

war ein Niederschlag von feinen Nadeln entstanden, der, mit Äther behandelt, rein weiß wurde und bei etwa 280° unt. Zers. schmolz.

4.025 mg Stbst.: 0.453 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{30}H_{24}N_4$ (440.2). Ber. N 12.73. Gef. N 13.0.

Beim Erhitzen des *peri*-Truxons mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° konnte eine Umlagerung in das α -Truxon nicht sicher beobachtet werden, doch wurde eine glasige Masse erhalten, die bedeutend höher schmolz als *peri*-Truxon.

Rostock, Oktober 1935.

417. L. Zechmeister und G. Tóth: Über Cellotriose (Bemerkungen zu den jüngsten Arbeiten der HHRn. K. Hess und K. Dziengel, sowie C. Trogus und K. Hess).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Die im August-Heft der „Berichte“ erschienenen Abhandlungen der genannten Autoren¹⁾ bringen neues Versuchsmaterial über das drittletzte Spaltprodukt der Cellulose; namentlich werden die Kenntnisse auf diesem Gebiete durch Überführung unserer Peracetyl-cellotriose²⁾ in die Hendekamethyl-triose von K. Freudenberg³⁾ bereichert und abgerundet. Leider ist aber die Einstellung gewisser Tatsachen in den zitierten Mitteilungen eine derartige, daß wir zur nachfolgenden Entgegnung gezwungen sind.

Schon früher wurde, gemeinsam mit H. Mark⁴⁾, darauf aufmerksam gemacht, daß die Auffassung der Hessschen Schule über die Oligosaccharide der Cellulose-Reihe mehrfach Wandlungen durchgemacht hat, und daß sogar in einer und derselben Abhandlung Ansichten geäußert wurden, die schwer miteinander in Einklang zu bringen sind. So steht z. B. bei K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess⁵⁾ (S. 1455) der Satz: „Wir stimmen daher der Auffassung von Zechmeister zu, daß in der Cellotriose ein einheitliches chemisches Individuum vorliegt“. Dennoch wird (S. 1457) geschlossen, „daß in der Cellotriose eine unter den bisherigen Versuchsbedingungen 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“.

Trotzdem wir zu den Einwänden von K. Hess und Mitarbeitern bereits vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren Stellung genommen hatten⁴⁾ und die Reinheit und Homogenität unserer Triose-Präparate erneut, und zwar auch röntgenometrisch, erhärteten, machen uns nun K. Hess und K. Dziengel (l. c.) den folgenden

¹⁾ B. 68, 1594, 1605 [1935].

²⁾ R. Willstätter u. I. Zechmeister, B. 62, 722 [1929]; L. Zechmeister u. G. Tóth, B. 64, 854 [1931].

³⁾ 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]; vergl. auch W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 824.

⁴⁾ B. 66, 269 [1933].

⁵⁾ B. 65, 1454 [1932].

Vorwurf: „Es kann heute kein Zweifel mehr bestehen, daß das von L. Zechmeister und G. Tóth... an H. Mark und 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... hervorgeht, übereinstimmend mit unseren früheren Präparaten... 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... Dieses wechselnde Verhalten derartiger Präparate entspricht durchaus unserer Erfahrung an dem durch Acetolyse erhaltenen, noch nicht völlig von Hydrat-cellulose befreiten Cellotriose-Präparaten“.

Aus diesem Textteil, sowie aus dem Gedankengang der in der Überschrift zitierten Arbeiten, dürfte der unbeteiligte Leser folgern, daß sich mit Präparaten, die von uns als rein bezeichnet wurden, das Röntgen-Bild von Hydrat-cellulose erhalten läßt. Es sei indessen betont, daß wir an keiner Stelle angegeben oder auch nur angedeutet haben, daß Cellotriose ein solches Röntgen-Diagramm liefere. Ganz im Gegenteil: in unserer einzigen Abhandlung, in der röntgenometrische Angaben stehen, nehmen wir gegen diese Auffassung Stellung, z. B. mit den Worten: „so ist doch aus ihnen mit aller Sicherheit zu entnehmen, daß man weder amorphe Substanzen vor sich hat, noch Hydrat-cellulose“⁴⁾.

Vor mehreren Jahren, als wir mitten in der Fraktionierung von Zellstoff-Hydrolysaten standen, war Hr. G. v. Susich so freundlich, im Laboratorium von Hrn. H. Mark mehrere unserer unfertigen Fraktionen zu messen. Wir haben die damals erhaltenen hydrat-cellulose-artigen Diagramme als vorläufige betrachtet und nirgends veröffentlicht. Es wurde uns erst nachträglich bekannt, daß diese in die Monographie von J. R. Katz⁵⁾ aufgenommen wurden, wofür die Verantwortung gewiß nicht uns zufällt.

Wir erlauben uns, Hrn. Katz darauf aufmerksam zu machen, daß die Literatur-Angabe auf S. 105 seines schönen Buches lückenhaft ist. Das Diagramm der Cellotriose wurde 1932 von K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess mitgeteilt und von uns, gemeinsam mit H. Mark, anfangs 1933 bestätigt. Das 1934 erschienene Katzsche Werk übergeht diese Arbeiten und bringt unveröffentlichte, überholte Diagramme, auf Grund einer brieflichen Mitteilung von G. v. Susich^{6a)}.

Auf die jüngste Bemerkung von K. Hess und K. Dziengel, daß unsere Präparate ein „wechselndes Verhalten“ gezeigt hätten, sei daher Folgendes entgegnet: Ist für einen neuen Körper ein Kennzeichen gefunden worden, das von den weiter arbeitenden Autoren noch unreif für die Veröffentlichung gehalten, nur privatim Kollegen mitgeteilt wird, und erfolgt später die Publikation der endgültigen, von der ersten verschiedenen Angabe, so dürfte der unvoreingenommene Kritiker der Substanz kaum ein „wechselndes Verhalten“ zuschreiben. Wie lehnen den Anspruch ab, daß der Reinheitsgrad unserer besten Cellotriose-Präparate von solchen von K. Hess und Mitarbeitern übertroffen wurde.

Unsere Versuche, in deren Verlauf die analysen-reine Triose acetyliert, das Peracetat öfters umkristallisiert und schließlich von den sauren Gruppen

⁵⁾ Die Röntgen-Spektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben (Urban u. Schwarzenberg, Wien 1934).

^{6a)} vergl. auch G. J. Leuck u. H. Mark, Journ. Americ. chem. Soc. **56**, 1959 [1934].

wieder befreit wurde, schließen die Anwesenheit von Hydrat-cellulose aus. Denn die Konstanten des Ausgangs-, sowie des Endproduktes, darunter die Jodzahlen und die Drehwerte, fallen scharf zusammen, trotzdem etwa 50% des Materials in den Mutterlaugen verblieben sind. Auch von C. Trogus und K. Hess wird ihre frühere Annahme einer „Molekülverbindung“ nunmehr stark modifiziert.

In bezug auf die anderen Oligosaccharide schreiben C. Trogus und K. Hess: „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 zeigen⁷⁾, so kommt man zu der Überzeugung, daß auch diese Präparate noch einer besonderen Untersuchung unterworfen werden müssen, bevor ihre Einheitlichkeit als gesichert gelten kann“. Auf Grund der obigen Ausführungen bitten wir die HHrn. Autoren, in ihren geplanten Publikationen die Verantwortung nur von solchen Angaben uns zuzuschreiben, die wir tatsächlich veröffentlicht haben.

Im Verlaufe seiner bekannten Untersuchungen hat K. Hess die Kettenstruktur der Cellulose und ihrer nieder-molekularen Bausteine entschieden verneint und sogar die von K. Freudenberg und W. Nagai⁸⁾ durchgeführte Synthese der Undecamethyl-celotriose, welche ein besonders gutes Argument für das Ketten-Prinzip ist, als „unübersichtlich“ abgelehnt⁶⁾. Jetzt, da K. Hess und K. Dziengel den gleichen Körper im Wege des Zellstoff-Abbaues selbst erhalten hatten, würden wir eine klare Stellungnahme der Hessschen Schule zur Grundauffassung betr. Cellulose-Struktur begrüßen.

418. Helmuth Scheibler und Maximilian Depner: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, XI. Mitteil.: Über die bei chemischen Reaktionen erfolgende Kohlenoxyd-acetal-Spaltung der Ester und Amide der Diphenoxy-essigsäure.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1935.)

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenoxy-essigsäure-äthylester, $(C_6H_5O)_2CH.CO.OC_2H_5$, war Diphenoxy-keten-diäthylacetal, $(C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$, erhalten worden¹⁾. Diese Reaktion vollzieht sich offenbar in analoger Weise wie die Bildung von Keten-diäthylacetal aus Essigsäure-äthylester²⁾ und von anderen substituierten Keten-acetalen aus den zugehörigen Estern³⁾. Diphenoxy-keten-diäthylacetal ist als das unsymmetrisch durch je 2 Äthoxy- und 2 Phenoxy-Gruppen sub-

⁷⁾ Als Beleg wird neben dem Katzschen Werk eine Arbeit von F. Klages zitiert; eine Kritik der letzteren veröffentlichten wir B. 66, 270 [1933].

⁸⁾ A. 494, 63 [1932]; B. 66, 27 [1933].

¹⁾ H. Scheibler u. E. Baumann, B. 62, 2059 [1929].

²⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, B. 66, 428 [1933].

³⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, A. 458, 21 [1927].