

## Acetat des Dihydro-benzanthrons.

Dihydro-benzanthron wird unter  $\text{CO}_2$  mit Essigsäure-anhydrid  $1/4$ Stde. zum Sieden erhitzt. Das in fast farblosen Nadeln auskrystallisierende Produkt verflüssigt sich unter  $\text{CO}_2$  im geschlossenen Schmelzpunkts-Rohr bei  $159\text{--}161^\circ$  unter Gelbfärbung und Zersetzung, in Gegenwart von Luft bei  $154\text{--}155^\circ$  zu einer braunen Schmelze. Die Krystalle und die Lösung sind anscheinend bei gewöhnlicher Temperatur nicht luft-empfindlich. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich wie Benzanthron. Bei längerem Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein schwer lösliches, gelbes Produkt, das noch untersucht werden soll.

21.02 mg Stbst.: 64.40 mg  $\text{CO}_2$ , 9.93 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (274.11). Ber. C 83.18, H 5.15. Gef. C 83.56, H 5.29.

## Bz-1-Brom-dihydro-benzanthron.

Darstellung und Eigenschaften wie beim Dihydro-benzanthron. Es ist etwas schwerer löslich als dieses und schmilzt bei  $167^\circ$  unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung zu einer roten Schmelze.

In Xylol-Suspension verbrauchen 0.4737 g Stbst.: 36.90 ccm  $\text{O}_2$  feucht, 763 mm,  $18^\circ$ , entspr. 1.998 At. O.

In Eisessig-Suspension verbrauchen 0.4268 g Stbst.: 24.53 ccm  $\text{O}_2$  feucht, 763 mm,  $18^\circ$ , entspr. 1.474 At. O.

Privatlaboratorium, Herrnskretsch, Č. S. R.

#### 408. Karl Freudenberg und Gunnar Blomqvist: Die Hydrolyse der Cellulose und ihrer Oligosaccharide.

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

(Eingegangen am 2. Oktober 1935.)

##### Die Aufgabe.

Die Oligosaccharide der Cellulose-Reihe — Cellobiose, -triose und -tetraose — sind heute im Hinblick auf ihre Konstitution und Konfiguration völlig aufgeklärt<sup>1)</sup>. In ihnen gehören alle Bindungen der  $\beta$ -Reihe an. Wenn die Cellulose, wie jetzt allgemein angenommen wird, das hochgliedrige Endstück der gleichen Reihe ist, so müssen ihre Eigenschaften übereinstimmen mit denjenigen, die sich durch Extrapolation aus den Oligosacchariden errechnen lassen. Anders ausgedrückt lautet die Forderung, daß die Triose und Tetraose Eigenschaften aufweisen, die ihrer Stellung zwischen Biose und Polysaccharid entsprechen. Die Überprüfung dieser Forderung ist gleichbedeutend mit der Erforschung der Konstitution und Konfiguration des Polysaccharids. Solange die Cellobiose das einzige bekannte zusammengesetzte Spaltstück der Cellulose war, mußte sich die Methodik auf die Beantwortung von zwei Fragen beschränken, nämlich: 1) Entspricht die Ausbeute an Biose der Forderung, daß in der Cellulose alle Glucose-Einheiten nach der Art der Cellobiose-Bindung verknüpft sind? 2) Mit der ersten Frage zusammenhängend: Läßt sich die Kinetik des Abbaus der Cellulose aus der gleichen

<sup>1)</sup> Literatur: a) K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933; b) Chemiker-Ztg. **59**, 506 [1935]; F. Klages, A. **520**, 71 [1935].

Annahme heraus verstehen? Durch den Versuch sind beide Fragen bejaht worden<sup>2)</sup>.

Als die Triose und Tetraose<sup>3)</sup>, insbesondere in Form ihrer krystallisierten Methyäther<sup>4)</sup>, bekannt wurden, hat sich gezeigt, daß das optische Drehungsvermögen der Cellulose mit dem ihrer Oligosaccharide in einer einfachen Beziehung steht, die aus dem oben entwickelten Gedanken mit Hilfe der optischen Superposition verstanden und rechnerisch recht genau erfaßt werden kann<sup>5)</sup>. Die Berechnung stützt sich auf die Tatsache, daß sich die molekulare Drehung der Triose von der der Biose unterscheidet um die molekulare Drehung einer Glucose-Einheit des Polysaccharids und die der Tetraose um die Drehung von 2.Einheiten. Die damals mitgeteilten Werte sind hierunter zusammengestellt in Gemeinschaft mit Drehwerten, die inzwischen ermittelt sind. Die Zahlen bedeuten die molekulare Drehung pro Kettenglied ( $[M_n]/n$ ).

Tabelle 1.

Lösungsmittel	m $\mu$	Triose	gef.	ber.	Tetraose	gef.	ber.
50-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	578	Dekamethyl- cellotriase- $\beta$ -methylosid	-5	-5	Tridekame- thyl-cellose- traose- $\beta$ -me- thylosid	+0.6	+1.2
Wasser .....	578	„	-37.2	-38	„	-34.7	-38
Chloroform .....	578	„	-25	-25.7	„	-21	-21
Wasser .....	589	Cellotriose (Gleichgew.)	+39	+39	Cellotetraose (Gleichgew.)	+29	+31
51-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	578	„	+54 <sup>6)</sup>	+50	„	+42 <sup>6)</sup>	+38.5
Chloroform .....	589	$\alpha$ -Acetyl- cellotriase	+71 <sup>7)</sup>	+73	„		
„	589	$\beta$ -Acetyl- cellotriase	-57.5 <sup>7)</sup>	-56	„		

Die 3 letzten Horizontalspalten sind neu. Die befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundener und aus Biose und Polyose berechneter

<sup>2)</sup> a) K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921]; b) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolzu u. G. Steinbrunn, B. 63, 1510 [1930]; c) K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 65, 484 [1932]; d) Werner Kuhn, C. C. Molster u. K. Freudenberg, B. 65, 1179 [1932]; e) K. Freudenberg u. K. Soff, B. 66, 19 [1933]; K. Freudenberg, Transact. Faraday Soc., Okt. 1935.

<sup>3)</sup> R. Willstätter u. L. Zechmeister, B. 62, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. 64, 857 [1931]; L. Zechmeister, H. Mark u. G. Tóth, B. 66, 269 [1933]; H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 67, 479 [1934].

<sup>4)</sup> a) K. Freudenberg u. K. Friedrich, Naturwiss. 17, 595 [1929]; b) ebenda 18, 1114 [1930]; c) dieselben, B. 63, 1963 [1930]; d) W. N. Haworth, E. L. Hirst u. K. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 824; e) K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, A. 494, 41 [1932]; f) K. Freudenberg u. W. Nagai, A. 494, 63 [1932].

<sup>5)</sup> l. c. 4e; 1a, S. 90.

<sup>6)</sup> diese Arbeit. <sup>7)</sup> Errechnet aus Angaben von K. Hess u. K. Dziengel, B. 68, 1594 [1935].

Drehung der Triose und Tetraose ist vielleicht der beste aller bisherigen Beweise für die Richtigkeit der hier gemachten Voraussetzung, daß in der Cellulose ausschließlich  $\beta$ -Bindungen vorliegen.

Auch die früher ohne Triose und Tetraose durchgeführte Erforschung der Kinetik des Cellulose-Abbaus konnte nunmehr erweitert werden durch die Untersuchung des Abbaus dieser beiden Oligosaccharide. Hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

### Allgemeine Ergebnisse.

Es hat sich erwartungsgemäß gezeigt, daß die Spaltung der Triose und Tetraose erst mit geringerer, dann mit ansteigender Geschwindigkeit verläuft. In 51-proz. Schwefelsäure wurden folgende Anfangsgeschwindigkeiten festgestellt:

Tabelle 2.

	18°		30°	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Cellulose .....	$k_n = 0.305 \times 10^{-4}$		$2.34 \times 10^{-4}$	
Cellotetraose .....	$k_4 = 0.506-0.520 \times 10^{-4}$	0.56	$3.65-3.80 \times 10^{-4}$	3.87
Cellotriose .....	$k_3 = 0.636-0.640 \times 10^{-4}$	0.69	$4.50-4.60 \times 10^{-4}$	4.64
Cellobiose (Konstante)....	$k_2 = 1.07 \times 10^{-4}$		$6.94 \times 10^{-4}$	

Die Anfangs-Geschwindigkeit der Triose und Tetraose liegt zwischen der der Cellulose und der Konstanten der Cellobiose. Beide Oligosaccharide erweisen sich also auch in kinetischer Hinsicht als Glieder zwischen Biose und Polysaccharid. Demnach ist die wichtigste Voraussetzung erfüllt, unter der alle früheren Berechnungen des Abbaus der Cellulose ausgeführt wurden. Wenn man in erster Annäherung annimmt, daß eine End-Bindung der Triose und Tetraose nach  $k_2$ , die anderen nach  $k_n$  gespalten werden, so erhält man die in der Tabelle angeführten berechneten Werte für die Anfangs-Geschwindigkeit<sup>8)</sup>. Die gefundenen liegen zwar nahe den berechneten, aber durchweg ein wenig tiefer als diese; wir halten diese Abweichung für real und kommen weiter unten darauf zurück.

Die hier mitgeteilten Zahlen für Cellulose und Cellobiose sind genauer als die früher ermittelten. Daher ist auch den daraus berechneten Aktivierungs-Wärmen  $U$  und sterischen Faktoren  $A$  größere Genauigkeit beizumessen als den früheren.

Tabelle 3.

	Cellobiose	Cellotriose	Cellotetraose	Cellulose
$U$ .....	27.300	28.600	28.900	29.800
$A \times 10^{-18}$ .....	3.4	18	24	67

Auch hier reihen sich Triose und Tetraose zwischen Biose und Polysaccharid ein. Soll ein Stoß zur Spaltung einer Bindung in der Cellulose führen, so muß er mehr Energie besitzen als einer, der die Cellobiose zerkleinert. Der 20-mal größere sterische Faktor bei der Cellulose bedeutet,

<sup>8)</sup> vergl. l. c. 2d, S. 1182.

daß die Aktivierungs-Energie in viel weniger spezieller Form vorhanden sein muß als bei der Biose. Die gefundenen Werte für A gelten allerdings nur nach ihrer Größenordnung.

#### Einzelne Ergebnisse.

Die Spaltung wurde durch Jodometrie der freigelegten Aldehydgruppen gemessen und zugleich polarimetrisch verfolgt. Als Lösungsmittel und hydrolytisches Agens diente 51-proz. Schwefelsäure ( $d_{18}^{18} = 1.415$ ). Es hat sich gezeigt, daß die Hydrolysen-Geschwindigkeit gegen geringe Konzentrations-Änderungen der Säure sehr empfindlich ist. Die Konzentration aller Zucker-Lösungen wurde so gewählt, daß nach beendeter Hydrolyse genau 9 g Glucose im Liter vorhanden waren. Zur Titration wurden 20 ccm mit 70 ccm Wasser verdünnt und mit 40-proz. Natronlauge in Gegenwart von Bromthymolblau neutralisiert. Die Titration wurde nach Romijn-Willstätter-Schudel in der Modifikation von W. F. Goebel<sup>9)</sup> ausgeführt. Zu jeder Probe wurde ungefähr doppelt soviel Jodlösung gegeben, als voraussichtlich verbraucht werden sollte. Die Mischung blieb 20 Min. stehen und wurde mit  $n_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert.

a) Glucose: Die Monose läßt sich unter den geschilderten Bedingungen scharf titrieren. Lösungen in 51-proz. Schwefelsäure lieferten in der Versuchszeit (8 Wochen bei 18°, 2 Wochen bei 30°) fast dieselben Jodzahlen. Statt 20 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung wurden nach 5—6 Tagen 19.6—19.8 ccm verbraucht. Diese Zahl wurde auch nach den angegebenen Zeiten gefunden. Die Drehung (578  $\mu$ ) beträgt  $+1.14^{\circ}$  im 2-dm-Rohr und bleibt konstant. Der hundertfache Wert ist in diesem und allen folgenden Fällen gleich der molekularen Drehung der Glucose-Einheit in dem Mono-, Oligo- oder Polysaccharid.

b) Cellobiose: Nach 5 Wochen sind dieselben Endwerte wie bei Glucose erreicht. Titrimetrisch wurden bei 18° die Konstanten 1.06 und  $1.08 \times 10^{-4}$  gefunden, polarimetrisch 1.07 und  $1.08 \times 10^{-4}$ ; Mittel  $1.07 \times 10^{-4}$ . Bei 30°: 6.94 (titrimetr.) und 6.72 (polarimetr.). Der erste Wert ist der zuverlässigere. Anfangsdrehung:  $+0.74^{\circ}$  im 2-dm-Rohr.

c) Cellotriose: Zur Herstellung wurde die Vorschrift von L. Zechmeister und G. Tóth eingehalten. Vorteilhaft ist, die Salzsäure in eine Vorlage mit strömendem Wasser abzudestillieren. Aus 1800 g Watte wurden 50 g Rohprodukt und aus diesem 15 g reine Triose von der richtigen Jodzahl erhalten, die sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Die spez. Drehung (Na-Licht) fiel von  $+32.2^{\circ}$  auf  $+24.5^{\circ}$ . L. Zechmeister und G. Tóth, sowie K. Hess und K. Dziengel geben  $+32.0^{\circ} \rightarrow +23.2^{\circ}$  an. Schmp. gegen 200° (unt. Zers.).

Aus dem nach t Min. gefundenen Spaltungsgrad  $\alpha$  wurde nach der Gleichung  $P = 1/t \ln 1/1-\alpha$  die zwischen den Zeiten 0 und t Min. maßgebende mittlere Geschwindigkeitskonstante P berechnet. Zur Interpolation wurde P gegen  $1-\alpha$  aufgetragen. Die zweite Spalte enthält die gefundenen, interpolierten P-Werte, die dritte das zugehörige  $1-\alpha$ . Alle Zahlen einer Horizontalspalte gelten für ein und dasselbe t. Die Extrapolation auf P für die Zeit 0, d. h. die Anfangsgeschwindigkeit  $k_3$ , führt zu  $0.636-0.640 \times 10^{-4}$ . Zur Berechnung (Spalte 4 und 5) steht die von W. Kuhn ermittelte Formel<sup>10)</sup>

<sup>9)</sup> Journ. biol. Chem. **72**, 801 [1927]; vergl. l. c. 2b, S. 1511.

<sup>10)</sup> Formel (11b), B. **63**, 1509 [1930]; l. c. 2d, S. 1180.

zur Verfügung, die von  $k_3$  und  $k_2$  Gebrauch macht und sich auf die Tatsache stützt, daß nach Lösung einer der beiden Bindungen die gleiche Biiose entsteht, die nach  $k_2$  weiter gespalten wird. Da die Formel exakt gültig ist, bedeutet die gute Übereinstimmung der Spalte 3 mit den Spalten 4 und 5 einen neuen Beweis dafür, daß beide Bindungen der Triose derselben Art sind wie in der Cellobiose.

Die optische Drehung könnte anstelle der Jodzahl unmittelbar nur dann rechnerisch verwendet werden, wenn sich die molekulare Drehung der Triose ( $3 \times +54 = 162^\circ$ , S. 2071) von der der Biiose ( $+148^\circ$ ) um denselben Betrag unterschiede, wie Biiose von Glucose ( $114^\circ$ ). Da die Drehung der Biiose höher ist, als dieser Erwartung entspricht, und die Drehung während der Hydrolyse der Triose ansteigt ( $+54^\circ \rightarrow +114^\circ$ ), eilt die polarimetrisch ermittelte scheinbare Spaltung (Spalte 6) der titrimetrisch festgestellten wirklichen (Spalte 3) voraus. Die Spalte 6 ist aus den Versuchs-Ergebnissen durch graphische Interpolation festgestellt und gibt das optisch ermittelte vermeintliche  $1-\alpha'$  an zu derselben Zeit, bei der das titrimetrisch ermittelte wirkliche  $1-\alpha$  den in derselben Horizontalspalte angegebenen Wert hat.

Tabelle 4: Cellotriose,  $18^\circ$ .

1	2	3	4	5	6	7	8
Min.	P. $10^4$	1- $\alpha$ titrimetrisch			1- $\alpha'$ polarimetrisch		
		gef.	berechnet mit		gef.	berechnet mit	
			$k_3 = 0.636$	0.640		0.636	0.640
0	0.636 bis 0.640	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1605	0.656	0.90	0.900	0.899	0.890	0.891	0.890
3290	0.677	0.80	0.801	0.799	0.780	0.785	0.784
5105	0.697	0.70	0.701	0.700	0.673	0.681	0.680
7115	0.718	0.60	0.602	0.600	0.575	0.580	0.578
9380	0.738	0.50	0.503	0.501	0.477	0.480	0.479
12090	0.758	0.40	0.402	0.400	0.383	0.381	0.379
15460	0.779	0.30	0.302	0.300	0.288	0.284	0.282
20120	0.799	0.20	0.199	0.198	0.182	0.186	0.185
28070	0.820	0.10	0.096	0.095	0.078	0.088	0.087
$\infty$	(0.840)						

Zur Berechnung der Spalten 7 und 8 (mit  $[M_1] = +114^\circ$ ;  $[M_2]/2 = +74^\circ$ ;  $[M_3]/3 = +54^\circ$ ) diente eine Formel<sup>11)</sup>, die gleichfalls exakt gilt. Auch hier stimmen Experiment und Berechnung innerhalb der Fehlergrenze überein.

Bei  $30^\circ$  sind die Verhältnisse entsprechend.

<sup>11)</sup> Sie ist angelehnt an die Formel (7; 11b) von W. Kuhn, l. c. 2b, S. 1524, und wird von G. Blomqvist in einer demnächst in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften erscheinenden Arbeit abgeleitet.

Tabelle 5: Cellotriose, 30°.

1	2	3	4	5	6	7	8
Min.	P.10 <sup>4</sup>	1- $\alpha$ titrimetrisch			1- $\alpha'$ polarimetrisch		
		gef.	berechnet mit		gef.	berechnet mit	
			k <sub>3</sub> = 4.50	4.60		4.50	4.60
0	4.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
227	4.63	0.90	0.900	0.898	0.885	0.891	0.889
468	4.76	0.80	0.801	0.798	0.787	0.785	0.782
729	4.89	0.70	0.702	0.698	0.683	0.682	0.678
1017	5.02	0.60	0.604	0.599	0.578	0.582	0.576
1344	5.15	0.50	0.506	0.500	0.482	0.483	0.477
1733	5.28	0.40	0.407	0.401	0.382	0.385	0.379
2225	5.41	0.30	0.307	0.301	0.280	0.287	0.282
2905	5.54	0.20	0.204	0.200	0.187	0.190	0.185
4055	5.67	0.10	0.100	0.097	0.093	0.092	0.089
$\infty$	(5.80)						

d) Cellotetraose: Aus dem gleichen Ansatz wurden 14 g reine Tetraose gewonnen. Die spez. Drehung in Wasser (Na-Licht) stieg von +10.8° auf +17.6°. L. Zechmeister und G. Tóth geben +11.3°  $\rightarrow$  +17.0° an.

Die extrapolierte Anfangs-Geschwindigkeit der Spaltung ist  $0.506\text{--}0.520 \cdot 10^{-4}$  (18°) und  $3.65\text{--}3.80 \cdot 10^{-4}$  (30°). Die Zerfallsprodukte sind Triose, Biose und Monose. Wie früher am Beispiel des Tetrapeptids aus Glykokoll ausgeführt wurde<sup>12)</sup>, genügt die Kenntnis des Dreier- und Zweierstücks nicht, um die Zerfallsreaktion des Viererstücks quantitativ zu erfassen. In diesem sind 3 Bindungen a, b, c zu lösen  $\text{---} \underset{a}{|} \text{---} \underset{b}{|} \text{---} \underset{c}{|} \text{---}$ . Wird eine der Randbindungen a oder c gespalten, so entstehen Glucose und das Dreierstück; wird die Mittelbindung b gespalten, so bilden sich zwei Zweierstücke. Der Verlauf hängt daher von dem Verhältnis  $(k_a + k_c)/2: k_b = q$  ab; da in unserem Falle alle Größen außer q bekannt sind, sollte sich dieses aus dem Reaktionsverlauf mit Hilfe der von W. Kuhn gegebenen Formel<sup>12)</sup> berechnen lassen. Dabei zeigt sich folgendes: Für k<sub>4</sub> ergibt die Extrapolation maximal einen Spielraum von  $0.50\text{--}0.53 \cdot 10^{-4}$  (der in die Tabellen aufgenommene Wert 0.506 wird durch geradlinige Extrapolation der P-Werte erhalten). Um für den unteren annehmbaren Wert für k<sub>4</sub>, nämlich  $0.50 \cdot 10^{-4}$ , einen übereinstimmenden Kurven-Verlauf zu errechnen, muß q = 0.6 angenommen werden. Für k<sub>4</sub> =  $0.53 \cdot 10^{-4}$  wäre q = 2.4. Innerhalb dieser ziemlich weiten Grenzen liegt der richtige Wert für q. Das Mittel, q = 1.4—1.6, dürfte der Wirklichkeit am nächsten kommen. Die Tabelle zeigt, daß sowohl für k<sub>4</sub> =  $0.506 \cdot 10^{-4}$  mit q = 0.8 wie auch für k<sub>4</sub> =  $0.52 \cdot 10^{-4}$  mit q = 1.4 sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden wird, und zwar für die titrimetrisch wie polarimetrisch ermittelte Kurve.

<sup>12)</sup> l. c. 2d, S. 1180.



e) Cellulose: Watte löst sich nicht rasch genug in 51-proz. Schwefelsäure. Deshalb wurde zunächst möglichst schnell eine Lösung in 65-proz. Säure hergestellt und auf 51% ( $d_{18}^{18} = 1.415$ ) verdünnt, sobald dies ohne Ausfällung von Dextrinen geschehen konnte<sup>13)</sup>. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist in 65-proz. Säure etwa 8-mal so groß wie in 51-proz. Wird dies berücksichtigt, so läßt sich der Anfangswert  $P_0$  für die Geschwindigkeit der Cellulose-Spaltung recht gut extrapolieren. Wir finden ihn niedriger als früher ( $0.305 \times 10^{-4}$  statt  $0.39 \times 10^{-4}$  bei 18° und  $2.34 \times 10^{-4}$  statt  $2.64 \times 10^{-4}$  bei 30°); der Unterschied rührt daher, daß wir damals die Konzentration der Schwefelsäure nicht wie jetzt bei allen Versuchen innerhalb 0.2% gleichgehalten haben aus Unkenntnis des sehr starken Einflusses der Konzentration der Säure. Die damalige Säure war in den meisten Fällen etwa um 0.7% konzentrierter.

Die Berechnung kann ohne vereinfachende Annahmen nicht durchgeführt werden und muß daher auf eine Annäherung beschränkt bleiben. Diese versucht dem jetzt durch das Experiment bewährtesten Umstände Rechnung zu tragen, daß  $k_3$ ,  $k_4$  usw. zwischen  $k_2$  und  $k_n$  liegen.

Die erste dieser rechnerischen Hilfs-Annahmen bestand darin, daß  $k_3$  gleich  $k_2$  und alle anderen Anfangs-Konstanten (von  $k_4$  aufwärts) gleich  $k_n$  gesetzt wurden. Dieser an sich groben Annäherung mußte eine zweite, ebenfalls unbefriedigende Hilfs-Annahme zwecks Berechnung beigelegt werden, nämlich die, daß alle Bindungen eines Spaltstückes unter sich mit derselben Geschwindigkeit reagieren.  $k_3$  wäre danach nicht das Mittel aus zwei verschiedenen Spaltungs-Geschwindigkeiten  $k_\alpha$  und  $k_\beta$  der beiden Bindungen ( $k_3 = (k_\alpha + k_\beta)/2$ ), sondern  $k_\alpha$  und  $k_\beta$  wären gleich, und zwar =  $k_3$  selbst. Nach dieser Annahme sind die Spalten 4 und 7 der beiden folgenden Tabellen durchgerechnet in enger Anlehnung an unsere frühere Mitteilung<sup>14)</sup> unter Verwendung der für diesen Zweck von W. Kuhn aufgestellten Formeln<sup>15)</sup>. Spalte 4 ist mit der gefundenen Anfangs-Geschwindigkeit  $k_n = 0.305 \times 10^{-4}$  berechnet; die Zahlen weichen deutlich von den gefundenen (Spalte 3) ab. Eine befriedigende Übereinstimmung (titrimetrisch Spalte 7; polarimetrisch Spalte 10)<sup>16)</sup> wird erzielt, wenn mit einem willkürlich gewählten  $k_n = 0.365 \times 10^{-4}$  gerechnet wird. Diese Anfangs-Konstante weicht jedoch in unzulässiger Weise von der gefundenen ( $0.305 \times 10^{-4}$ ) ab. Die erwähnte rechnerische Hilfs-Annahme ist demnach eine ungenügende Annäherung an die Wirklichkeit. Nach ihr müßte übrigens der Faktor  $q$  des Viererstücks =  $(k_4 + k_4)/2 : k_4 = 1$  sein, was schon oben als nicht sehr wahrscheinlich bezeichnet wurde.

Eine zweite rechnerische Hilfs-Annahme ist im Anschluß an die erste erörtert<sup>17)</sup>, später von F. Klages<sup>18)</sup> teilweise, dann von W. Kuhn abschließend durchgeführt worden<sup>19)</sup>. Sie besteht darin, daß in jedem Oligosaccharid die eine Endbindung nach  $k_2$ , alle übrigen Bindungen nach  $k_n$  reagieren. Die Anfangs-Geschwindigkeit für das Dreierstück wäre danach

<sup>13)</sup> I. c. 2b, S. 1511.

<sup>14)</sup> I. c. 2b.

<sup>15)</sup> Formel (10), B. 63, 1507 [1930], und (6; 10), B. 63, 1524 [1930].

<sup>16)</sup> Die Ergänzung der Formel (10; I. c. 15) zwecks Berechnung der optischen Werte hat W. Kuhn, B. 63, 1524 [1930], als Formel (6; 10) gegeben.

<sup>17)</sup> I. c. 2b, S. 1528.

<sup>18)</sup> B. 65, 302 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 357 [1932].

<sup>19)</sup> B. 65, 486 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 159, 371, 372 [1932] als Formel (6) und (6a).

Tabelle 8: Cellulose, 18°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Min.	P. 10 <sup>4</sup>	1- $\alpha$ titrimetrisch						1- $\alpha'$ polarimetrisch				
		gef.	ber. mit $k_n = 0.305$			0.365	0.337	gef.	0.365	0.305	0.337	
			nach Formel						nach Formel			
			10	6a	11b	10	11b		6; 10	6a'	7; 11b	
0	0.305	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
3140	0.335	0.90	0.907	0.899	0.899	0.890	0.890	0.841	0.866	0.863	0.866	
6090	0.366	0.80	0.820	0.797	0.801	0.789	0.785	0.722	0.742	0.741	0.749	
9000	0.396	0.70	0.736	0.697	0.707	0.692	0.685	0.616	0.637	0.629	0.644	
11950	0.427	0.60	0.651	0.599	0.618	0.597	0.591	0.528	0.538	0.527	0.549	
15110	0.458	0.50	0.564	0.501	0.530	0.502	0.501	0.436	0.445	0.431	0.460	
18780	0.488	0.40	0.469	0.400	0.440	0.403	0.410	0.343	0.349	0.336	0.373	
23200	0.519	0.30	0.368	0.298	0.349	0.303	0.318	0.250	0.257	0.244	0.287	
29000	0.554	0.20	0.261	0.196	0.254	0.201	0.226	0.166	0.167	0.156	0.202	
38300	0.600	0.10	0.142	0.094	0.150	0.099	0.128	0.068	0.080	0.072	0.114	
$\infty$	(0.665)											

Tabelle 9: Cellulose, 30°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Min.	P. 10 <sup>4</sup>	1- $\alpha$ titrimetrisch						1- $\alpha'$ polarimetrisch				
		gef.	ber. mit $k_n = 2.34$			2.72	2.54	gef.	2.72	2.34	2.54	
			nach Formel						nach Formel			
			10	6a	11b	10	11b		6; 10	6a'	7; 11b	
0	2.34	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
415	2.54	0.90	0.901	0.899	0.900	0.891	0.892	0.848	0.864	0.863	0.868	
816	2.73	0.80	0.821	0.799	0.802	0.791	0.788	0.728	0.746	0.741	0.751	
1216	2.93	0.70	0.730	0.700	0.707	0.694	0.689	0.625	0.639	0.630	0.645	
1637	3.12	0.60	0.642	0.600	0.614	0.597	0.592	0.532	0.537	0.526	0.546	
2085	3.32	0.50	0.553	0.503	0.524	0.501	0.500	0.440	0.441	0.429	0.455	
2610	3.51	0.40	0.455	0.401	0.431	0.401	0.406	0.346	0.345	0.334	0.365	
3240	3.71	0.30	0.354	0.300	0.338	0.300	0.313	0.257	0.252	0.243	0.278	
4090	3.93	0.20	0.244	0.196	0.240	0.196	0.218	0.160	0.161	0.155	0.191	
5490	4.19	0.10	0.124	0.092	0.133	0.092	0.116	0.072	0.073	0.070	0.101	
$\infty$	(4.52)											

$k_3 = (k_2 + k_n)/2 = 0.69 \times 10^{-4}$  (18°) und  $4.64 \times 10^{-4}$  (30°) (gef. 0.64 bzw.  $4.50 \times 10^{-4}$ ); für das Viererstück  $(k_2 + 2k_n)/3 = 0.56 \times 10^{-4}$  (18°) und  $3.87 \times 10^{-4}$  (30°) (gef. 0.52 bzw.  $3.65 \times 10^{-4}$ );  $q$  wäre = 2.3 bzw. 2.1; diese Vorstellung wird also den Verhältnissen in bezug auf die Anfangs-Geschwindigkeit annähernd gerecht. Dagegen weicht die aus der Annahme gefolgerte Größe  $q$  von der wirklichen wahrscheinlich ab. Wir kommen hierauf weiter unten zurück. Da aber die Rechnung für Schwankungen von  $q$  wenig empfindlich ist, kann dieser Mangel einstweilen hingenommen werden. Tatsäch-

lich stimmt die mit der zweiten Hilfs-Annahme durchgeführte Rechnung (Spalte 5) mit dem Befund innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch der optische Verlauf der Cellulose-Spaltung läßt sich recht genau wiedergeben (Spalte 11). Für die Berechnung der Spalte 11 wurde in Anlehnung an Formeln von W. Kuhn eine Formel (6a') aufgestellt, die G. Blomqvist in seiner Abhandlung ableiten wird.

Die früheren experimentellen Befunde waren nicht genau genug, um eine Entscheidung zwischen den zwei Hilfs-Vorstellungen zu gestatten. Jetzt kann ausgesagt werden, daß die zweite die weitaus bessere Annäherung an die Wirklichkeit ist. Ausschließlich historisches Interesse kommt den Spalten 6, 8 und 12 zu, die nach der sog. Biosan-Formel ausgerechnet<sup>20)</sup> sind. Die Unzulänglichkeit dieser inzwischen aus vielen Gründen überholten Vorstellung (Cellulose als Biose-anhydrid oder Biosan) geht nunmehr weit deutlicher als früher aus der Unstimmigkeit der Spalte 6 mit der Spalte 3 (Tab. 8) hervor. Will man bessere Übereinstimmung herbeiführen, so muß man willkürlich eine Anfangs-Konstante 0.337 einsetzen (Spalte 8 und 12). Diese weicht jedoch über die Fehlergrenzen hinaus von der gefundenen ( $0.305 \times 10^{-4}$ ) ab. Bei 30° wiederholen sich diese Erscheinungen (Tabelle 9).

#### Einige Bemerkungen.

##### Abbau der Cellulose in Schwefelsäure höherer Konzentration.

Wir finden, daß die Verhältnisse bei Anwendung von 65-proz. Schwefelsäure ( $d_{18}^{18} = 1.561$ ) bei 18° dieselben sind, abgesehen von einer etwa 8-mal größeren Geschwindigkeit als bei Verwendung von 51-proz. Säure.

Tabelle 10.

Min. =	0	390	765	1146	1540	1968	2455	3050	3850	5050
1- $\alpha$ =	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10
P.10 <sup>4</sup> =	2.50	2.70	2.91	3.11	3.32	3.52	3.73	3.94	4.20	4.55

Die Konstante der Cellobiose (65-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18°) ist =  $8.30 \times 10^{-4}$ .

Um so überraschender ist die Angabe von A. af Ekenstam<sup>21)</sup>, daß bei ähnlichen Bedingungen (20°, 67-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) der Reaktions-Verlauf durch eine Konstante ausgedrückt werden könne und diese der der Biose gleich sei. Der Irrtum Ekenstams rührt daher, daß er den Reaktions-Verlauf nur im allerersten Stadium mißt (innerhalb der ersten 10—15%) der Spaltung. In diesem Bereich variiert P tatsächlich nur wenig. Ekenstam mißt die abfallende Viscosität und berechnet daraus das mittlere Molekulargewicht zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung. Wir halten dieses Verfahren für viel weniger genau als die Titration. Aus den Molekulargewichten wird eine Größe  $k = (M - M_t)/t \cdot M \cdot M_t$  berechnet, deren Konstanz besagen würde, daß in gleichen Zeiten gleich viel Bindungen aufgespalten werden, und zwar unabhängig von der Menge der noch vorhandenen spaltbaren Bindungen<sup>22)</sup>. Weder die Versuche Ekenstams, noch ihre theoretischen Ableitungen sagen etwas gegen unsere Ergebnisse aus. Das gilt auch für seine Folgerungen, insbesondere die Behauptung, 52-proz. Schwefelsäure sei kein geeignetes Medium für die Spaltversuche.

<sup>20)</sup> Die Formel ist von W. Kuhn, B. **63**, 1509 [1930], (Formel 11b) entwickelt. Die optischen Werte sind nach Formel (7; 11b), B. **63**, 1524 [1930], berechnet.

<sup>21)</sup> Svensk kem. Tidskr. **46**, 157 [1934].

<sup>22)</sup> Näheres in der Arbeit von G. Blomqvist.

In jüngster Zeit sind zwei Arbeiten erschienen, die sich mit der Chemie der Cellotriose befassen, die schon erwähnte von K. Hess und K. Dziengel<sup>23)</sup>, sowie eine von F. Klages<sup>24)</sup>. Das wesentliche Ergebnis der ersten Arbeit ist die Reindarstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Acetyl-cellotriose. Ein weiterer Fortschritt ist eine Erkenntnis, die zwar nicht ausgesprochen ist, ohne die jedoch die Arbeit unverständlich wäre: daß sich die Cellotriose völlig zwanglos als nächstes polymer-homologes Oligosaccharid der Cellobiose anreihet und in valenz-chemischer Hinsicht keine anderen Vorstellungen verlangt als das Disaccharid. Mit anderen Worten: Wenn in der Biose eine gewöhnliche Glucosid-Bindung vorliegt, so gilt dasselbe für die beiden Bindungen der Triose. Damit ist, soviel wir sehen, das letzte Hindernis für unsere Verständigung mit K. Hess beseitigt. Denn von den Oligosacchariden führt ein gerader Weg zum Polysaccharid, wie der eine von uns seit 15 Jahren zu beweisen sucht und inzwischen bewiesen zu haben glaubt.

Die Auffassung, daß die Cellotriose, insbesondere ihr krystallines Methylderivat<sup>24)</sup>, die Schlüsselstellung des Cellulose-Problems einnimmt, vertritt auch F. Klages. Die Konstitution und Konfiguration, die bereits durch Abbau, Analyse und eine eindeutige Synthese<sup>25)</sup> gesichert waren, bestätigt F. Klages durch Isolierung von Abbauprodukten. Er ergänzt unsere Angaben über das Molekulargewicht (Campher; ber. 658, gef. 640; glucosidisches Methyl ber. 4.71, gef. 4.64) durch die Feststellung, daß die methylierte Cellotriose durch eine Membran mit derselben Geschwindigkeit diffundiert wie methylierte Raffinose. Beide Methyl-trisaccharide zeigen in äußerst verdünnter Lösung ein kryoskopisches Verhalten, das ebenso wie die Erscheinungen bei der isothermen Destillation nach Ulmann<sup>26)</sup> auf eine scheinbare Dissoziation schließen läßt. Wir begrüßen es, daß Klages sich unserer seit Jahren vertretenen Auffassung anschließt, daß für die Erforschung der Cellulose konstitutions-chemische Ergebnisse maßgebend sind, und daß die Unstimmigkeiten im osmotischen Verfahren die konstitutions-chemischen Beweise nicht entkräften können, sondern lediglich anzeigen, daß hier die Grenze der Gültigkeit der Raoult'schen Gesetze und der auf sie gegründeten Methodik erreicht ist<sup>27)</sup>. Um so mehr halten wir die Aussage von Klages für längst überholt, daß die „grundsätzliche Frage, ob die Cellulose aus langen, kettenförmigen oder nur aus kleinen, durch starke Assoziationskräfte zusammengehaltenen Molekülen aufgebaut ist, noch immer nicht endgültig gelöst werden konnte“.

#### Schlußbetrachtung.

Über den Hergang bei der Verzuckerung der Cellulose lassen sich nunmehr recht spezielle Aussagen machen.

<sup>23)</sup> A. 520, 71 [1935].

<sup>24)</sup> K. Freudenberg u. K. Friedrich, Naturwiss. 17, 959 [1929], 18, 1114 [1930]; dieselben, B. 63, 1963 [1930]; W. N. Haworth, E. L. Hirst u. K. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 824; K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, A. 494, 41 [1932].

<sup>25)</sup> Aus 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid und Heptacetyl-1-chlor-cellobiose, K. Freudenberg u. W. Nagai, A. 494, 63 [1932]. — Natürlich ist die Ausbeute bei der Bildung eines solchen komplizierten Glucosids gering; wollte man sie deshalb anzweifeln, so müßte man erst recht die Glucose-Synthese von E. Fischer bestreiten!

<sup>26)</sup> B. 66, 495 [1933], 67, 818 [1934].

<sup>27)</sup> vergl. K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933; derselbe, Chemiker-Ztg. 59, 506 [1935].

Die Vorstellung, daß von der Triose aufwärts jedes Spaltstück mit einer Endbindung nach  $k_2$ , mit allen übrigen Bindungen nach  $k_n$  reagiere, hat eine geeignete Grundlage für die Berechnung ergeben. Daß sie jedoch nur eine Annäherung ist, zeigt sich aus folgendem:  $k_3$  müßte das Mittel von  $k_2$  und  $k_n = 0.69 \times 10^{-4}$  sein, wurde jedoch etwas niedriger gefunden ( $0.636$  bis  $0.640 \times 10^{-4}$ ),  $k_4$  müßte das Mittel von  $k_2$  und  $2k_n = 0.56 \times 10^{-4}$  sein (gef.  $0.506-0.520 \times 10^{-4}$ ),  $q$  wäre mit  $2.25$  etwas zu hoch. Diese Unterschiede halten wir für real; eine genaue Berechnung der Cellulose-Spaltung müßte zum mindesten auf  $k_3$  neben  $k_2$  und  $k_n$  Rücksicht nehmen. Wenn man annimmt, daß von  $k_4$  an aufwärts die mittlere Konstante für beide Endbindungen =  $k_3$  ist und alle übrigen Bindungen nach  $k_n$  reagieren, so würde die Anfangskonstante des Viererstücks das Mittel von  $2k_3 + k_n = 0.515 \times 10^{-4}$  und  $q = 2.08$  sein. Es ist kein Zweifel, daß diese Vorstellung der Wirklichkeit noch etwas näher kommt.

Damit hat sich für die Cellulose und ihre Oligosaccharide genau das gleiche ergeben, was an den Polypeptiden des Glykokolls gefunden wurde<sup>28)</sup>. Darüber haben wir geschrieben<sup>29)</sup>: „Wenn die an der Kinetik der Peptid-Spaltung 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  $k_3$ “.

Heute läßt sich hinzufügen, daß im Viererstück die Randbindungen wahrscheinlich mit einer mittleren Geschwindigkeit reagieren, die zwischen  $k_3$  und  $k_n$  liegt, aber von  $k_3$  nur wenig verschieden ist, und daß die Konstante der Mittelbindung ähnlich wie  $k_n$  ist, aber um einen kleinen Betrag nach  $k_3$  hinneigt. Mit dieser Annahme werden für  $q$  Werte unter  $2$  erhalten.

Was für Polysaccharide<sup>30)</sup> und Polypeptide ein und derselben Aminosäure gilt, läßt sich auch auf andere Homolog-Polymere übertragen. Ein normaler Kohlenwasserstoff muß bei der Krackung in der ersten Reaktionsstufe denselben Gesetzen folgen, den Idealfall vorausgesetzt, daß die Zerfalls-Reaktion an allen Stücken nur von einer Art ist. Auch die technische Holz-Verzuckerung unterliegt in ihrer ersten Phase dieser Kinetik, die allerdings von Diffusions- und Auflösungs-Vorgängen überdeckt ist<sup>31)</sup>.

Bei verschiedenen Gelegenheiten ist ausgeführt worden, daß die Frage nach kleinen oder großen Molekülen der Cellulose von vornherein unwesentlich war, da zu jeder Zeit die Gründe für die Hauptvalenz-Bindungen und großen Moleküle ausgereicht haben. Die Kernfrage der Cellulose-Chemie, jetzt mehrfach bejaht, ist vielmehr folgende: Kehren im Polysaccharid ausschließlich die Bindungen der Cellobiose wieder? Nachdem die übrigen Oligosaccharide bekannt wurden, konnte die Frage zerlegt werden: Enthalten

<sup>28)</sup> Werner Kuhn, C. C. Molster u. K. Freudenberg, B. **65**, 1179 [1932].

<sup>29)</sup> l. c. 2 e, S. 21.

<sup>30)</sup> Wir haben auch die Hydrolyse der Maltose und Stärke neu bearbeitet (K. Freudenberg, Faraday-Soc., Sept. 1935) und werden später darüber berichten im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Schardinger-Dextrine. Neuerdings ist die Krystallisation des methylierten  $\alpha$ -Dextrins gelungen (Schmp.  $204^\circ$ ;  $[\alpha]_D$  in Chloroform +  $162^\circ$ ). Hierdurch ist die Aufklärung dieses Dextrins möglich geworden. Auch das methylierte  $\beta$ -Dextrin krystallisiert.

<sup>31)</sup> Bezüglich der Holz-Hydrolyse mit verdünnter Säure vergl. l. c. 2 e, S. 25.

die Oligosaccharide nur eine Bindungsart, und zwar die der Cellobiose, und führt von ihnen eine gerade Linie zum Polysaccharid, das alsdann sozusagen die Extrapolation der Oligosaccharide wäre?

Die Beweise für eine solche Konstitution und Konfiguration der Cellulose sind heute die folgenden:

#### I) Konstitutions-chemisch:

Methyl-cellobiose zerfällt in 1 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetramethyl-glucose, Methyl-cellobiose zerfällt in 2 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetramethyl-glucose, Methyl-cellobiose zerfällt in 3 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetramethyl-glucose, Methyl-cellulose zerfällt in mehrere hundert Mol. Tri- und 1 Mol. Tetramethyl-glucose.

Tri- und Tetramethyl-glucose, Cellobiose, Methyl-cellobiose und -triose sind vollständig aufgeklärt und synthetisiert.

#### II) Polarimetrisch:

Die molekulare Drehung ändert sich von der Biose an aufwärts in großer Annäherung additiv um die Drehung von 1 Mittelstück für die Triose, von 2 Mittelstücken für die Tetraose usw.

Die Drehung dieser Mittelstücke ist nahezu gleich der molekularen Drehung  $[M_{\infty}]/\infty$  der Einheit in der Cellulose.

#### III) Reaktions-statisch:

Die Ausbeute an Biose führt zu dem Schluß, daß die Biose-Bindung konstitutions-chemisch und konfiguratив als einzige in der Cellulose vorhanden ist.

#### IV) Reaktions-kinetisch:

Der Spaltungsverlauf der Tri- und Tetraose, sowie der Cellulose kann mit großer Genauigkeit erfaßt werden mit Hilfe der Vorstellung, daß alle Bindungen, auch die des Polysaccharids, von einer Art, und zwar der der Cellobiose-Bindung, sind. Auch die Durchrechnung der polarimetrisch ermittelten Kurven zeigt, daß alle Bindungen sterisch gleich sind.

Die Beweisgruppe I ist unzureichend, weil über die Konfiguration nichts ausgesagt ist. Gruppe II und IV sind, jede für sich, ausreichend und bündig. Zur vollständigen Beschreibung setzen sie die Kenntnis der Konstitution und Konfiguration der Biose voraus. Gruppe III setzt gleichfalls die Kenntnis der Biose voraus, sowie die aus I oder II oder IV, sowie anderen Beobachtungen folgende Tatsache, daß die Cellulose hochmolekular ist.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß für die analytische Erforschung hochpolymerer Substanzen, insbesondere optisch aktiver, von der klassischen Konstitutions-Chemie ausgehend und stets auf ihr fußend, neue Methoden entwickelt wurden, die nunmehr, an der Cellulose wenigstens, in großen Zügen abgeschlossen sind.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Für die Gewährung eines Stipendiums (an G. Blomqvist) gebührt der Åbo Akademi ehrerbietiger Dank.