

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].

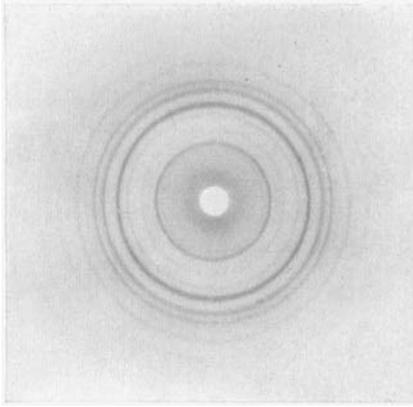


Fig. 1: Debye-Scherrer-Diagramm der reinsten Cellotriose aus Cellulose (Acetolyse).

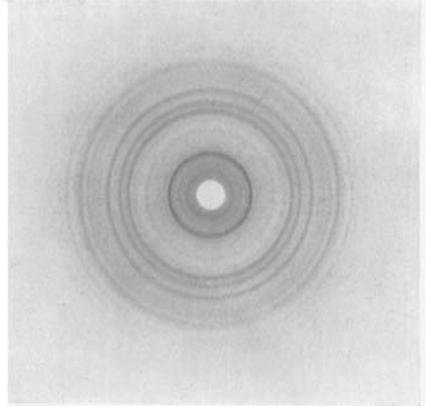


Fig. 2: Debye-Scherrer-Diagramm von α -Hendekaacetyl-cellotriose.

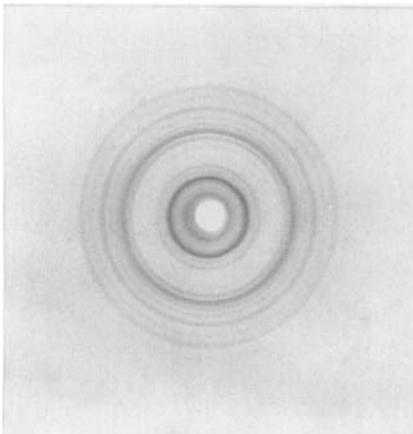


Fig. 3: Debye-Scherrer-Diagramm von β -Hendekaacetyl-cellotriose.

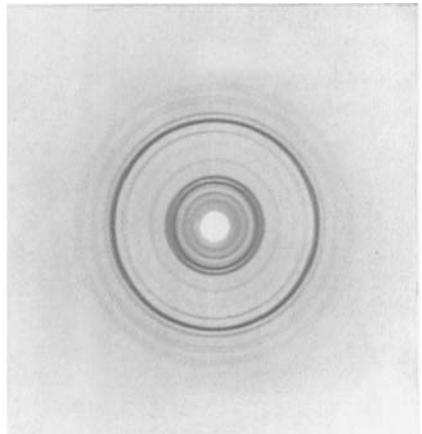


Fig. 4: Debye-Scherrer-Diagramm von β -Hendekamethyl-cellotriose.

Mischungen aus den reinen Formen dieser Zucker ein, die das früher beobachtete Auftreten von Interferenzen von Hydrat-cellulose in den Cellotriose-Präparaten verständlich macht.

Versuchs-Ergebnisse.

α -Cellotriose: Das Präparat war bereits so grob krystallin (Krystallit-Größe mindestens 0.01 mm), daß es bei der Debye-Scherrer-Aufnahme zur Vermeidung von Laue-Interferenzen gedreht werden mußte. In Fig. 1 ist das Röntgen-Diagramm und in Tabelle 1 die Lage der Interferenzen wiedergegeben. Lage der Interferenzen und Intensitäts-Verhältnisse unterscheiden sich so charakteristisch von denen der Hydrat-cellulose, daß eine Verwechslung beider Diagramme ausgeschlossen ist.

Tabelle 1: Interferenz-Lagen im Debye-Scherrer-Diagramm von α -Cellotriose.

Nr. des Interferenz-Ringes	d in Å	Geschätzte Intensität
1	8.23	s. sch.
2	7.46	m. st.
3	6.63	s. s. sch.
4	6.08	s. s. sch.
5	5.08	sch.
6	4.60	st.
7	4.46	s. s. sch.
8	4.17	s. s. sch.
9	4.05	m. st.
10	3.92	s. sch.
11	3.78	m. st.
12	3.60	s. sch.
13	3.57	s. s. sch.
14	3.34	m. st. — sch.
15	3.16	s. s. sch.
16	3.02	sch.
17	2.99	s. sch.
18	2.84	s. sch.
19	2.74	sch. — s. sch.
20	2.54	s. sch.
21	2.51	s. sch.

α -Hendekaacetyl-cellotriose: Die Größe der zur Verfügung stehenden Nadelchen reichte, ebenso wie bei der Cellotriose selbst, noch nicht zur Herstellung von Faser-Aufnahmen aus. Das Debye-Scherrer-Diagramm in Fig. 2, die Interferenz-Lagen in Tabelle 2.

β -Hendekaacetyl-cellotriose: Das Präparat lag in Form von kleinen Nadelchen vor, die zu Bündeln vereinigt waren, in denen die Nadel-Achse der einzelnen Kryställchen annähernd parallel lagen und die so lang waren, daß Faser-Aufnahmen möglich waren. In Fig. 3 ist das Debye-Scherrer-Diagramm und in Tabelle 3 sind die Interferenz-Lagen der β -Form des Cellotriose-acetates wiedergegeben.

Aus den Faser-Aufnahmen (Mikro-kamera) ergibt sich eine Identitäts-Periode in Richtung der Längsachse der Krystalle von $b = 5.67 \text{ \AA}$. Vorläufige Versuche zur Bestimmung der beiden übrigen Perioden des Gitters

Tabelle 2: Interferenz-Lagen im Debye-Scherrer-Diagramm von α -Hendekaacetyl-celotriose.

Nr. des Interferenz-Ringes	d in Å	Geschätzte Intensität
1	18.5	m. st.
2	13.4	m. st.
3	11.62	sch. (β -Strahlung?)
4	10.40	st.
5	9.30	sch.
6	8.01	s. s. sch.
7	7.46	s. s. sch.
8	6.73	sch.
9	5.73	s. sch. (Doppel-Interferenz)
10	5.29	m. st.
11	5.09	s. s. sch.
12	4.84	m. st.
13	4.54	s. sch.
14	4.34	m. st.
15	4.06	s. s. sch.
16	3.87	s. s. sch.
17	3.71	sch.
18	3.50	m. st.
19	3.43	s. sch.
20	3.22	m. st.
21	3.10	sch.
22	2.98	sch. — s. sch.

Tabelle 3: Interferenz-Lagen im Debye-Scherrer-Diagramm von β -Hendekaacetyl-celotriose.

Nr. des Interferenz-Ringes	d in Å	Geschätzte Intensität
1	18.7	m. st.
2	12.38	s. sch. (β -Strahlung?)
3	10.59	s. st.
4	9.51	s. sch.
5	8.35	sch.
6	7.34	s. s. sch.
7	6.91	s. s. sch.
8	6.17	sch.
9	5.55	m. st.
10	5.04	sch.
11	4.72	sch.
12	4.51	sch.
13	4.17	m. st.
14	3.82	sch.
15	3.56	m. st.
16	3.26	sch.
17	3.12	s. s. sch.
18	2.98	s. sch.
19	2.80	s. sch.
20	2.60	s. s. sch.
21	2.55	s. s. sch.

fürten zu dem Ergebnis, daß die beobachteten Interferenz-Effekte befriedigend wiedergegeben werden, wenn man die 3 ersten Äquator-Interferenzen A_1 , A_2 und A_3 mit 001, $10\bar{1}$ und 100 indiziert. In Tabelle 3 entspricht Ring 1 A_1 , Ring 3 A_2 und Ring 4 A_3 . Dabei ergibt sich $a = 22.8 \text{ \AA}$, $c = 11.9 \text{ \AA}$, $\beta = 128^\circ$. Möglicherweise ist der Wert für c zu verdoppeln (basis-zentriertes Gitter). Nimmt man an, daß dem Cellotriose-acetat eine Dichte von 1.27 zukommt, so ergibt sich die Anwesenheit von 1 bzw. 2 Mol. Cellotriose-acetat in der Elementarzelle. In der errechneten Zelle lassen sich 1 bzw. 2 Mol. dieser Art widerspruchlos unterbringen.

Aus dem Vergleich von Tabelle 2 und 3 geht hervor, daß α - und β -Form sich durch das Röntgen-Diagramm sehr gut voneinander unterscheiden lassen.

β -Hendekamethyl-cellotriose: Auch dieses Präparat lag in so langen Nadeln (allerdings keine Einkristalle, sondern stark aggregiert) vor, daß Faser-Aufnahmen durchführbar waren. In Fig. 4 das Debye-Scherrer-Diagramm und in Tabelle 4 die Interferenz-Lagen. Die Identitäts-Periode in der Nadel-Achse ergibt sich zu $b = 4.8 \text{ \AA}$; die vorläufige Ermittlung der beiden anderen Perioden $a = 20.4 \text{ \AA}$, $c = 21.0 \text{ \AA}$, $\beta = 75^\circ$, wenn man die 3 ersten Äquator-Interferenzen A_1 , A_2 , A_3 mit $10\bar{1}$, $10\bar{1}$, 002 indiziert. In Tabelle 4 entspricht Ring 1 A_1 , Ring 3 A_2 und Ring 4 A_3 .

Tabelle 4: Interferenz-Lagen im Debye-Scherrer-Diagramm von β -Hendekamethyl-cellotriose.

Nr. des Interferenz-Ringes	d in \AA	Geschätzte Intensität
1	17.1	m. st. — sch.
2	15.20	s. sch.
3	12.6	m. st.
4	10.81	sch.
5	10.12	s. st.
6	8.95	st.
7	7.92	s. s. sch.
8	7.31	s. s. sch.
9	6.91	s. s. sch.
10	6.63	sch.
11	6.01	s. s. sch.
12	5.47	sch.
13	4.79	m. st.
14	4.51	s. s. sch.
15	4.32	s. s. st.
16	4.06	m. st.
17	3.87	s. sch.
18	3.73	sch.
19	3.61	sch.
20	3.43	sch.
21	3.33	sch.
22	3.09	s. s. sch.
23	2.99	sch.
24	2.88	s. s. sch.
25	2.81	s. s. sch.
26	2.65	s. sch. (Doppel-Interferenz)
27	2.54	s. sch.
28	2.48	s. sch.

Obwohl sich die Interferenz-Effekte durch die gewählte Zelle befriedigend wiedergeben lassen, bestehen insofern Bedenken gegen die gewählten Dimensionen, als sich bei Annahme einer Dichte von 1.25 die Anwesenheit von 2—3 Mol. in der Zelle errechnet. Wahrscheinlich ist die wirkliche Dichte kleiner, denn in der Zelle lassen sich 2 Mol. des Cellotriose-methylates widerspruchslos unterbringen.

β -Oktamethyl-cellobiose: Zum Vergleich wurden noch β -Oktamethyl-cellobiose und 2.3.6-Trimethyl-glucose herangezogen. Für β -Oktamethyl-cellobiose ergibt sich eine Identitäts-Periode in Richtung der Längsachse der Krystallnadel von 4.3 Å. Die weitere Auswertung ist noch nicht abgeschlossen.

2.3.6-Trimethyl-glucose: Bei diesem Methyl-zucker führte die Auswertung der Faser-Aufnahmen zu einer rhombischen Zelle von $a = 11.6$ Å, $b = 4.6$ Å, $c = 19.9$ Å. Die Periode von 4.6 Å liegt dabei in Richtung der Nadel-Achse. Bei einer Dichte von 1.38 kommen 4 Mol. auf die Zelle. Da für das rhombische Gitter nur zwei Bausteine/Zelle in Frage kommen, müssen Doppelmoleküle an den Gitterpunkten sitzen. Entsprechend den gefundenen Dimensionen der Zelle können die zum Doppelmolekül vereinigten Moleküle mit ihren Pyranose-Ebenen nur in einer Ebene liegen und ein basiszentriertes Gitter aufbauen. Ein derartiges Doppelmolekül würde eine Länge von etwa 15—17 Å, eine Breite von etwa 5.5 Å und eine Dicke von etwa 4 Å besitzen, so daß es gut in dem errechneten Elementarkörper unterzubringen ist.

Aus dem Vergleich der Faser-Aufnahmen von Triose-methylat, Biose-methylat und 2.3.6-Trimethyl-glucose geht hervor, daß alle drei Stoffe in Richtung der Nadel-Achse nahe übereinstimmende Identitäts-Perioden haben:

Methyl-triose	4.8 Å
Methyl-biose	4.3 Å
Methyl-glucose.....	4.6 Å

In keinem Falle reichen diese Dimensionen aus, um, ähnlich wie bei Cellulose, die Pyranose-Ringebene parallel der Nadel-Achse anzuordnen. In jedem Fall liegen die Pyranose-Ringebenen senkrecht zur Nadel-Achse, d. h. die Längsachse des Moleküls steht quer zur Nadel-Richtung⁵⁾ (Richtung größter Krystallisations-Geschwindigkeit). Oligosaccharide lagern sich also im Krystall ähnlich wie es Thiessen und Spychalski⁶⁾ zuerst für die Lage der Moleküle in den Seifen-Micellen nachgewiesen haben.

Nachdem die reinen α - und β -Formen des Cellotriose-acetates vorliegen, interessierte die Frage, wie weit beide nebeneinander in Gemischen röntgenographisch nachweisbar sind. Wir haben künstliche Mischungen von α - und β -Form durch Konzentrieren bzw. Eindunsten ihrer Lösung hergestellt, wobei sich ergeben hat, daß noch bis zu einem Gehalt von 50% an α -Cellotriose-acetat im Röntgen-Diagramm nur die Interferenzen der β -Form erkennbar sind. Ähnliches wurde bereits früher von uns für Mischungen aus krystallisierter Acetyl-cellulose mit verschiedenen Zucker-acetaten, z. B.

⁵⁾ vergl. bereits C. Trogus, Naturwiss. **20**, 317 [1932]; K. Hess, Vortrag Bonn, Mai 1934 in Ergebnisse d. techn. Röntgen-Kunde, Bd. IV, S. 55 [Leipzig 1934].

⁶⁾ P. A. Thiessen u. R. Spychalski, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 435 [1931].

β -Cellobiose-acetat, beobachtet, indem im Röntgen-Diagramm selbst bei einer Zumischung von 50% dieses Zucker-acetates nur die Interferenzen der krystallisierten Acetyl-cellulose (II. Form) zu erkennen waren⁷⁾. Die Ursache für diese in der Kohlenhydrat- und Zucker-Chemie offenbar weit verbreitete Erscheinung dürfte in dem recht verschiedenen Krystallisations-Bestreben (Krystallisations-Geschwindigkeit, Keimbildungs-Geschwindigkeit, Wachstums-Geschwindigkeit⁸⁾) der einzelnen Komponenten der Mischung zu suchen sein. Wahrscheinlich spielt in derartigen Mischungen die röntgenographisch nachweisbare Form die Rolle eines Krystallinen-Trägers für die im Röntgen-Diagramm nicht erkennbaren Bestandteile.

In den Rahmen dieser Beobachtungen gehört nun wohl auch die frühere Beobachtung, daß Cellotriose-Präparate nur die Interferenzen der Hydrat-cellulose zeigen können⁹⁾. Derartige Präparate enthalten neben Cellotriose noch Anteile Hydrat-cellulose, die unter entsprechenden Bedingungen zuerst auskrystallisiert und zum Träger für die enthaltende Cellotriose wird (Cellotriose adsorbiert an der Oberfläche der Krystallite der Hydrat-cellulose).

Unter Bedingungen, die für das Krystallisations-Bestreben der Cellotriose förderlich sind, tritt bei derartigen Mischpräparaten der umgekehrte Fall ein: Cellotriose wird krystalliner (röntgenographisch nachweisbarer) Träger, an dessen Oberfläche Hydrat-cellulose adsorbiert wird und so der Diagnose durch das Interferenzbild entgeht. Diese Erklärung entspricht grundsätzlich der bereits früher gegebenen¹⁰⁾, mit dem Unterschied, daß es sich nicht um eine Aufteilung der Cellotriose selbst, sondern um ihre Entmischung von Hydrat-cellulose handelt.

Die Untersuchung der Cellotriose wird fortgesetzt.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die von verschiedener Seite als chemische Individuen angesprochenen Präparate Cellotetraose, Cellopentaose und Cellohexaose übereinstimmend das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose zeigen¹¹⁾, so kommt man zu der Überzeugung, daß auch diese Präparate noch einer besonderen Untersuchung unterworfen werden müssen, bevor ihre Einheitlichkeit als gesichert gelten kann.

⁷⁾ K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 87 [1931].

⁸⁾ Auch eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten in ihrer Krystallisation ist dabei zu berücksichtigen.

⁹⁾ Dziengel, Trogus, Hess, l. c.; Zechmeister, Tóth, l. c., v. Susich, l. c.

¹⁰⁾ Dziengel, Trogus, Hess, l. c., S. 1456—1457.

¹¹⁾ vergl. F. Klages, B. **64**, 1193 [1931]; A. **497**, 234 [1932]; G. v. Susich in Katz., l. c. [1935].