechselnde Verhalten derartiger Präparate entspricht durchaus unserer Erfahrung an dem durch Acetolyse erhaltenen, noch nicht völlig von Hydrat-cellulose befreiten Cellotriose-Präparaten (vergl. nachfolgende Mitteilung S. 1610).

enthaltend etwa 6% Wasser, werden in üblicher Weise in ein Acetolysen-Gemisch aus 675 ccm Eisessig, 675 ccm Essigsäure-anhydrid und 72 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) eingetragen. Reaktions-Temperatur nicht über 40° . Im Verlauf von 2—3 Stdn. sind die Fasern fast völlig gelöst. Nach 48-stdg. Stehen bei 30° wird die hellgelbe Lösung von einem geringen Rückstand (1% der verwendeten Linters) durch Glas-Nutsche abfiltriert, unter starkem Rühren in 6 l Wasser gegossen und mit Soda gegen Kongo neutralisiert. Nach 24-stdg. Stehen wird die krümelige Fällung abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und an der Luft, später im Trockenschrank bei 70° , getrocknet; Ausbeute 259.9 g.

Aus dem wäßrigen, etwa 50% Essigsäure enthaltenden Filtrat lassen sich mit Chloroform etwa 23.5 g Substanz vom Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +46.7^{\circ}$ (Chloroform) extrahieren. Wasser-Fällung und Chloroform-Extrakt entsprechen einer Ausbeute von 95% d. Th. Die Wasser-Fällung²⁰⁾ ist praktisch glucosefrei; es erübrigt sich also bei dieser Arbeitsweise, die gemäß der älteren Vorschrift²¹⁾ notwendige Behandlung mit Hefe. Der Chloroform-Extrakt besteht im wesentlichen aus α -Cellobiose-acetat, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol rein ist (Schmp. 222°). In der Mutterlauge verbleibt im wesentlichen Glucose-pentacetat.

Verseifung: Die Verseifung wurde wie früher nach Zemplén²²⁾ durchgeführt. Entsprechend den damaligen Erfahrungen enthält das Verseifungsprodukt bei der gewählten Acetolysen-Dauer von 48 Stdn. noch größere Mengen des wasser-unlöslichen Kohlenhydrates (Grenzextrin 2, identisch mit Hydrat-cellulose²³⁾), das nach Verdampfen des Chloroforms und Aufnehmen in Wasser durch Zentrifugieren abgetrennt wird; Ausbeute an unlöslichem Kohlenhydrat 65.0 g. Die Aufarbeitung der wäßrigen Lösung, sowie die Abtrennung der Salze erfolgt wie früher angegeben²⁴⁾; Ausbeute an wasser-löslichem Kohlenhydrat 78.7 g.

Fraktionierung.

Darstellung der Rohpräparate der Cellotriose: Zur Fraktionierung werden die heißen wäßrigen Lösungen des wasser-löslichen Kohlenhydrates bis zur Trübung mit Äthanol versetzt und der beim langsamen Abkühlen abgeschiedene Anteil abgetrennt. Die Untersuchung hat ergeben, daß das wasser-lösliche Verseifungsprodukt im wesentlichen aus 3 Komponenten besteht: 1) Cellobiose (Jodzahl 58.5), 2) Cellotriose (Jodzahl 39.7), 3) Präparate mit niederen Jodzahlen (unterhalb 30 bis etwa 17), die,

²⁰⁾ Die Zusammensetzung der Wasser-Fällung entspricht etwa der Gesamtzusammensetzung der in Tabelle 5 in der Annalen-Arbeit von F. Klages, A. 497, S. 245 [1932], als „umkrystallisierte Kohlenhydrate“, „Mutterlauge II“ und „gärbeständiger Rückstand“ bezeichneten Fraktionen.

²¹⁾ F. Klages, B. 64, 1197 [1931], A. 497, 237 [1932]; nach dieser Vorschrift werden die gesamten Acetolysen-Produkte — gegebenenfalls wird das aus dem Acetolysen-Ansatz auskrystallisierte Cellobiose-acetat vorher durch Filtrieren abgetrennt — nach Neutralisieren mit Natriumacetat und weitgehendem Einengen der Fällflüssigkeit im Vakuum in Chloroform gesammelt. Es ist dann notwendig, nach der Verseifung Glucose durch Gärung zu entfernen. Bei sehr großen Ansätzen bietet die ältere Vorschrift gewisse Vorteile.

²²⁾ G. Zemplén, B. 59, 1258 [1926].

²³⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 52 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. 501, 49 [1933].

²⁴⁾ F. Klages, A. 497, 237 [1932].

entsprechend unserem früheren Befund, das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigen. Da diese 3 Komponenten sich in ihrer Löslichkeit erheblich gegenseitig beeinflussen, muß im Verlaufe der systematischen Fraktionierung das Verhältnis Wasser:Alkohol, sowie die Substanz-Konzentration, entsprechend dem Mengen-Verhältnis der Komponenten, von Fraktion zu Fraktion variiert werden. Da die Präparate mit abnehmender Jodzahl im allgemeinen schwerer löslich werden, ist bei abnehmender Jodzahl das Verhältnis Wasser:Alkohol zugunsten von Wasser zu verschieben.

So wurde z. B. die obige Menge an wasser-löslichem Kohlenhydrat in 900 ccm Wasser aufgenommen und mit 300 ccm Alkohol in der Hitze versetzt. Die Fällung vermehrte sich nach etwa 1-tägigem Stehen bei 18–20° nicht mehr merklich und wurde abgesaugt (entspricht Frakt. 1 in Tabelle 1). Zur Abscheidung der 2. Fraktion wurden zur Mutterlauge 600 ccm Alkohol in der Hitze gegeben. Die 3. Fraktion wurde durch Einengen der Mutterlauge der 2. Fraktion auf 400 ccm (Vakuum) und Fällen mit 600 ccm Alkohol in der Hitze erhalten. Einengen der Mutterlauge von Fraktion 3 auf 400 ccm und Fällung wie üblich mit 400 ccm heißem Alkohol ergab Frakt. 4. Einengen der Mutterlauge auf 200 ccm, Fällen mit 400 ccm Alkohol ergab Frakt. 5. Mutterlauge auf 300 ccm eingeengt mit 300 ccm heißem Alkohol gefällt, führte zu Frakt. 6 und deren Mutterlauge, auf 200 ccm eingeengt und mit 300 ccm heißem Alkohol versetzt, zu Frakt. 7. Der Rückstand der letzten Mutterlauge betrug weniger als 1 g Substanz. In Tabelle 1 sind Menge und Eigenschaften dieser Fraktionen zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Nr. der Frakt. | Menge in g | $[\alpha]_D^{20}$ | Jodzahl | Form |
|----------------|------------|--------------------------------|---------|---------------------------------|
| 1 | 9.0 | +17.4° | 24.5 | schwach doppelbrechendes Pulver |
| 2 | 7.0 | +11.7° | 25.6 | Sphärite |
| 3 | 21.3 | +14.1° | 30.4 | Sphärite |
| 4 | 14.0 | +18.3° | 41.2 | Sirup |
| 5 | 14.7 | +24.0° → +20.5° ²⁵⁾ | 44.3 | Sirup |
| 6 | 5.1 | +21.7° → +18.1° | 47.3 | Sirup |
| 7 | 7.9 | +19.4° → +28.2° | 52.5 | Nadeln |

Die Fraktionen fallen teils pulverig oder pulverig-krystallin, teils sirupös an. Mit zunehmender Aufteilung werden die Präparate ausschließlich pulverig-krystallin. Die weitere Fraktionierung erfolgt in ähnlicher Weise, wobei zunächst jede Fraktion für sich in etwa 3 Unterfraktionen zerlegt wird und nachfolgend Fraktionen mit ähnlichen Jodzahlen zusammengefaßt werden.

Mit fortschreitender Aufteilung gruppieren sich die zunächst scheinbar kontinuierlich gleitenden Jodzahlen der Fraktionen um die oben angegebenen Werte der 3 Komponenten. In ähnlicher Weise verschieben sich die Löslichkeits-Verhältnisse. Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten treten im Laufe der Fraktionierung gemäß ihrem wechselnden Mischungsverhältnis erhebliche Unregelmäßigkeiten in der Beziehung von Jodzahl und Löslichkeit auf. Während zu Beginn der Aufteilung abnehmende Jodzahlen abnehmenden Löslichkeiten entsprechen, werden später, z. B. Frak-

²⁵⁾ Mutarotation nach unten.

tionen mit niederer Jodzahl (etwa 30) erhalten, die erheblich löslicher sind als die Komponenten mit den hohen Jodzahlen (Cellobiose und Cellotriose). Gegenüber dieser an sich nicht überraschenden Erscheinung ist die Bewertung einer Zwischenfraktion nach Jodzahl und Löslichkeit gegebenenfalls unsicher. Entscheidend für die Einordnung derartiger Zwischenfraktionen in den Fraktionierungsplan ist dann ihr Verhalten bei der weiteren Fraktionierung.

Bei dieser Arbeitsweise erhielten wir nach einer Aufteilung in insgesamt 100 Fraktionen 21.0 g eines Materials, das die für Cellotriose angegebenen Eigenschaften²⁶⁾ zeigt:

| | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Schmp. | 170—205° ²⁷⁾ | Cellotriose: 175—202° |
| $[\alpha]_D^{20}$ | 33.4→23.5° ²⁸⁾ | 31.8—23.2° ²⁸⁾ |
| Jodzahl | 39.6 | 39.5 |
| ber. für Triose. | 39.7 | |
| Form | Nadeln | Nadeln |

Diese Eigenschaften ändern sich praktisch nicht, wenn man das Präparat unter den für Cellotriose angegebenen Bedingungen mehrmals umkristallisiert (8 g Sbst, 40 ccm Wasser, 600 ccm Alkohol). In Tabelle 2 sind die beim 3-maligen Umkristallisieren beobachteten Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 2: Fortgesetzte Umkristallisierung von Rohpräparaten der Cellotriose.

| Nr. der KrySTALLISATION | Substanz in g | $[\alpha]_D^{20}$ | Jod- zahl |
|----------------------------|------------------|-------------------|--------------|
| [Ausgangs- material | 8.0 | +33.4° — +23.5° | 39.6] |
| 1 | 6.8 | +35.0° — +23.5° | 40.0 |
| 2 | 5.9 | +30.7° — +23.3° | 40.0 |
| 3 | 5.4 | +32.0° — +23.2° | 39.7 |

Die beim Umkristallisieren in der Mutterlauge verbliebenen Anteile werden jeweils in 2 Fraktionen zerlegt: Einengen der Mutterlauge auf $\frac{1}{2}$ Vol., gegebenenfalls mit Äthanol bis zur Trübung versetzen, die entstehende Fällung nach mehreren Stunden absaugen (in Tabelle 3 als „Fällung“ bezeichnet), Filtrat zur Trockne eindunsten (in Tabelle 3 als „Rückstand“ bezeichnet). Die Eigenschaften dieser Fraktionen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß trotz der innerhalb der Fehlerquellen beobachteten Konstanz von Jodzahl und Drehwert der beim wiederholten Umkristallisieren erhaltenen Hauptfraktion das Cellotriose-Präparat noch nicht einheitlich ist.

²⁶⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, B. 64, 854 [1931].

²⁷⁾ Die Substanz schmilzt unscharf. Bei 170° beginnt sie zu sintern, bei 175° wird sie weich, und erst bei 200° beginnt sie zu fließen; Meniskus bei 205°, starke Blasenbildung. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigte ein uns 1932 von Hrn. L. Zechmeister ausgeliehenes Präparat. Dieses begann bei 175° zu sintern, schäumte bei 195° auf, und gab bei 202° eine klare Schmelze. Den von Zechmeister u. Tóth angegebenen Schmp. 238° (l. c., S. 869) haben wir auch bei den feinfraktionierten Präparaten (vergl. S. 1601) nicht beobachtet. Der Schmp. 238° kann sich vermutlich nur auf ein Triose-Präparat bezogen haben, das noch durch höherschmelzende Anteile verunreinigt war.

²⁸⁾ Mutarotation nach unten.

Tabelle 3:

Eigenschaften der Mutterlaugen-Anteile, entsprechend Tabelle 2.

| Mutterlauge von Krystallisat. Nr. | Substanz in g | $[\alpha]_D^{20}$ | Jod- zahl |
|--------------------------------------|------------------|-------------------|--------------|
| 1. Fällung | 0.8 | +31.5° — +25.9° | 38.3 |
| Rückstand | 0.4 | +31.8° — +23.4° | 44.0 |
| 2. Fällung | 0.47 | +34.2° — +24.4° | 39.7 |
| Rückstand | 0.25 | +34.5° — +25.4° | 44.7 |
| 3. Fällung | 0.26 | +34.0° — +23.1° | 44.2 |
| Rückstand | 0.15 | +32.1° — +28.9° | 45.2 |

Fein-fraktionierung: Für die weitere Fraktionierung der beschriebenen Roh-präparate empfiehlt es sich zur Abtrennung der Anteile mit kleinerer Jodzahl das Verhältnis von Wasser:Alkohol:Substanz so abzuändern, daß sich nach der Auflösung zunächst Vorfällungen geringer Mengen abscheiden und die Hauptmenge in Lösung bleibt. Durch teilweises Eindampfen (um etwa $\frac{1}{10}$ Vol.) der Mutterlauge und Zugabe von $\frac{1}{10}$ Vol. Äthanol wird unter Umständen noch eine zweite Vorfällung erhalten, die aus Anteilen geringerer Jodzahl besteht. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Eigenschaften der Vorfällungen mit denen des Hauptproduktes übereinstimmen.

Beispiel: 2.7 g des Roh-präparates werden in 20 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit 1500 ccm Alkohol versetzt. Die Vorfällung setzt sich innerhalb 24 Stdn. ab. Nach dem Eindunsten der Mutterlauge auf 1300 ccm und Zugabe von 150 ccm Alkohol ergibt sich im Verlauf von 24 Stdn. die zweite Vorfällung.

Die in den Präparaten noch vorhandenen Anteile mit höherer Jodzahl werden durch so lange fortgesetztes Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser-Gemischen des oben angegebenen Verhältnisses entfernt, bis die in der Mutterlauge bleibenden Anteile in ihren Eigenschaften mit denen der Hauptfraktion praktisch übereinstimmen. In Tabelle 4 ist ein Beispiel für die Durchführung dieser Fraktionierung wiedergegeben.

Tabelle 4: Fraktionierung zur Entfernung von Anteilen mit höherer Jodzahl.

| Fraktion | Substanz in g | $[\alpha]_D^{20}$ | Jod- zahl | Konzentrat. d. Mut- terlauge nach Ab- trennung d. Haupt- fraktion in % |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|--------------|---|
| [Ausgangsmaterial | 3.50 | +30.7° → +23.3° | 40.0] | — |
| Hauptfraktion .. | 3.20 | +32.0° → +23.1° | 39.8 | |
| Mutt.-Anteil ²⁰⁾ . . . | 0.250 | +33.9° → +26.1° | 44.7 | 0.0893 |
| Hauptfraktion .. | 2.90 | | | |
| Mutt.-Anteil | 0.185 | +30.0° → +27.0° | 43.1 | 0.0746 |
| Hauptfraktion .. | 2.70 | | | |
| Mutt.-Anteil | 0.179 | +34.4° → +23.8° | 41.0 | 0.0772 |
| Hauptfraktion .. | 2.52 | | | |
| Mutt.-Anteil | 0.157 | +32.9° → +23.5° | 40.5 | 0.0727 |
| Hauptfraktion .. | 2.35 | +37.0° → +24.3° | 39.1 | |
| Mutt.-Anteile . . . | 0.148 | +31.8° → +22.0° | 40.1 | 0.0740 |

²⁰⁾ Mutt.-Anteil = Mutterlaugen-Anteil.

Die reine Cellotriose schmilzt unscharf bei etwa 203° (Sintern bei etwa 200°, Zusammenfließen bei etwa 203°, Aufschäumen bei etwa 214° zu klarer, kaum verfärbter Flüssigkeit).

Vor der Analyse wurde die Substanz bis zur Konstanz im Vakuum bei der Temperatur siedenden Wassers getrocknet.

0.1555 g Subst.: 0.2420 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1248 g Subst.: 0.1932 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1630 g Subst. (mit CuO gemischt): 0.2525 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₁₆ + 1/4 H₂O (508.76). Ber. C 42.45, H 6.44.
Gef. „, 42.45, 42.22, 42.25, „, 6.69, 6.61, 6.67.

Die Analysen-Zahlen für die wasser-freie Form weichen derartig von den gefundenen Werten ab, daß sicher zu entscheiden ist, daß in der reinen Triose nicht die wasser-freie Form vorliegt. Außerdem für 1/2 Mol H₂O ber. C 42.08, H 6.48, für 1 Mol H₂O C 41.36, H 6.56.

Jodzahl 39.7; gef. 39.7. $[\alpha]_D^{20} = +32.0 \rightarrow +23.2^{\circ}$ (Wasser).

Die reine Substanz krystallisiert auch gut aus Wasser. Aus einer Auflösung von 1.00 g Substanz in 1.33 g heißem Wasser beginnt nach kurzem Stehen bei 20° die Krystallisation; nach 18 Stdn. 0.57 g einer Abscheidung, bestehend aus leidlich gut ausgebildeten Nadeln. Beim Umlösen aus Wasser-Alkohol wurde die Abscheidung derber Nadeln beobachtet. Die Krystallisation erfolgte dabei durch allmähliche Steigerung der Alkohol-Konzentration. 2.50 g Substanz, in 12.5 g Wasser auf 80° erwärmt und bei dieser Temperatur nacheinander folgende Mengen Alkohol zugegeben: 25 ccm, nach 30' 10 ccm, nach weiteren 2 Stdn. 10 ccm, nach 1 Stde. 30 ccm, nach 1 Stde. 50 ccm, nach 1 Stde. 62.5 ccm, nach 2 Stdn. auf 20° abgekühlt und nach 16 Stdn. Absaugen der entstandenen Krystallmasse (Ausbeute 2.35 g), die zum großen Teil aus den in Fig. 1 wiedergegebenen derben Nadeln besteht. Das Präparat ist so grobkörnig, daß in den Debye-Scherrer-Aufnahmen der nicht pulverisierten Präparate schon Teilchengrößen-Effekte zu beobachten sind.

Die Löslichkeit der Triose in Wasser von 20° beträgt etwa 25%, bestimmt durch die Aufnahme in der Wärme und Auskrystallisieren lassen während etwa 24 Stdn. bei 20°. Die Löslichkeit in 89.5-proz. Äthanol beträgt etwa 0.03—0.07% bei 20°, bestimmt durch Aufnahme des Präparates in Wasser, Zugabe von Äthanol in der Siedehitze und Auskrystallisieren lassen während 24 Stdn.

Ausbeute: Die Fraktionierung wurde entsprechend den vorangehenden Ausführungen bis zu den auf S. 1597 angegebenen Präparate-Typen durchgeführt: Reine Triose, Präparate mit Jodzahlen unterhalb 30 und Präparate mit Jodzahlen oberhalb 50. Die Präparate mit Jodzahlen oberhalb 50 bestehen nach unseren Erfahrungen im wesentlichen nur aus Cellobiose und -triose, deren Trennung bisher aus Zeitmangel unterblieben ist. Für die Ausbeute-Berechnung haben wir diese Anteile an Triose unberücksichtigt gelassen. Für die Präparate mit Jodzahlen unterhalb 30 können wir die Gegenwart von Triose nicht sicher ausschließen. Wenn Triose darin enthalten ist, so kann es sich nur um sehr geringe Mengen handeln.

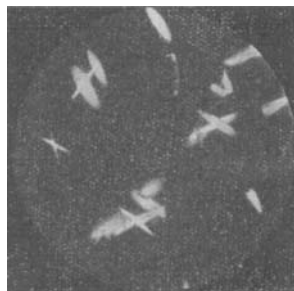


Fig. 1: Reine Cellotriose aus Äthanol-Wasser 1:138.

Nach der Grob- und Fein-fraktionierung lagen als Substanz vor 11.5 g reine Triose, 10.24 g von Präparaten mit Jodzahlen 50 (mittlerer Wert 53.2), 32.65 g von Präparaten mit Jodzahl 30 (mittlerer Wert 26.4).

Durch Umkrystallisieren, Drehwerts-Bestimmung und Jodzahl-Bestimmung (es wurden im Laufe der gesamten Fraktionierung über 200 Jodzahlen bestimmt, wobei für jede Bestimmung 0.04—0.08 g Sbst. verbraucht wurden) trat ein Verlust von insgesamt 24.31 g ein. Zur Schätzung der in dieser Menge enthaltenen Menge an Triose wurde das obige Ausbeute-Verhältnis (11.5 : 10.24 : 32.65) zugrunde gelegt, wodurch sich ein Verlust von 5.1 g Triose errechnet. Die Gesamt-ausbeute für Cellotriose ergibt sich dann für die obigen Reaktions-Bedingungen zu 16.6 g oder 9.91% d. Th., bezogen auf reine, trockne Cellulose (180 g — (10.8 g H₂O + 1.8 g Schmutz) = 167.4 g). Berücksichtigt man, daß das unlösliche Kohlenhydrat zum größten Teil unveränderte Cellulose (Hydrat-cellulose) ist, so ergibt sich, für die Ausbeute an Cellotriose für den bei dem vorliegenden Acetolysen-Ansatz in Reaktion getretenen Cellulose-Anteil (167.4 g — 65.0 g = 102.4 g) eine Ausbeute von 16.2% d. Th. an Cellotriose.

II) Acetylierung (Reindarstellung von α -Hendekaacetyl-cellotriase und β -Hendekaacetyl-cellotriase).

α -Hendekaacetyl-cellotriase: Eine Auflösung von 2.0 g Cellotriase (Reinpräparat) in 20 ccm Pyridin wird mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt (Temperatur-Steigerung auf 40°). Nach 24-stdg. Stehen bei 15—20° wird in 500 ccm Eiswasser gegossen, das krümelige Reaktionsprodukt abgesaugt und gründlich bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen; Ausbeute 3.59 g. $[\alpha]_D^{20} = +2.2^{\circ}$ (Chloroform). Zur Reindarstellung der α -Form wird das Präparat aus Äthanol umkrystallisiert, wobei sich die α -Form in den unlöslichen Anteilen anreichert. Nach etwa 14-maligem Umlösen werden 0.45 g erhalten, die bei weiterem 3-maligem Umkrystallisieren ihre Eigenschaften nicht mehr änderten. Das Präparat ist gut krystallisiert. Schmp. 215—216° (korr. 219—220°).

$[\alpha]_D^{20} = +22.4^{\circ}$ (Chloroform, c = 1.910).

$[\alpha]_D^{25} = -6.5^{\circ}$ (Benzol, c = 0.464).

$[\alpha]_D^{24} = +39.9^{\circ}$ (Aceton, c = 0.852).

0.1240 g Sbst.: 0.2260 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — Acetyl-Bestimmung: 21.47 mg Sbst. verbraucht. 4.901 ccm n/30-NaOH.

C₄₀H₅₄O₂₇ (966.4). Ber. C 49.67, H 5.63, CH₃.COOH 68.27.

Gef. „ 49.71, „ 5.78, „ 68.45.

β -Hendekaacetyl-cellotriase: Da sich aus den Mutterlaugen der α -Form die reine β -Form durch weiteres Umkrystallisieren nur mit großem Materialverlust abtrennen ließ, wurde zur Gewinnung der β -Form das Kaliumacetat-Verfahren benutzt. Zu einer Lösung von 15 g Kaliumacetat mit 10 ccm Eisessig und 90 ccm Essigsäure-anhydrid werden bei 120° 5.2 g reine Triose in kleinen Mengen nacheinander eingetragen und die Temperatur 10 Min. eingehalten. Nach dem Abkühlen wird in 1.5 l Eiswasser gegossen und die Substanz nach etwa 4 Stdn. 5-mal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert. Nach dem Waschen der Chloroform-Lösung mit 5-proz. Sodalösung und mit destilliertem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium hinterläßt die Lösung beim Eindunsten etwa 9.5 g trockne, asche-freie Substanz,

die gut durchkristallisiert ist; $[\alpha]_D^{20} = -12.0^\circ$ (Chloroform). Zur Reindarstellung der β -Form wird das Präparat aus Äthanol umgelöst, wobei sich diese Form in den unlöslicheren Anteilen anreichert. Nach etwa 13-maligem Umkristallisieren werden 2.10 g erhalten, die bei weiterem 3-maligem Umlösen ihre Eigenschaften nicht mehr ändern. Das Präparat kristallisiert ebenso wie die α -Form sehr gut und erscheint aus Alkohol in zentimeterlangen, feinen Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind, an denen sich bequem Röntgen-faser-Aufnahmen durchführen ließen. Schmp. 205—206° (korr. 209—210°).

$[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$ (Essigsäure); $[\alpha]_D^{20} = -6.6^\circ$ (Aceton, $c = 2.050$);
 $[\alpha]_D^{20} = -13.7^\circ$ (Methanol, $c = 0.747$); $[\alpha]_D^{20} = -17.5^\circ$ (Tetrachlor-äthan, $c = 1.204$);
 $[\alpha]_D^{20} = -18.2^\circ$ (Chloroform, $c = 1.454$); $[\alpha]_D^{20} = -30.1^\circ$ (Pyridin, $c = 1.096$);
 $[\alpha]_D^{20} = -43.2^\circ$ (Benzol, $c = 0.821$).

0.1330 g Sbst.: 0.2439 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 24.411 mg Sbst. verbraucht. 5.532 ccm $n_{D,20}$ -NaOH.

C₄₀H₅₄O₂₇ (966.43). Ber. C 49.67, H 5.63, CH₃.COOH 67.99.
 Gef. „ 50.01, „ 5.90, „ 68.27.

III) Methylierung (β -Hendekamethyl-cellotriose).

7.0 g Hendekaacetyl-cellotriose (im wesentlichen β -Form enthaltend, $[\alpha]_D^{20} = -14.0^\circ$ [Chloroform]) werden in 150 ccm Aceton gelöst und unter starkem Rühren bei 20° 3-mal mit je 48 ccm 30-gew.-proz. Natronlauge und 18 ccm Dimethylsulfat (beide Reagenzien gleichzeitig zugetropft) in Abständen von 10 Min. versetzt. Die Reaktions-Lösung reduziert nach dieser Behandlung Fehlingsche Lösung nicht mehr. Während der Zugabe der nächsten beiden Portionen von Alkali und Dimethylsulfat wird auf 55° erwärmt; darauf werden in Abständen von 10 Min. unter gleichen Bedingungen nochmals 5 Portionen Reagens zugegeben (Rückfluß-Kühler, damit das Reaktions-Medium nicht an Keton verarmt). Zur Zerstörung der unverbrauchten Anteile an Alkylsulfat wird zum Schluß $\frac{1}{2}$ Sde. auf 90° erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure (Kongo) wird mit Chloroform erschöpfend extrahiert, die Chloroform-Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet und zur Trockne verdampft; Ausbeute 3.1 g mit 38.0% OCH₃.

Um noch weitere Mengen Reaktionsprodukt der wäßrigen Lösung zu entziehen, wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert: 0.5 g Extrakt. Dem Salzzrückstand werden noch weitere Mengen an organischer Substanz dadurch entzogen, daß er zu möglichst konzentrierter Lösung in Wasser aufgenommen und mit Äthanol gefällt wird, wobei die organische Substanz in Lösung verbleibt. Das Filtrat der Fällung enthält noch minder-methylierte Anteile. Es wird auf 30 ccm eingengt und wie oben in Portionen mit insgesamt 100 cm Dimethylsulfat und 266 ccm 30-proz. Natronlauge methyliert. Die Aufarbeitung erfolgt wie angegeben und ergibt 0.7 g mit einem Methoxylgehalt von 40.5%. Die vereinigten Präparate (4.3 g) werden noch viermal hintereinander wie oben methyliert, wobei zur Erzielung einer höheren Methylierungs-Temperatur statt Aceton jeweils 20 ccm Benzol verwendet werden. Bei diesen Nach-methylierungen erübrigt sich eine Aufarbeitung des Salzzrückstandes, weil bei den höheren Methylierungsgraden das Methylierungsprodukt ohne weiteres durch Chloroform entzogen werden kann.

Nach einer zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Nach-methylierung ergaben sich 4.01 g Subst. mit 48.2% OCH₃, nach einer dritten Nach-methylierung 3.70 g mit 49.37% OCH₃, wobei das Präparat bereits in langen Nadeln krystallisierte. Eine vierte Nach-methylierung ergab 3.46 g (72.5% d. Th.) mit einem Methoxyl-Gehalt von 51.04%.

Die Substanz wird aus Petroläther (50—65°) fraktioniert umgelöst³⁰⁾ und ergibt zunächst insgesamt 1.86 g in hübsch krystallisierter Form, während der Rest ölig bleibt und unzweifelhaft im wesentlichen aus α -Hendekamethyl-cellotriose besteht; $[\alpha]_D^{20} = +35.0^0$ (Methanol). Die weitere systematische Krystallisation der 1.86 g aus Petroläther ergab 1.22 g reinste Substanz und etwa 0.5 g Misch-fraktionen von $[\alpha]_D^{20} = +4^0$ bis -5^0 (Methanol), deren weitere Trennung nicht lohnte. Schmp, 116.5—117°.

4.968 mg Subst.: 9.605 mg CO₂, 3.64 mg H₂O. — Methoxyl-Bestimmung. 4.000 mg Subst.: 11.66 ccm *n*₃₀-Thiosulfat (*f* = 1.0135). — 4.445 mg Subst.: 12.99 ccm *n*₃₀-Thiosulfat (*f* = 1.0135).

C₂₉H₅₄O₁₆ (658.43). Ber. C 52.85, H 8.27, OCH₃ 51.83.

Gef. „ 52.73, „ 8.20, „ 50.92, 50.81.

$[\alpha]_D^{22} = -15.42^0$ (Methanol, *c* = 4.087); $[\alpha]_D^{22} = -11.06^0$ (Chloroform, *c* = 5.157);

$[\alpha]_D^{21} = -13.97^0$ (Benzol, *c* = 5.296); $[\alpha]_D^{22} = -14.62^0$ (Wasser, *c* = 3.078).

Fehlergrenze der Drehwerts-Bestimmungen $\pm 0.2^0$.

IV) Methylierung von Oktacetyl-cellobiose (Direkte Darstellung von β -Oktamethyl-cellobiose).

Zum Vergleich wurde Cellobiose in Form ihres Acetates unter annähernd denselben Bedingungen wie Cellotriose methyliert. Eine Lösung von 20 g Acetat in 100 ccm Aceton wird mit 100 ccm 30-gew.-proz. Natronlauge und 100 ccm einer 38-volum-proz. Dimethylsulfat-Lösung in Aceton tropfenweise im Verlauf von 4 Stdn. unter Rühren versetzt und dabei die Temperatur zunächst ($\frac{1}{2}$ Stde.) auf 0° gehalten, dann allmählich gesteigert, zuletzt auf 55—60°. Das Reaktionsprodukt reduziert dann Fehlingsche Lösung nicht mehr. Bei dieser Temperatur werden nochmals die gleichen Mengen Dimethylsulfat und Alkali im Verlauf von 4 Stdn. tropfenweise zugegeben und schließlich zur Zerstörung des unverbrauchten Dimethylsulfates $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 10-proz. Schwefelsäure bis zur schwachalkalischen Reaktion (*p*_H = 4) neutralisiert, mit Wasser bis zur klaren Lösung des Natriumsulfates versetzt und das Methylierungsprodukt mit Chloroform extrahiert. Chloroform-Rückstand 10.6 g. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung läßt sich noch etwa 1 g Reaktionsprodukt extrahieren (auf die Isolierung weiterer unvollständig methylierter Anteile der wäßrigen Lösung wurde verzichtet). Methoxyl-Gehalt der 11.6 g 30.4%. Das Präparat wird dann noch etwa 10-mal mit jeweils denselben Mengen an Dimethylsulfat und Alkali methyliert, wobei statt Aceton Benzol verwendet wird; die Substanz wird in etwa 25 ccm Benzol gelöst, der Lösung 25 ccm Wasser zugesetzt und nach dem Erwärmen auf 60° die Dimethylsulfat-Benzol-Lösung und die Alkali-Lösung zutropfen gelassen. Ausbeute 10.1 g mit 51.9% OCH₃. Das Reaktionsprodukt ist dann meist bereits krystallin erstarrt und wird zur Isolierung der β -Oktamethyl-cellobiose systematisch aus Petroläther wie im Falle der Methyl-cellotriose fraktio-

³⁰⁾ Die Reindarstellung von β -Hendekamethyl-cellotriose, sowie von β -Oktamethyl-cellobiose hat Fräulein Dr. Gaede ausgeführt.

nirt⁸⁰). 2.6 g reinste Substanz vom Schmp. 86—87°. Der Rest ist ölig und enthält zweifellos die α -Form ($[\alpha]_D^{20} = +46.4^0$, Chloroform).

4.587 mg Sbst.: 8.905 mg CO₂, 3.390 mg H₂O. — 3.561 mg Sbst.: 11.14 ccm n_{30} -Thiosulfat ($f = 1.0135$). — 3.683 mg Sbst.: 11.25 ccm n_{30} -Thiosulfat. — 3.770 mg Sbst.: 11.54 ccm n_{30} -Thiosulfat.

C₂₀H₃₇O₁₁ (454.30). Ber. C 52.83, H 8.43, OCH₃ 54.62.

Gef. „ 52.96, „ 8.27, „ 54.64, 53.35, 53.47.

$[\alpha]_D^{21} = -16.16^0$ (Methanol, $c = 4.271$); $[\alpha]_D^{21} = -14.88^0$ (Chloroform, $c = 4.638$);

$[\alpha]_D^{20} = -12.73^0$ (Benzol, $c = 5.106$); $[\alpha]_D^{20} = -15.28^0$ (Wasser, $c = 3.01$).

Fehlergrenze der Drehwerts-Bestimmungen $\pm 0.2^0$.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser und der folgenden Untersuchung.

320. Carl Trogus und Kurt Hess: Röntgenographische Untersuchungen an Cellotriose und ihren Derivaten.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Juli 1935.)

Die röntgenographische Untersuchung der Cellotriose-Präparate von L. Zechmeister und G. Tóth¹⁾ führte ursprünglich zu dem interessanten Ergebnis, daß das Röntgen-Diagramm dieses Körpers mit dem der Hydrat-cellulose identisch ist²⁾. Die Nachprüfung an eigenen Präparaten zeigte indessen, daß diese Feststellung nur bedingt richtig ist. Präparate mit den für Cellotriose als charakteristisch angegebenen Eigenschaften (Drehwert, Jodzahl und Verhalten gegenüber Lösungsmitteln) zeigen zwar zuweilen die Interferenzen der Hydrat-cellulose, nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser, Äthanol-Wasser oder Pyridin-Äther erhält man aber aus derartigen Präparaten unter Abtrennung kleiner Mengen von Anteilen anderer Art eine Substanz, die ein von dem der Hydrat-cellulose völlig verschiedenes Röntgen-Diagramm zeigt³⁾, das wir der reinen Cellotriose zuordnen, und das sich als ein sicheres Mittel zur Identifizierung und zur Kontrolle der Reinfraktionierung von Cellotriose eignet. Das von uns erstmalig beschriebene Röntgen-Diagramm ist später von L. Zechmeister, H. Mark und G. Tóth⁴⁾ bestätigt worden. Dasselbe Diagramm findet sich auch bei den inzwischen erhaltenen reinsten Präparaten wieder (mit einer allerdings noch wesentlich größeren Zahl sicher vermeßbarer Interferenzen).

Wir berichten im folgenden zunächst über die röntgenographische Untersuchung der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen reinen Präparate von Cellotriose und ihren Derivaten (α - und β -Hendekaacetyl-cellotriose und β -Hendekamethyl-cellotriose), sowie zum Vergleich über β -Oktamethyl-cellobiose und 2.3.6-Trimethyl-glucose. Anschließend gehen wir auf das Ergebnis der Röntgen-Untersuchung von künstlichen

¹⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931].

²⁾ G. v. Susich, in J. R. Katz, Die Röntgen-Spektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen [Wien, 1935], S. 105, besonders Fig. 58.

³⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, B. **65**, 1454 [1932].

⁴⁾ L. Zechmeister, H. Mark u. G. Tóth, B. **66**, 257 [1933].