

der Sirup mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das Acetylierungsmittel wurde im Vak. nach Möglichkeit entfernt und das sirupöse Acetat (18 g) unter denselben Bedingungen wie die übrigen Acetate der Acetolyse unterworfen. Die Enddrehung betrug etwa $+1^\circ$. An Heptacetat ließen sich 2.3 g (9.5% d. Th.) gewinnen neben Spuren von α -Pentacetat (0.21 g); der Rest wollte nicht kristallisieren.

β -Methyl-glucofuranosid, das aus reinem β -Methyl-glucofuranosid-5.6-carbonat hergestellt worden war⁷⁾, lieferte nach der Acetylierung und Acetolyse eine $+0.96^\circ$ drehende Lösung, aus der 14% (d. Th.) Heptacetat isoliert werden konnten. Pentacetat wurde aus dem sirupösen Rest nicht erhalten.

Auch das Heptacetat der Galactose ist bekannt⁸⁾. N. W. Pirie⁹⁾ hat neuerdings Heptacetyl-*d,l*-galactose als einziges kristallisierendes Produkt der Acetolyse von Agar-Agar erhalten. Er hat daraus geschlossen, daß in diesem Polysaccharid mindestens ein Teil der Galactose in der Aldehydform vorliegen müsse. Nachdem sich gezeigt hat, daß bei der Glucose auch aus Derivaten der Ringformen das der offenen Form zugehörige Heptacetat bei der Acetolyse gebildet wird, ist der Schluß von N. W. Pirie nicht mehr beweiskräftig.

55. Kurt H. Meyer: Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose, V. Mitteil.¹⁾.

[Aus d. Laboratoires de chimie inorgan. et organ. d. Universität Genf.]
(Eingegangen am 28. Dezember 1936.)

In der anorganischen Chemie ist es heute allgemein üblich, die chemischen Formeln fester Körper durch genaue Angaben über die Anordnung der Atome im Krystallgitter zu präzisieren und damit gewissermaßen die Strukturformel zu einem räumlichen Modell mit genauen Angaben über Atomabstände und Valenzwinkel auszugestalten. Wenn die entsprechende Entwicklung in der organischen Chemie noch nicht im gleichen Maße eingetreten ist, so erklärt sich dies wohl daraus, daß bei den meisten Verbindungen das Raummodell dem Organiker nicht viel mehr sagt als die chemische Formel. Denn die Reaktionsweise der organischen Verbindungen, die den Organiker am meisten interessiert, wird im flüssigen oder gelösten Zustande untersucht, in welchem die Frage nach der Lagerung der Atome im festen Zustande bedeutungslos wird.

Eine Ausnahme hiervon macht die Klasse der hochpolymeren Naturstoffe, unter ihnen auch die Cellulose. Ihre technisch wichtigen Reaktionen, nämlich ihre Gewinnung, die Bleiche, die Färberei und die Überführung in chemische Derivate spielen sich fast durchgängig im festen Zustande ab; eine Kenntnis der Anordnung der Atome und Moleküle in diesem Zustande erscheint hier von ungleich größerem Werte als bei niedriger molekularen Verbindungen. Es sind ferner die Eigenschaften verschiedener Cellulosepräparate in erster Linie

⁷⁾ W. N. Haworth u. C. R. Porter, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2796; W. N. Haworth, C. R. Porter u. A. C. Wayne, ebenda **1932**, 2254.

⁸⁾ F. Micheel, H. Ruhkopf u. F. Suckfüll, B. **68**, 1523 [1935].

⁹⁾ Biochem. Journ. **30**, 369 [1936].

¹⁾ Frühere Mitteil.: B. **61**, 593 [1928]; Ztschr. physik. Chem. [3] **2**, 115 [1929]; (B) **4**, 431 [1929]; Helv. chim. Acta **19**, 68 [1936].

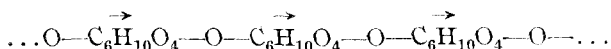
durch ihre Textur bestimmt; daraus ergibt sich ohne weiteres die Frage nach der molekularen Morphologie: nach der räumlichen Anordnung der Atome zum Molekül, der Moleküle zur Micelle und der Micelle zur Fibrille und zur Faser.

In der folgenden Arbeit behandeln wir die Frage nach dem Feinbau der kristallinen Cellulose-Micelle („Raummodell der Cellulose“), wie sie sich auf Grund des heutigen Tatsachenmaterials ergibt.

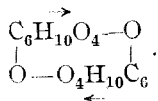
I) Bisherige Arbeiten über den Feinbau der Cellulose.

Im Jahre 1921 hat Polanyi²⁾ aus röntgenographischen Beobachtungen eine rhombische Elementarzelle berechnet und aus der Symmetrie der Zelle folgenden Schluß gezogen:

Entweder besteht die Cellulose aus Ketten von der Form:



oder aus Ringen von der Form:



Wie von Polanyi ausgeführt wird, ist dieses Ergebnis mit dem chemischen Befund vereinbar, daß Cellobiosebindungen zu mindestens 30% vorliegen.

Herzog hat die Polanyische Folgerung in etwas abweichender Form aufgenommen. Wenn die Cellulose aus kettenförmig aneinander gereihten Glucoseresten bestehe, so seien immer Ketten zu vier zusammengefaßt; die Abschnitte von je zwei Hexoseresten seien auf keine Weise ausgezeichnet und die Cellobiose wäre also nicht präformiert³⁾.

Beide Forscher haben darauf verzichtet, aus den vorhandenen Daten ein Raummodell ähnlich den Braggschen Modellen aromatischer Kohlenwasserstoffe aufzustellen. Das erste Raummodell der Cellulose stammt vielmehr von Sponsler und Dore⁴⁾.

Diese Forscher fußten auf eigenen röntgenographischen Untersuchungen, die zu anderen Ergebnissen, als Polanyi erhalten hatte, führten und Anlaß zu einer kurzen Auseinandersetzung zwischen Sponsler und Polanyi⁵⁾ gaben.

Unter Benutzung der Braggschen Abstandsregeln und der Haworthschen Glucoseformel stellten sie ein Raummodell für den Glucoserest auf; diese Reste fügten sie nun zur Hauptvalenzkette entlang der Faserachse zusammen, wobei 2 Glucosereste von je 5.15 Å Länge die Faserperiode ausfüllten. Bei der von ihnen gewählten Aufnahmetechnik hatten sie einen starken Reflex für die Interferenz 010 erhalten, die dem Abstand 10.3 Å entlang der Faserachse entspricht. Dies bedeutet, daß dieser Abstand (Faserperiode) nicht unterteilt ist und daß daher die beiden Glucosereste nicht in der gleichen Richtung zur Faserachse angeordnet sind. Sie schlossen daher mit großer Bestimmtheit, daß die Richtung der beiden zu einer Kette ge-

²⁾ Naturwiss. **9**, 288 [1921].

³⁾ vergl. Entgegnung an Herzog: K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 940 [1928].

⁴⁾ Coll. symp. Monograph. **1926**, 174.

⁵⁾ Naturwiss. **16**, 263 [1928].

hörenden Glucosereste in bezug auf die Faserachse entgegengesetzt sei. Dies führte sie zu dem in Fig. 1 abgebildeten Modell, dem eine Strukturformel mit abwechselnden 1.1-glucosidischen und 4.4-Ätherbindungen entspricht. Die in der organischen Chemie verbreitete Annahme, daß es sich um Ketten nach dem Cellobioseprinzip handelt, schließen sie mit folgenden Worten aus:

„Since cellulose yields upon acetolysis cellobiose, it has been assumed that cellulose contains units having the cellobiose linkage.

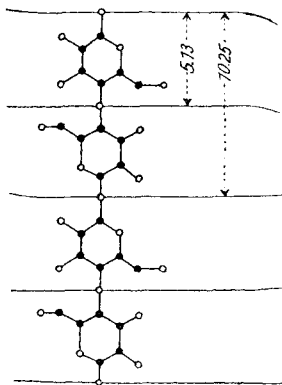


Fig. 1. Raummodell von Sponsler und Dore.

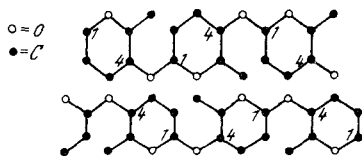
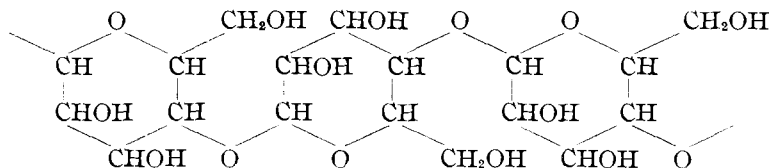


Fig. 2. Raummodell nach Haworth.

If this assumption were correct, the chains of glucose units extending in the direction of the fiber length would necessarily be joined by 1-4 linkages and the X-Ray diffraction pattern would be based on C_6 units all oriented alike, whereas the pattern is that of C_{12} units in which the alternate glucose nuclei are reversed.“

Die Arbeit von Sponsler und Dore forderte die Kritik von W. N. Haworth heraus. Haworth⁶⁾, dem wir die heute gültige Formel der Glucose und der Cellobiose verdanken, kam auf Grund seiner Arbeiten über die Cellobiose zu folgender Formulierung der Cellulose:



Er nahm also an, daß die Glucosereste in der Cellulose durch die gleichen Bindungen zusammengehalten werden wie in der Cellobiose, welche letztere also in der Cellulose präformiert sei. Diese Annahme war mit großer Bestimmtheit bereits von Jacobson⁷⁾ ausgesprochen worden und war von Klein⁸⁾ sowie später von Haworth⁹⁾ und gleichzeitig von Freudenberg¹⁰⁾ durch Versuche über die Ausbeute an Cellobiose gestützt worden. Ohne näher auf die Beweisführung Sponslers einzugehen, sprach Haworth¹⁾ die Meinung aus, daß das Sponslersche Modell korrigiert werden müsse und machte auch selbst den Vorschlag eines räumlichen Modells, das in Fig. 2 wiedergegeben

⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 548 [1928]; Journ. chem. Soc. London **1928**, 621. Die Formel ist in der von Haworth selbst gewählten Schreibweise wiedergegeben.

⁷⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Tl. 2, S. 1024 [1913].

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **25**, 1909 [1912].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **120**, 193 [1921].

¹⁰⁾ B. **54**, 767 [1921].

ist. Er nimmt an, daß die unvollkommenen Sechsecke zwischen den geschlossenen Sechsecken der Glucosereste den gleichen röntgenographischen Effekt haben könnten wie die Glucosereste selbst. Dieser Vorschlag war aber bereits mit unseren damaligen Kenntnissen über die geringste Entfernung von nicht chemisch miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen unvereinbar. Die Distanz zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 2 benachbarter Ringe, die nicht unter 3.5 \AA betragen kann, wird im Haworth'schen Vorschlag zu 1.5 \AA angenommen. Haworth hat seinen Vorschlag später stillschweigend fallen gelassen.

Um die gleiche Zeit haben Kurt H. Meyer und H. Mark¹¹⁾ das Problem der räumlichen Atomanordnung in den Cellulose-Krystalliten in Angriff genommen. Auf Grund neuer Versuche wurde eine monokline Elementarzelle aufgestellt und ferner gezeigt, daß der von Sponslers mit 010 indizierte Reflex tatsächlich 110 darstellt, also eine zur Faserachse geneigte Ebene. Damit war die Sponslersche Beweisführung hinfällig geworden, und es konnte ein anderes Modell aufgestellt werden. Es wurde röntgenographisch gefunden, daß im Cellulose-Krystalliten digonale Schraubenachsen entlang der Faserrichtung laufen. Dies war ein bestimmter Hinweis für das aufzustellende Modell. Baut man nämlich die Formel der Cellobiose zu einem Raummodell aus, so findet man, daß bei spannungsfreier Anordnung ein Glucoserest zum anderen um 180° um die Molekülachse verdreht ist, daß also die digonale Schraubenachse sich bereits in der Cellobiose findet. In der Cellulose ziehen also durch den ganzen Krystallit Cellobioseschrauben oder chemisch gesagt Cellobioseketten entlang der Faserrichtung. Das von Meyer und Mark gewählte Modell eines Cellobioseresestes aus einer Cellulosekette ist in Fig. 3 abgebildet.

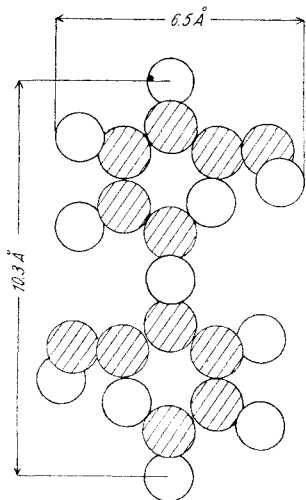


Fig. 3. I. Modell eines Cellobioseresestes nach Meyer und Mark.

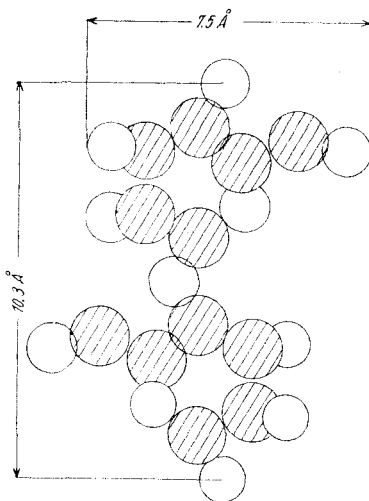


Fig. 4. II. Modell eines Cellobioseresestes, aufgestellt auf Grund der Berechnungen von Andress.

¹¹⁾ B. 61, 593 [1928]; Ztschr. physik. Chem. (B) 2, 115 [1929].

Von dem Sponlerschen Modell wurden nur die Annahmen übernommen, daß die Ketten in der Faserrichtung angeordnet sind, daß die Glucosereste flach in einer Ebene liegen und daß 2 Reste einer Kette die Faserperiode ausfüllen.

Bei eingehender Diskussion aller Tatsachen kamen Meyer und Mark dann zur Wahl der Raumgruppe C_2^2 , in welcher die zwei den Elementarkörper durchziehenden Cellulosekettenscharen voneinander unabhängig sind. In ihr sind 2 Anordnungen möglich:

- a) die beiden Kettenscharen laufen in gleicher Richtung,
- b) die zweite Kettenschar läuft in einer der ersten entgegengesetzten Richtung.

Die Verfasser führten ihre weiteren Überlegungen an der mit a) bezeichneten Anordnung durch, die ihnen mit Rücksicht auf das Wachstum in der Pflanze besonders plausibel erschien, ohne jedoch den Fall b prinzipiell auszuschließen.

Die von Andreß¹²⁾ durchgeführte Intensitätsberechnung führte dann zu einer Präzisierung des Raummodelles (Fig. 4). Es ergab sich das in Abbildung 5 gezeigte Raummodell des Elementarkörpers der Cellulose: Die zweite Kettenschar ist gegenüber der ersten um 0.73 der Identitätsperiode in der b-Richtung verschoben.

II) Abänderung und Neuformulierung des Krystallmodells der Cellulose (gemeinsam mit Lore Misch).

Wie oben erwähnt, haben wir uns seiner Zeit für eine gleichsinnige Richtung der beiden Hauptvalenzketten ausgesprochen und die zweite Alternative, daß die beiden Kettenscharen entgegengesetzten Richtungssinn besitzen, zurückgestellt. Wir haben geglaubt, annehmen zu können, daß alle Glucosereste in gleicher Richtung beim Wachstum angefügt würden und demnach auch die fertigen Ketten nur einen Richtungssinn aufwiesen. Es sind nun inzwischen einige Tatsachen bekannt geworden, die eine Revision dieser Ansicht nahe legen.

Demgegenüber hat sich aber gezeigt, daß die Hydratcellulose, die in Form von Kunstseide aus Lösungen ausgefällt wird, dasselbe Gitter besitzt wie die Hydratcellulose, die direkt aus der Ramiefaser bei der Behandlung mit Natronlauge entsteht. Nun ist aber das Krystallgitter in der Lösung völlig zerstört, wenn sich auch die Ketten noch berühren können. Es erscheint also ausgeschlossen, daß man bei der Koagulation Fäden oder Krystallite erhält, in denen alle Ketten gleichgerichtet sind. Vielmehr erhält man aus statistischen Gründen im Faden gleich viel Ketten in jeder Richtung, d. h., daß sich bei der Orientierung dieses Fadens dieselbe Anzahl Ketten nach oben wie nach unten richten. Man muß daher annehmen, daß bei der Entquellung zwei entgegengesetzt gerichtete Kettenscharen am Aufbau des Krystallites beteiligt sind. Die Gleichheit des Gitters dieser Faser mit dem der mercerisierten Ramiefaser verlangt die gleiche Anordnung auch in letzterer und damit auch in der nativen, unmercerisierten Faser selbst, denn man kann sich nicht vorstellen, daß bei dem Mercerisierungsvorgang eine völlige Umdrehung einer Kettenschar stattfindet und muß daher, auch in der nativen Cellulose, die gleiche Anordnung der Ketten in bezug auf ihren Richtungssinn annehmen.

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **2**, 380 [1929].

Außerdem hat sich auch beim Chitin, das biologisch in den Pilzen die Cellulose als Gerüst- und Fasersubstanz vertritt, gezeigt, daß in ihm je 2 benachbarte Ketten entgegengesetzten Richtungssinn besitzen¹³⁾. Auch dadurch wird eine analoge Anordnung für die Cellulose wahrscheinlich gemacht.

Das Cellulose-Modell mit zwei entgegenlaufenden Ketten ist mit den kristallographischen Daten ohne weiteres verträglich. Denn in der von Meyer und Mark für die Cellulose ermittelten Raumgruppe C_2^2 sind die zwei Kettenscharen kristallographisch voneinander unabhängig, so daß sich die neue Anordnung in der gleichen Raumgruppe unterbringen läßt. Es ist aber zu prüfen, ob die neue Anordnung auch so durchzuführen ist, daß die beobachtete Intensität der Interferenzen mit der Berechnung in Übereinstimmung ist.

Bei Beantwortung dieser Frage schien es uns zweckmäßig, auch die Grundlagen, die Andreß, fußend auf dem Stand der damaligen Methodik, bei seiner Arbeit verwandt hatte, nachzuprüfen. Wir haben deshalb neue Aufnahmen von Ramiefaser gemacht und kamen dabei zu einigen Korrekturen der Andreßschen Angaben. Doch nicht nur die Methodik ist weiter fortgeschritten, auch unsere Kenntnisse über Atom- und Molekülabstände haben sich vervollständigt. In dieser Hinsicht weist das Andreßsche Modell einige Härten auf. So sind an verschiedenen Stellen die Valenzwinkel stark abweichend vom Tetraederwinkel angenommen, was besonders in der ausladenden Lage des O-Atoms 1 zum Ausdruck kommt (vergl. Fig. 4). Dies ist eine Folge der Andreßschen Forderung, daß nahezu alle Atome in der a, b-Ebene liegen müssen, um die Intensität der von ihm als stark angegebenen Interferenz von 004 zu erklären. Nach unseren neuen Aufnahmen beruht diese Angabe auf einem Irrtum. Außerdem schwankt der C—C-Abstand zwischen 1.41 und 1.64 Å, und wir wissen heute, daß die aliphatische C—C-Bindung nur sehr wenig von 1.54 Å abweicht. Für den Abstand C—O kommen Werte bis 1.25 Å vor, er sollte 1.40 bis 1.45 Å betragen.

Die OH-Gruppe 3 einer bestimmten Kette im Andreßschen Modell befindet sich in einer Entfernung von nur 2.3 Å von der OH-Gruppe 5 am C-Atom 6 einer Nachbarkette, ein Abstand, der für die Nebenvalenzbindung nach der heutigen Kenntnis als bestimmt zu klein anzusprechen ist. Andreß nimmt diese an sich unwahrscheinliche Lage an, um die von ihm als stark beschriebene Intensität des Reflexes 040 erklären zu können. Er schätzte jedoch die Intensität nach Aufnahmen, die hierfür nicht geeignet sind. Auf einer Aufnahme von Ramiepulver, das wir durch Schneiden von in Paraffin eingebetteter Ramie mit dem Mikrotom herstellten, zeigte sich 040 wesentlich schwächer als 101, 10 $\bar{1}$, 021 + 120 und 002. Damit kommt der Grund für die unnatürliche Lage von O-Atom 5 in Fortfall.

Unter Einhaltung der Atomabstände und der Tetraederwinkel kommen wir zu dem in Fig. 6 für einen Cellobioserest dargestellten Modell. Die Verschiebung

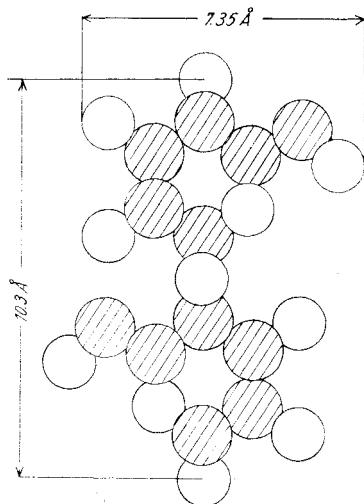


Fig. 6. Neues Modell eines Cellobioserestes

¹³⁾ Helv. chim. Acta 18, 589 [1935].

entgegengesetzt gerichteter Ketten gegeneinander beträgt, wenn man den Brückensauerstoff O_1 als Nullpunkt wählt, 2.9 \AA (Fig. 7). Für diesen Fall tritt eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten ein. Die ausführlichen Berechnungen werden an anderer Stelle veröffentlicht.^{13a)}

Die OH-Gruppe 3 einer Kette ist von der OH-Gruppe 5 einer Nachbarkette um 2.6 \AA entfernt, ein Wert, der mit dem von Bernal¹⁴⁾ für Hydroxylbonds angegebenen Abstand der Sauerstoffatome sehr gut übereinstimmt. Im übrigen ist es möglich, daß die angegebene Lage des O-Atoms 5 nur einen statistischen Mittelwert darstellt. Dieses O-Atom ist von den Atomen der Kette am beweglichsten, und zwar dadurch, daß eine Drehbarkeit um die vorhergehende C—C-Bindung vorhanden ist. Es könnte somit Schwingungen um eine Ruhelage ausführen, die durch seine Lage im neuen Modell (s. Fig. 7) räumlich möglich sind, ohne daß sich der Abstand von 2.6 \AA zur Nachbar-OH-Gruppe wesentlich ändert.

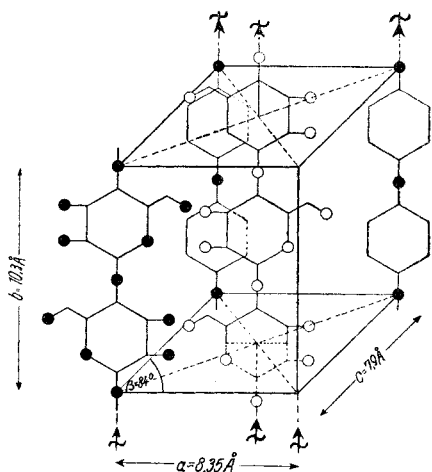


Fig. 5. Schematische Darstellung des Elementarkörpers der nativen Cellulose nach Mark und Meyer.

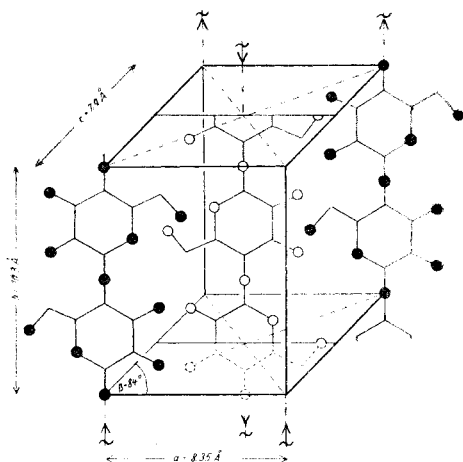


Fig. 7. Schematische Darstellung des Elementarkörpers der nativen Cellulose mit entgegengerichteten Ketten und Punktlagen entsprechend dem neuen Raummodell.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung in Verbindung mit den am Anfang von Abschnitt II erwähnten Tatsachen führen dazu, dem neuen Modell (Fig. 7) eine sehr viel größere Wahrscheinlichkeit als dem alten (Fig. 5) zuzuschreiben. Wir möchten daher das alte Modell aufgeben und durch das neue ersetzen.

III) Verwertung röntgenographischer Daten zur Ermittlung der Konstitution, der Micellgröße usw.

Grenzen der röntgenographischen Aussagen.

Durch die Einführung des neuen Kristallmodells werden eine Anzahl früher gezogener Schlußfolgerungen nicht berührt. Die röntgenographisch

^{13a)} in den *Helv. chim. Acta.* ¹⁴⁾ *Proceed. Royal Soc. London (A)* **151**, 384 [1936].

festgestellte digonale Schraubenachse, die in der Längsrichtung durch die Ketten geht, bedingt, daß sämtliche Glucosereste einer Kette durch die gleichen Bindungen verbunden sind, nämlich die Cellobiosebindung und nur durch die Cellobiosebindung. Diese 1928 mit aller Bestimmtheit ausgesprochene Forderung¹⁵⁾ gilt streng für den gittermäßig geordneten Teil der Cellulose, der mindestens 90% beträgt; sie ist auch nie ernsthaft angezweifelt worden.

Es scheint, daß dieser wesentliche Beitrag, den die röntgenographische Forschung zum Konstitutionsproblem der Cellulose geliefert hat, sehr wenig bekannt ist. Wir vermissen u. a. einen Hinweis darauf in einer kurzen historischen Zusammenfassung Freudenbergs¹⁶⁾, in der er auseinandersetzt, welche Rolle die Beantwortung der Frage, ob andere Bindungen neben Cellobiosebindung vorkommen, in der Celluloseforschung der letzten Jahre gespielt hat. Er selbst hat diesem Problem zusammen mit W. Kuhn seit 1929 eine Reihe von Arbeiten gewidmet; ihr Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der röntgenographisch begründeten Schlußfolgerung, daß nur Cellobiosebindungen in der Cellulose vorkommen. Es kann demnach nur als eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung gewertet werden, nicht als ein erster Beweis.

Was weiterhin die Kettenlänge anlangt, so kann das Röntgenogramm nur über die Größe des gittermäßig geordneten Bestandteils der Cellulose Aussagen machen, nicht aber über den Teil der Ketten, der nicht genau gittermäßig liegt. Röntgenographisch kann man daher nur eine untere Grenze der Kettenlänge entnehmen, die wir früher zu 100 Glucoseresten, heute nach unseren neuen Aufnahmen zu 300 Resten ansetzen möchten. An der spindelförmigen Gestalt der Micelle wird dadurch nichts geändert.

Dagegen ist die Röntgen-Analyse nicht imstande, geringe Abweichungen vom Idealbild der kristallisierten reinen Cellobiosekette zu bemerken. Diese Abweichungen können z. B. die Lage einzelner Atome betreffen. Das O-Atom am C-Atom 6 z. B. hat einen Raum innerhalb des Krystalliten zur Verfügung, der es ihm erlauben würde, mit einer größeren Amplitude zu schwingen als die anderen Atome. Aber auch gewisse chemische Abweichungen vom Idealbild der Cellobiosekette entziehen sich der röntgenographischen Beobachtung. Insbesondere können an den Rändern der Krystallite die Gruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$ hier und da chemisch verändert, z. B. in die Gruppe COOH verwandelt sein. Nach E. Schmidt¹⁷⁾ soll native Baumwollcellulose 0.28% Carboxyl enthalten, was einer Carboxylgruppe auf rund 100 Glucosereste entspricht. Ebenso ist es möglich, daß vereinzelt Querbindungen zwischen benachbarten Ketten vorkommen, z. B. in Form einer Estergruppe zwischen solch einer COOH -Gruppe und einer OH -Gruppe der nächsten Kette. Wenn solche Bindungen unregelmäßig angeordnet sind und nur in geringer Zahl auftreten (z. B. durchschnittlich eine Querbindung auf 30–50 Reste), so führen sie nur zu einer Verwaschung der Interferenzen. Wir möchten dies hervorheben, da kürzlich von P. Karrer¹⁸⁾ beobachtet wurde, daß man native Cellulose nicht völlig methylieren kann, sondern daß etwa 8% der vorhandenen Hydroxylgruppen sich zunächst hartnäckig der Methylierung widersetzen. Es kann sehr wohl sein, daß an Stellen solcher Brücken die

¹⁵⁾ B. **61**, 611 [1928].

¹⁶⁾ B. **69**, 1627 [1936].

¹⁷⁾ B. **68**, 542 [1935].

¹⁸⁾ Helv. chim. Acta **19**, 1192 [1936]; vergl. auch analoge Beobachtungen von Barsha u. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1006 [1936].

benachbarten Hydroxylgruppen sterisch an der Methylierung oder auch schon an der Salzbildung mit NaOH gehindert sind.

Dagegen würde eine Änderung der β -1.4-Verknüpfung in eine α -Bindung sich sofort röntgenographisch bemerkbar machen, da sich damit die Lage eines ganzen Ringes in der Kette wesentlich ändern würde: die Ketten würden dann auch nicht mehr annähernd ihre flache gestreckte Gestalt beibehalten, was mit den Äquatorreflexen nicht vereinbar ist.

Über die Endgruppen der Cellulose vermag die Röntgen-Analyse nichts auszusagen. Wir haben früher die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die endständigen „Aldehyd“-Gruppen durch innere Anhydridbildung maskiert sind. Wir wollen heute darauf hinweisen, daß die entgegenlaufende Anordnung der Ketten mit der Annahme verträglich ist, daß die Ketten nicht offen sind, sondern je 2 Ketten einen großen Ring bilden, indem sie an den Enden der Krystallite miteinander glucosidisch verbunden sind.

Wenn auch die Verwertung röntgenographischer Daten zur Konstitutionsermittlung ihre Grenzen hat, so kann sie doch bei richtiger Handhabung auch für sie zu wesentlichen Ergebnissen führen. Es sei nur an die Aufstellung der heute gültigen Chitinformel¹⁹⁾, an den Ersatz der von chemischer Seite präsentierten *trans*-Formel des Kautschuks²⁰⁾ durch die *cis*-Formel und an die Geschichte der Aufklärung des Cholesterinskeletts erinnert.

56. Gustav Wanag: Direkte Umwandlung des Bis-indandions in Dioxynaphthacenchinon.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Lettlands in Riga.]

(Eingegangen am 9. Januar 1937.)

Bis-indandion (III) stellt man gewöhnlich dar durch Einwirkung von Natriummethylat auf Äthin-diphthalid (I) nach S. Gabriel und E. Leupold¹⁾. Daneben entsteht in beträchtlichen Mengen auch „Iso-äthindiphthalid“ oder Dioxynaphthacenchinon (II). Gabriel und Leupold glauben, daß Dioxynaphthacenchinon aus Äthin-diphthalid entsteht; sie geben auch ein entsprechendes Reaktions-Schema (A). Dieser Ansicht stimmt H. Raudnitz zu²⁾. Nach Th. Posner und R. Hofmeister³⁾ kann Dioxynaphthacenchinon auch aus primär gebildetem Bis-indandion nach Schema B entstehen. Gegen diese Auffassung spricht aber die Tatsache, daß die direkte Umwandlung des fertigen Bis-indandions in Dioxynaphthacenchinon bisher nicht gelungen ist. Nun bemerkt vor kurzem Dufraisse in einer Arbeit, daß er diese Umwandlung verwirklicht hat⁴⁾.

¹⁹⁾ B. 61, 1963 [1928].

²⁰⁾ B. 61, 1939 [1928].

¹⁾ B. 31, 1272 [1898].

²⁾ B. 62, 509 [1929].

³⁾ Th. Posner u. R. Hofmeister, B. 59, 1829 [1926].

⁴⁾ Ch. Dufraisse, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1847 [1936]; die Fußn. ** lautet: „On a réalisé tout au moins le passage du bisdicétohydrindène à l'isoéthindiphthalyle d'abord indirectement (Gabriel et Leupold), puis directement (Ch. Dufraisse et R. Priou: expériences inédites).“