

### Karl Freudenberg: Beiträge zur Chemie der Kohlenhydrate.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten in d. Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 22. Mai 1943.]

(Eingegangen am 31. Mai 1943.)

Emil Fischer hat einmal im Gespräch die Glucose als eintönig bezeichnet. Er verstand darunter die Gleichartigkeit der Carbinole des Moleküls. Und er stellte es als eine Aufgabe der kommenden Zuckerchemie hin, diese Eintönigkeit zu überwinden. Hierzu hat er selbst den Anfang gemacht durch die Synthese der Acetonzucker und der teilweise acylierten Zucker.

Auch sonst hat er das etwas harte Urteil Lügen gestrafft. Hat ihn doch kein anderes seiner großen Arbeitsgebiete in solchem Maße gefesselt, daß er es 35 Jahre hindurch, von der Entdeckung des Phenylhydrazins an bis zu seinem Tode, nicht wieder verlassen hat. Der Meister durfte sich sagen, daß von den Provinzen, die er der Chemie erobert hat, die der Zucker die schönste ist. Die Gebirge aber, die in ihr ragen, die Polysaccharide zu bewältigen, blieb der nachfolgenden Generation überlassen.

Wenn gewisse Arbeitsziele erreicht und die Wege, die dahin geführt haben, zu Ende gegangen sind, so ist man selbst geneigt, die Arbeit als planmäßig und die Wege sowohl wie die Gedanken als gradlinig darzustellen. Wenn ich nun, der freundlichen Aufforderung der Deutschen Chemischen Gesellschaft folgend, meine Beiträge zur Chemie der Kohlenhydrate und insbesondere der Polysaccharide zusammenfassend schildere, so will ich der Ordnung halber von den Monosen über die Oligosaccharide zu den Polysacchariden vordringen, um der Darstellung eine Folgerichtigkeit zu geben, die dem Verlauf der Arbeiten jedoch nur teilweise entspricht.

Es ist durch die Art einer solchen Zusammenstellung begründet, daß die eigenen Arbeiten im Vordergrund stehen und die Beiträge anderer Autoren nur angeführt werden, wenn sie sich unmittelbar damit berühren.

#### Natürliche Gallussäureester der Zucker (Gallotannine).

An den Polypeptiden und Polysacchariden, zu denen er auch die Disaccharide rechnete, hatte E. Fischer die Vorstellung vom Aufbau hochmolekularer Naturstoffe durch Verknüpfung (er nannte sie Kupplung) von Bausteinen mit bifunktionellen Gruppen gewonnen. Statt „Makromolekül“ sagte er „Riesenmolekül“ und was heute „Hauptvalenzkette“ heißt, wurde damals einfach „Kette“ genannt. E. Fischer vermutete auch in den als hochmolekular angesprochenen Gerbstoffen der Tanninklasse ein solches Bauprinzip, und zwar eine depsidartige, d. h. esterartige Verknüpfung von Gallussäure. Bekanntlich trifft dies nur beim chinesischen Tannin und auch da nur in einem sehr beschränkten Umfange zu. Dafür war in den Polyacylverbindungen der Zucker ein neuer Verbindungstyp gefunden, und mit der Erlaubnis meines Lehrers wandte ich die gewonnenen Erfahrungen auf den Gerbstoff der Hamamelis an. Er erwies sich als der 2-fache Gallussäureester einer Aldohexose mit verzweigter Kette<sup>1-3</sup>). O. Th. Schmidt hat später in schönen Arbeiten die vollständige Aufklärung der Hamamelose durch die Synthese der zugehörigen Hexonsäure erbracht<sup>4</sup>). Die Hama-

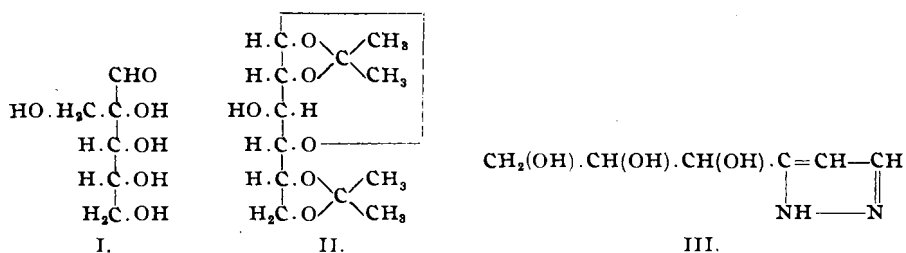
<sup>1</sup>) E. Fischer u. K. Freudenberg, B. **45**, 2709 [1912].

<sup>2</sup>) K. Freudenberg, B. **52**, 177 [1919].

<sup>3</sup>) K. Freudenberg u. Fr. Blümmel, A. **440**, 45 [1924].

<sup>4</sup>) O. Th. Schmidt, A. **476**, 250 [1929]; O. Th. Schmidt u. C. C. Weber-Molster, A. **515**, 43 [1934]; O. Th. Schmidt u. K. Heintz, A. **515**, 77 [1934].

melose (I) ist die 2-Oxy-methyl-*d*-ribose. Im Gerbstoff sind die beiden primären Carbinole mit Gallussäure verestert.



Isomer mit dem Hamamelitannin ist eine Digalloylglucose, die als Spaltstück der Chebulinsäure, eines Gerbstoffes aus Myrobalanen (Früchten von *Terminalia chebula*), erhalten wurde<sup>5-7</sup>). Beim Abbau dieser Gerbstoffe erwies sich die Tannase, eine Esterase aus *Aspergillus niger*, als ein wertvolles Hilfsmittel<sup>2-10</sup>).

#### Acetonzucker.

Durch die geschilderten Versuche war das Gebiet der partiell acylierten Zucker, die bereits E. Fischer beschäftigt hatten, erweitert worden; zur Synthese derartiger Verbindungen hatte sich E. Fischer der von ihm entdeckten Acetonzucker bedient. Die Erforschung dieser schönen Substanzen schien aber auch im Hinblick auf ihre Verwendung zu Disaccharid-Synthesen lohnend. Zunächst war jedoch die Aufklärung ihrer Konstitution erforderlich.

Die heute leicht zugängliche Diacetonglucose (II)<sup>11-14</sup>) liefert einen Toluolsulfonester<sup>15</sup>), der mit Natriumamalgam Diacetonglucose zurückbildet (neben Toluolsulfinsäure). Die Arylsulfonester haben seither in der Zuckerchemie eine vielseitige Verwendung gefunden. Mit Hydrazin entsteht ein primäres Hydrazin (Diaceton-hydrazinoglucose), das nach der Abspaltung der Acetongruppen das Pyrazol III liefert<sup>16</sup>)<sup>17</sup>). In der Diacetonglucose ist demnach das Hydroxyl 3 unbesetzt. Diacetongalaktose (IV)<sup>18-21</sup>) und

<sup>5</sup>) K. Freudenberg, B. **52**, 1238 [1919].

<sup>6</sup>) K. Freudenberg u. Br. Fick, B. **53**, 1728 [1920].

<sup>7</sup>) K. Freudenberg u. Th. Frank, A. **452**, 303 [1927].

<sup>8</sup>) K. Freudenberg u. E. Vollbrecht, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 277 [1921].

<sup>9</sup>) K. Freudenberg, F. Blümmel u. Th. Frank, ebenda **164**, 262 [1927].

<sup>10</sup>) K. Freudenberg in Oppenheimer-Pincussen, Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig 1928, Bd. 3, S. 733. Vergl. O. Th. Schmidt in E. Bamann u. K. Myrbäck, Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1941, S. 1590.

<sup>11</sup>) E. Fischer, B. **28**, 1145 [1895].

<sup>12</sup>) K. Freudenberg u. K. Smeykal, B. **59**, 107 [1926].

<sup>13</sup>) K. Freudenberg u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1741 [1928].

<sup>14</sup>) O. Th. Schmidt u. A. Simon, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 190 [1939].

<sup>15</sup>) K. Freudenberg u. O. Ivers, B. **55**, 929 [1922].

<sup>16</sup>) K. Freudenberg u. F. Brauns, B. **55**, 3233 [1922].

<sup>17</sup>) K. Freudenberg u. A. Doser, B. **56**, 1243 [1923].

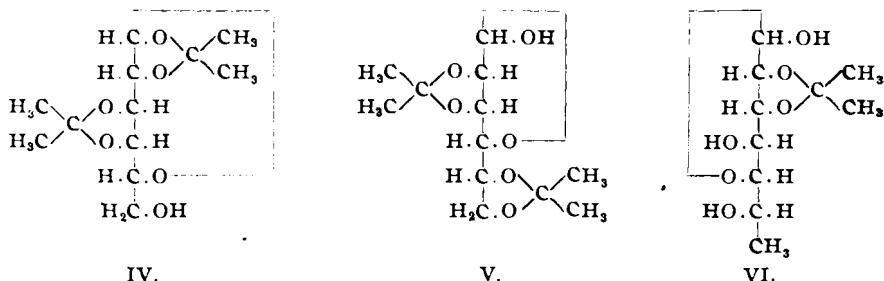
<sup>18</sup>) K. Freudenberg u. R. Hixon, B. **56**, 2119 [1923].

<sup>19</sup>) K. Freudenberg u. A. Wolf, B. **58**, 300 [1925].

<sup>20</sup>) K. Freudenberg u. K. Smeykal, B. **59**, 100 [1926].

<sup>21</sup>) Vergl. H. Ohle u. G. Berend, B. **58**, 2585 [1925].

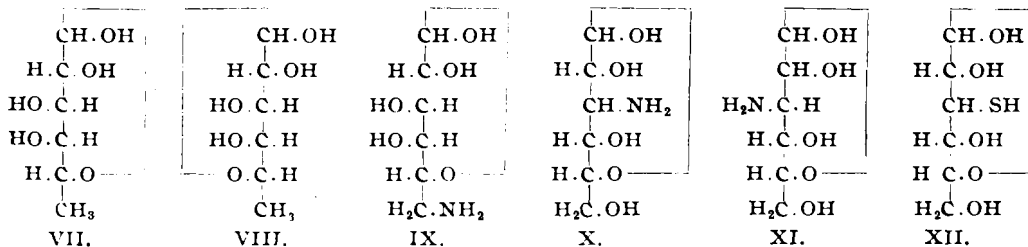
Diacetonmannose (V) <sup>18)19)22)</sup> haben dagegen freie Hydroxyle, in 6- bzw. 1-Stellung, während in der Monacetonrhamnose (VI) <sup>22)</sup> die Hydroxyle 1 und 5 frei sind. Die Beweise für diese Konstitutionen sind erbracht worden. Die



Acetonderivate der Mannose und Rhamnose zeigen Mutarotation und sind in Alkali löslich; Fehlingsche Lösung reduzieren sie jedoch nicht.

#### Methylpentosen.

Von diesen Acetonverbindungen erwies sich die Diacetongalaktose als besonders reaktionsfähig. Aus ihrer Toluolsulfonylverbindung wurde mit Natriumjodid das Jodhydrin und aus diesem durch Reduktion die Diacetonverbindung der Galaktomethylose (VII) gewonnen<sup>23)</sup>. Die letztere erwies sich als die natürliche *d*-Fucose (Rhodose), deren Konfiguration damit erwiesen war. Mit Natriummethylat lieferte das Jodhydrin der Diaceton-



galaktose eine ungesättigte Verbindung, aus der bei der Hydrierung neben der Diaceton-*d*-fucose die Diacetonverbindung der *l*-Altromethylose (VIII)<sup>24)</sup> entstand. Da diese Methylpentose sowie ihr Osazon unbekannt waren, wurde durch ihre Synthese eine Lücke in der Reihe der Methylpentosen geschlossen. Die lange bekannte Chinovose wurde dabei als *d*-Epirhamnose erkannt.

#### Amino- und Thio-Zucker.

Aus Toluolsulfo-diacetongalaktose entsteht mit Ammoniak die Diacetonverbindung der leicht in freiem Zustand herstellbaren 6-Amino-galaktose (IX)<sup>25)</sup>. Diaceton-glucose liefert auf dem gleichen Wege die 3-Amino-glucose oder *α*-allose (X)<sup>26)</sup>; die Formulierung als Alloserivat ist die wahrscheinlichere, weil auch Toluolsulfo-*d*(-)-milchsäure mit

<sup>22)</sup> K. Freudenberg u. A. Wolf, B. **59**, 836 [1926].

<sup>23)</sup> K. Freudenberg u. Kl. Raschig, B. **60**, 1633 [1927].

<sup>24)</sup> K. Freudenberg u. Kl. Raschig, B. **62**, 373 [1929].

<sup>25)</sup> K. Freudenberg u. A. Doser, B. **58**, 294 [1925].

<sup>26)</sup> K. Freudenberg, O. Burkhart u. E. Braun, B. **59**, 714 [1926].

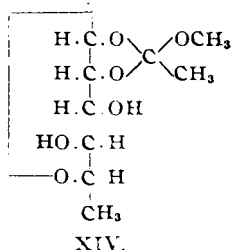
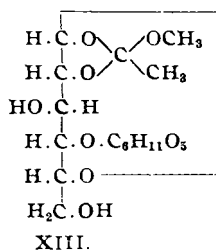
Ammoniak unter Waldenscher Umkehrung zum *l*(+)-Alanin reagiert<sup>27)</sup>. Trifft die Allose-Konfiguration für X zu, so müßte ein von E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte<sup>28)</sup> aus Methylglucosid-2-chlorhydrin gewonnener Aminozucker, der die Aminogruppe in 3-Stellung trägt, eine 3-Amino-glucose oder -mannose sein (XI), weil die Osazone von X und XI verschieden sind.

Über das Methylxanthogenat der Diacetonglucose, das sich beim Erhitzen umlagert, wurde eine 3-Thio-glucose oder -allose XII nebst ihrem Disulfid gewonnen<sup>29)</sup>.

#### Cyclische Orthoacetate.

Bevor die Verwendung der Acetonzucker zu weiteren Synthesen geschildert wird, soll in diesem und dem nächsten Abschnitt über einzelne Beobachtungen berichtet werden.

Aus Oktaacetylmaltose entsteht in Äther-Chlorwasserstoff eine Heptaacetylchlormaltose<sup>15)</sup>, deren Existenz neben den beiden schon bekannten Verbindungen gleicher Zusammensetzung zunächst nicht zu erklären war. Das daraus herstellbare vermeintliche Methylmaltosid<sup>30)</sup> enthält noch eine alkalifeste Acetylgruppe und besitzt die Konstitution XIII eines cyclischen Orthoacetats<sup>31) 32)</sup>. Das Monoacetyl-methylrhannosid von E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe<sup>33)</sup> muß entsprechend gedeutet werden (XIV)<sup>31) 32)</sup>. Diese Auffassung hat E. Braun durch eine optische Untersuchung bestätigt<sup>34)</sup>. In der Verbindung XIV ist die Absorptionsbande der gewöhnlichen Acetylgruppe verschwunden.



#### Verschiedenes.

Ein anderes, nicht normales Acetat ist die Heptaacetylglucose, der die Aldehydform des Zuckers zugrunde liegt<sup>35)</sup>. Es tritt neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentaacetylglucose bei der Acetolyse von Glucosiden und Polysacchariden der Glucose auf<sup>36)</sup>.

Die analytische Behandlung der cyclischen Acetate machte eine Bearbeitung der Acetylbestimmung<sup>37) 38)</sup> nötig, denn das alte Verfahren, Destillation der abgespaltenen Essigsäure über Phosphorsäure, versagt bei den Zuckern wegen der Bildung saurer Zersetzungsprodukte. Diese Nebenreaktion wird vermieden, wenn die Acetylverbindung in Methanol oder Äthanol umgeestert, das gebildete Methyl- oder Äthylacetat abdestilliert, verseift und titriert wird. Durch die Wahl des Katalysators der Umesterung kann zwischen

<sup>27)</sup> K. Freudenberg u. O. Huber, B. **58**, 148 [1925].    <sup>28)</sup> B. **53**, 540 [1920].

<sup>29)</sup> K. Freudenberg u. A. Wolf, B. **60**, 232 [1927].

<sup>30)</sup> K. Freudenberg, H. v. Hochstetter u. H. Engels, B. **58**, 666 [1925].

<sup>31)</sup> K. Freudenberg, Naturwiss. **18**, 393 [1930].

<sup>32)</sup> K. Freudenberg u. H. Scholz, B. **63**, 1969 [1930].    <sup>33)</sup> B. **53**, 2362 [1920].

<sup>34)</sup> Naturwiss. **18**, 393 [1930]; B. **63**, 1972 [1930]; vergl. H. G. Bott, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1395.

<sup>35)</sup> M. L. Wolfrom, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2498 [1935]; N. W. Pirie, Biochem. Journ. **30**, 374 [1936].    <sup>36)</sup> K. Freudenberg u. K. Soff, B. **70**, 264 [1937].

<sup>37)</sup> K. Freudenberg u. M. Harder, A. **433**, 230 [1923].

<sup>38)</sup> K. Freudenberg u. E. Weber, Ztschr. angew. Chem. **38**, 280 [1925].

Acetylgruppen verschiedener Art unterschieden werden<sup>39)</sup>. Die Verbindungen XIII und XIV werden aus ihren Acetaten durch Verkochen mit einer Lösung von Kaliumstearat in Alkohol unter Abspaltung von 6 bzw. 2 Acetylgruppen freigelegt; durch Nachbehandlung mit alkoholischer Toluolsulfonsäure wird das cyclische Acetyl gesondert bestimmt<sup>32)</sup>. Auch *O*-Acetyl und *N*-Acetyl können auf diese Weise unterschieden werden<sup>39)</sup>.

Das Verfahren läßt sich auch für präparative Zwecke verwenden<sup>40)</sup> und ist von E. Wiesenberger<sup>41)</sup> für die Mikroacetylbestimmung ausgearbeitet worden.

Die Freilegung vorübergehend abgedeckter Hydroxyle ist in der Zuckerchemie eine häufig angewendete Maßnahme. Es war daher ein Fortschritt, als die schonende Abspaltung durch Hydrierung der Toluolsulfonsäureester<sup>16)</sup>, der Benzalverbindungen<sup>42)</sup> und Benzyläther<sup>43)</sup> in die Zuckerchemie eingeführt wurde. Für die beiden ersten Fälle sind bereits oben Beispiele angegeben. Als Beispiel für die Verwendung von Benzyläthern sei die Synthese der 1.2.4.6-Tetraacetyl-glucose erwähnt, die aus der 3-Benzyl-tetraacetylglucose durch Hydrierung bereitet wird<sup>44)</sup>. Aber auch andere Phenylcarbinolderivate lassen sich auf diesem Wege aufspalten. So konnte aus Amygdalin die Gentiobiose durch Hydrierung freigelegt werden<sup>42) 46)</sup>.

### Synthese von Di- und Trisacchariden.

Oft wiederholte Versuche, die Diacetonglucose für Disaccharidsynthesen nutzbar zu machen, sind bisher ergebnislos geblieben<sup>46)</sup>. Offenbar sind sterische Behinderungen Schuld daran. Das Ziel war die Synthese der 3-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose, die nach L. Zechmeister und G. Tóth<sup>47)</sup> das Bauelement eines Polysaccharids aus der Zellwand der Hefe ist. Als im Verlaufe dieser Bemühungen versucht wurde, das auf verschiedenen Wegen zugängliche Monoacetonglucose-anhydrid (XV)<sup>42) 46) 48)</sup> mit Acetobromglucose umzusetzen, wurde die letztere addiert. Das entstandene bromhaltige Disaccharid-Derivat XVI bildet beim Ersatz des Broms durch Wasserstoff ein Derivat der 5-[ $\beta$ -Glucosido]-epirhamnose (XVII), aus dem das Disaccharid ohne Zweifel wird freigelegt werden können.

Auch die Umsetzung des 4.6-Benzal- $\alpha$ -methylglucosids mit Acetobromglucose führte zu keinem Derivat der 3-Glucosido-glucose, dafür aber zu einem solchen der 2-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose (XVIII). Es gelang leicht, die Benzalgruppe durch Hydrierung zu entfernen und das Heptaacetat des Methylbiosids zu bereiten<sup>42)</sup>. Methylbioside ohne Zerstörung der Biosebindung zum freien Disaccharid abzubauen, war lange unmöglich. Es gelingt durch Eintragen des Acetats in eine sogenannte Acetolysenmischung (Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure). In diesem Falle entstand das Oktaacetat und aus diesem

<sup>39)</sup> K. Freudenberg u. K. Soff, A. **494**, 68 [1932].

<sup>40)</sup> Freilegung von Phenolgruppen neben aliphatischem *O*-Acetyl: K. Freudenberg, O. Böhme u. L. Purrmann, B. **55**, 1744 [1922].

<sup>41)</sup> Mikrochem. **30**, 241 [1942].

<sup>42)</sup> K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. C. Andersen, B. **61**, 1750 [1928].

<sup>43)</sup> K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1735 [1928]; vergl. O. Wolfes u. W. Krauß, Dtsch. Reichs-Pat. 407 487 [1923] (C. **1925** I, 1808) und Dtsch. Reichs-Pat. 417 926 [1924] (C. **1926** I, 226). Spaltung von Benzyl-Estern: K. W. Rosenmund, F. Zetzsche u. F. Heise, B. **54**, 2038 [1921].

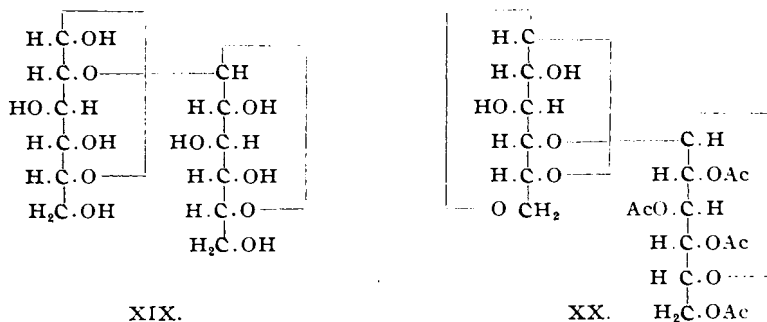
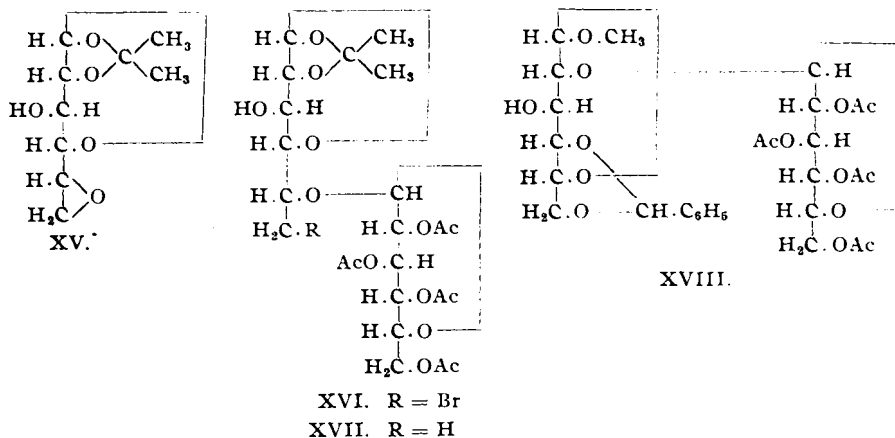
<sup>44)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, A. **536**, 257 [1938].

<sup>45)</sup> K. Freudenberg, C. C. Andersen, Y. Go, K. Friedrich u. N. Richtmyer, B. **63**, 1966 [1930]. Hydrierung von Acetyl-amygdalin: M. Bergmann u. W. Freudenberg, B. **62**, 2783 [1929].

<sup>46)</sup> K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel u. O. Westphal, B. **73**, 441 [1940].

<sup>47)</sup> Biochem. Ztschr. **270**, 309 [1934].

<sup>48)</sup> K. Freudenberg, H. Toepffer u. S. H. Zaheer, B. **63**, 1966 [1930].



konnte die freie 2-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose (XIX) gewonnen werden<sup>49)</sup>. Kennzeichnend für diese schön kristallisierende Biose ist, daß sie statt eines Biosazons unmittelbar Glucosazon liefert.

In ähnlicher Weise gelang die Synthese der Cellobiose<sup>50)</sup>. Laevoglucosan wurde mit Acetobromglucose kombiniert. Das Gemisch der Reaktionsprodukte, in dem sich unter anderem das Tetraacetat des Cellobioseanhydrids (XX) befand, wurde zur Öffnung der Anhydridbindung in 50-proz. Schwefelsäure eingetragen. Als jetzt acetyliert wurde, kristallisierte das Cellobioseoktaacetat in geringer Menge aus. Die beiden zuletzt geschilderten Disaccharid-Synthesen sind das Ergebnis kinetischer Messungen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die Diacetongalaktose läßt sich leicht mit Acetohalozuckern der verschiedensten Art umsetzen. Die Acetongruppen werden von verdünnten Säuren viel rascher abgespalten als die Disaccharidbindung hydrolysiert wird. Auf diesem Wege wurde eine Anzahl von kristallinen Di- und Trisacchariden gewonnen, darunter 6-[ $\beta$ -Glucosido]-galaktose<sup>51)</sup> 52) und 6-[ $\beta$ -Galaktosido]-galaktose<sup>52)</sup>.

Disaccharide der Mannose werden über das Diacetonmannose-1-chlorhydrin gewonnen, das aus Diacetonmannose bereitet wird. Es läßt sich wie ein Acetohalozucker

<sup>49)</sup> K. Freudenberg u. K. Soff, B. **69**, 1245 [1936].

<sup>50)</sup> K. Freudenberg u. W. Nagai, Naturwiss. **20**, 578 [1932]; B. **66**, 27 [1933].

<sup>51)</sup> K. Freudenberg, A. Noë u. E. Knopf, B. **60**, 238 [1927].

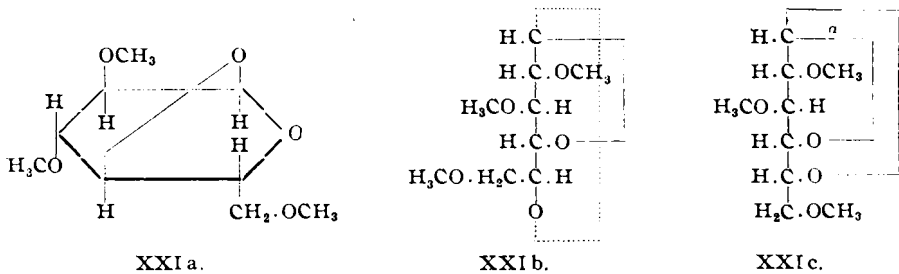
<sup>52)</sup> K. Freudenberg, A. Wolf, E. Knopf u. S. H. Zaheer, B. **61**, 1743 [1928].

verwenden und z. B. mit Diacetongalaktose und Diacetonmannose kombinieren. In beiden Fällen entstehen Tetraaceton-Verbindungen von Disacchariden, aus denen die 6-Mannosido-galaktose und die 1-Mannosido-mannose freigelegt wurden<sup>53</sup>). Die letztere gehört dem Trehaloseotyp an.

### Teilweise methylierte Glucose.

In den Erörterungen (Frühjahr 1927), ob die Cellulose hoch- oder niedermolekular sei, spielte das flüssige, niederdestillierende Anhydrid der 2,3,6-Trimethyl-glucose (XXI) eine Rolle, da es mit der vermeintlich monomolekularen Trimethylcellulose hätte identisch sein müssen und daher die ohnehin nicht zu haltende Auffassung vom Monoglucosan-Bau der Cellulose widerlegte<sup>53-55</sup>).

Das Anhydrid XXI wird über ein Trimethylglucose-1-chlorhydrin gewonnen, das aus Trimethylcellulose mit Äther-Chlorwasserstoff entsteht.



2,3,6-Trimethyl-glucoseanhydrid.

Die Verzweigungsstellen der Stärke werden an den Dimethylglucosen erkannt, die bei der Hydrolyse des vollständig methylierten Polysaccharids

<sup>53</sup>) K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 291 [1928].

<sup>54</sup>) K. Freudenberg u. E. Braun, B. **66**, 780 [1933].

<sup>55</sup>) K. Freudenberg u. E. Braun, B. **68**, 1988 [1935]. Das Anhydrid ist hier in 3 verschiedenen Schreibweisen Ia, b, c wiedergegeben. Die erste dieser Schreibweisen der Zucker wurde von J. Böeseken (B. **46**, 2612 [1913]) eingeführt und später vor allem von der britischen Schule, insbesondere von W. N. Haworth, benutzt. Diese Fassung hat für die Darstellung der *cis-trans*-Lage und der Ringssysteme in einzelnen Fällen Vorteile; ihr Nachteil ist die Unübersichtlichkeit bezüglich der Zuordnung zur Zuckerart, d. h. es ist nur dem sehr Geübten möglich, zu erkennen, ob dieser Formel die Glucose oder eine andere Hexose zugrunde liegt. Die zweite, seltener gebrauchte Schreibweise (Riiber) folgt aus der ersten durch Auseinanderziehen der Bindung zwischen C-Atom 1 und Brückensauerstoff 5. Sie gibt, wie die erste, die sterische Anordnung am C-Atom 5 nur sehr unübersichtlich wieder. Aus ihr entsteht die dritte Schreibweise durch doppelten Platzwechsel an C<sub>5</sub> (K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1933, S. 664). Diese dritte Schreibweise nach E. Fischer läßt ohne weiteres die zugrunde liegende Zuckerart sowie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Konfiguration erkennen und ist für die meisten Zwecke nach wie vor die geeignetste. Aus ihr kann über die zweite leicht die erste konstruiert werden. Voraussetzung ist, daß die Brückenbindung an C<sub>1</sub> nach oben, in Verlängerung der Kohlenstoffkette, geschrieben wird. Die Brückensauerstoffatome sollten stets hart an das C-Atom gesetzt werden, dem sie im offen geschriebenen Zucker als Carbinol argeleören. Nebenbei sei für den vorliegenden Fall bemerkt, daß noch eine weitere Schreibweise möglich ist (B. **66**, 781 [1933]).

in geringer Menge neben Trimethylglucose entstehen. Hierfür kommen die 2.6-, die 2.3- und die 3.6-Dimethyl-glucose in Betracht. Über die Benzal- und Benzylverbindungen wurde die 2.6<sup>56)</sup>- und 2.3<sup>42) 57)</sup>-Dimethyl-glucose bereitet bzw. aufgeklärt. Auf dem gleichen Wege wurde die 4.6- und 5.6-Dimethyl-glucose<sup>57)</sup> sowie die für die Konstitution des Hefegummis wichtige 2.4.6-Trimethyl-glucose<sup>44)</sup> bereitet. Merkwürdige Unterschiede zeigen manche Methylglucoside teilweise methylierter Zucker; so wird das 2.3.6-Trimethyl- $\alpha$ -methylglucosid etwa 10-mal langsamer hydrolysiert als die entsprechende  $\beta$ -Verbindung<sup>57)</sup>, ein Umstand, der vor seinem Bekanntwerden Schwierigkeiten beim Abbau der methylierten Polysaccharide verursacht hat<sup>58)</sup>.

Zur Kennzeichnung dieser und anderer Methylzucker haben sich ihre schön krystallisierenden Ester mit der Azobenzol-*p*-carbonsäure als zweckmäßig erwiesen<sup>57) 59)</sup>.

#### Methylierung.

An Phenolen, wie Phloroglucin, Quercetin und Catechin war beobachtet worden<sup>60)</sup>, daß die Methylierung weitaus glatter verläuft, wenn statt der freien Hydroxyverbindungen deren Acetate mit Dimethylsulfat und Alkali umgesetzt werden. Dieser Kunstgriff ist später von W. N. Haworth mit gutem Erfolg auf die Polysaccharide übertragen worden. Einfache alkalistabile Zuckerderivate, wie die Acetonzucker, werden zweckmäßig über ihre Alkoholate alkyliert<sup>18)</sup>, unter denen die des Thalliums sehr geeignet sind. Diaceton-glucosethallium ist eine schön krystallisierende Verbindung<sup>46)</sup> von großer Reaktionsfähigkeit. (Auf die Verwendbarkeit des Thalliums für präparative<sup>49) 61)</sup> und analytische<sup>15)</sup> Zwecke sei bei dieser Gelegenheit erneut hingewiesen.)

Alkoholate, auch solche mehrwertiger Alkohole, lassen sich mit Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen herstellen<sup>62)</sup> und mit Jodmethyl methylieren<sup>63)</sup>. Dieses Verfahren ist in vielen Fällen das einzige, mit dem eine vollständige Methylierung erreicht wird, z. B. an den Scharfing-Dextrinen<sup>64)</sup> oder dem Maltoseanhydrid<sup>57)</sup> von P. Karrer. Mit Dimethylsulfat in der Kälte vormethylierte Cellulose<sup>65)</sup> oder unvorbehandelte Stärke<sup>64)</sup> können auf diesem Wege gleichfalls rasch hochmethyliert werden. Für präparative Zwecke, etwa die Suche nach Verzweigungsstellen, bei denen es auf die vollständige Methylierung des Polysaccharids ankommt, ist dieses Verfahren das einzig anwendbare. Die Produkte enthalten den Höchstwert an Methoxyl (45.6%), der bei wiederholter Nachbehandlung nicht überschritten wird. Trotzdem findet bei Anwendung von Natrium ein analytisch nicht (auch durch Endgruppenbestimmung nicht) nachweisbarer Abbau statt, der sich in einem starken Abfall der Viscosität äußert. Wird Lithium statt Natrium verwendet, so ist die Methylierung ebenso vollständig und der Abbau viel geringer<sup>66)</sup>.

Wenn die methylierten Polysaccharide abgebaut sind (s. weiter unten) müssen die freigelegten Methylzucker vor der Destillation schonend glucosidiert werden; hierfür hat sich eine Mischung von Methanol und Orthoameisensäuremethylester als geeignet erwiesen. Bei Gegenwart geringer Mengen Acetylchlorid als Katalysator vollzieht sich die Glucosidierung der Trimethylglucose bei gewöhnlicher Temperatur<sup>67)</sup>.

<sup>56)</sup> K. Freudenberg u. G. Hüll, B. **74**, 237 [1941].

<sup>57)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, B. **73**, 621 [1940].

<sup>58)</sup> K. Freudenberg, E. Plankenhorn u. H. Boppel, B. **71**, 2435 [1938].

<sup>59)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **73**, 609 [1940].

<sup>60)</sup> K. Freudenberg u. E. Cohn, A. **433**, 234 [1923].

<sup>61)</sup> K. Freudenberg u. G. Uthemann, B. **52**, 1509 [1919].

<sup>62)</sup> R. Chablay, Ann. Chim. [9] **8**, 145 [1917].

<sup>63)</sup> G. F. White, A. B. Morrison u. G. E. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 961 [1924]; J. E. Muskat, ebenda **56**, 693, 2449 [1934].

<sup>64)</sup> K. Freudenberg u. W. Rapp, B. **69**, 2041 [1936].

<sup>65)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **70**, 1542 [1937].

<sup>66)</sup> K. Freudenberg u. H. Mugdan, unveröffentlicht.

<sup>67)</sup> K. Freudenberg u. W. Jakob, B. **74**, 162 [1941].

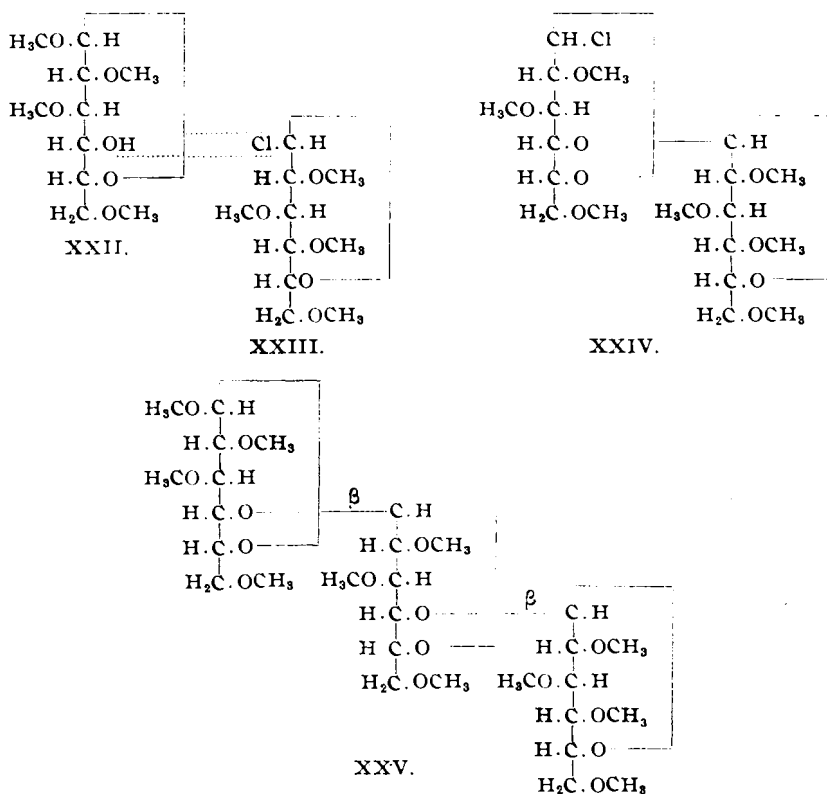


Die Methoxylbestimmung an hochmethylierten Polysacchariden hat bisher Schwierigkeiten gemacht, über deren Überwindung Hr. E. Wiesenberger demnächst berichten wird<sup>64)</sup> 66). Ein Bestimmungsverfahren für glucosidisches Methyl neben ätherischem ist für die im nächsten Abschnitt behandelten methylierten Oligosaccharide ausgearbeitet worden<sup>39)</sup>.

### Methylierte Oligosaccharide der Cellulosereihe.

Man kann durch Messung und Berechnung feststellen, wann bei der Acetolyse der Cellulose die maximale Menge an Tri- und Tetrasaccharid erreicht wird. Man unterbricht in diesem Zeitpunkt, entfernt die Hauptmenge höherer Dextrine und methyliert die Acetate. Die vollständig methylierten Saccharide von der Glucose bis zur Tetraose lassen sich durch Destillation — zuletzt durch Molekulardestillation — trennen und in Gestalt ihrer  $\beta$ -Methyl-glucoside zur Krystallisation bringen<sup>45)</sup> 69) 70). Für die Chemie der Cellulose ist die Konstitution und Konfiguration dieser methylierten Oligosaccharide von grundlegender Bedeutung. Der Beweis wurde folgendermaßen geführt.

2.3.6-Trimethyl- $\beta$ -methyl-glucosid (XXII) bildet mit Tetramethyl-glucose-1-chlorhydrin (XXIII, Konfiguration an  $C_1$  ungewiß) in Gegenwart von



<sup>64)</sup> E. Wiesenberger, Mikrochem. 31, im Druck [1943].

<sup>66)</sup> K. Freudenberg u. K. Friedrich, Naturwiss. 18, 1114 [1930].

<sup>70)</sup> K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. 494, 41 [1932].

Silbercarbonat in geringer Menge, aber als einziges krystallisierendes Produkt, das Heptamethyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid<sup>81)</sup> 45).

Für die Synthese des methylierten Trisaccharids<sup>71-73)</sup> wird Heptamethylbenzyl-cellobiosid durch Hydrierung in Heptamethylcellobiose und diese in das Chlorhydrin (XXIV) verwandelt. Die Umsetzung mit Trimethyl- $\beta$ -methyl-glucosid (XXII) verläuft genau wie bei der Synthese der methylierten Cellobiose. Das methylierte synthetische Trisaccharid XXV ist mit dem aus Cellulose bereiteten identisch. Die Synthese schließt das Vorkommen von Furanosegliedern aus. Für die tieferstehende Saccharidbindung der Formel XXV steht die  $\beta$ -Konfiguration fest, weil sie von der Cellobiose her stammt; für die höherstehende darf wegen der Übereinstimmung mit der Biosebildung (XXII + XXIII) dasselbe gefolgert werden. Außerdem ist wegen des geringen Drehungsunterschiedes gegenüber dem Heptamethyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid ( $[\alpha]_{578}$ :  $-15.5^{\circ}$  in Wasser; Triosid:  $-16.7^{\circ}$ ) ausgeschlossen, daß die höherstehende Saccharidbindung in XXV eine andere als die  $\beta$ -Konfiguration hätte.

Die aus Cellulose gewonnene krystallisierte Tetradekamethyl-cellobiose<sup>70)</sup> siedet bei  $275^{\circ}$  (0.1 mm), dreht in Wasser  $-16.1^{\circ}$  und kann deshalb gleichfalls nur  $\beta$ -Bindungen enthalten. Die Konstitution und Konfiguration dieser Oligosaccharide ist daher in allen Punkten aufgeklärt. Ihr optisches Verhalten gewährt tiefe Einblicke in die Konstitution der Cellulose. Gleichzeitig ausgeführte Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen haben das Verständnis dieser Erscheinungen erschlossen.

#### Konfiguration und Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes<sup>74)</sup>.

Man hat, hauptsächlich seit 1917, versucht (C. S. Hudson, G. W. Clough u. a.), aus dem Vorzeichen und der Größe der Drehung Regeln abzuleiten und diese zur Konfigurationsbestimmung bei Oxy Säuren und Zuckern zu verwenden. Diese Regeln, die zu Widersprüchen führten, wurden richtiggestellt durch den alle Beobachtungen umfassenden Verschiebungssatz der optischen Drehung<sup>74-78)</sup>. In einer Zusammenarbeit mit W. Kuhn hat dieser sichere theoretische Grundlagen für diesen Satz wie auch für den daraus entwickelten Entfernungssatz der optischen Superposition geschaffen, so daß heute die Drehung ein sicheres Hilfsmittel der Konfigurationsforschung geworden ist.

Um die Anwendung des Verschiebungssatzes zu zeigen, will ich mich auf ein Beispiel, die Konfigurationsbestimmung des Glucosamins, beschränken<sup>79)</sup> 80). Für die Drehung

<sup>71)</sup> K. Freudenberg u. W. Nagai, A. **494**, 64 [1932].

<sup>72)</sup> K. Freudenberg u. W. Nagai, B. **66**, 29 [1933].

<sup>73)</sup> K. Freudenberg, B. **65**, 1183 [1932].

<sup>74)</sup> Ausführlichere Darstellung und Literaturnachweise in: a) K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1933; b) K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933; c) W. Kuhn u. K. Freudenberg, Natürliche Drehung der Polarisations-ebene in Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Leipzig 1932, Bd. 8, Abschn. III.

<sup>75)</sup> K. Freudenberg, Fr. Brauns u. H. Siegel, B. **56**, 193 [1923].

<sup>76)</sup> K. Freudenberg u. L. Markert, B. **58**, 1753 [1925].

<sup>77)</sup> Fußn. 74 b, S. 82.

<sup>78)</sup> K. Freudenberg, B. **66**, 177 [1933].

<sup>79)</sup> K. Freudenberg, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. Wiss. **1931**, 9. Abt.

<sup>80)</sup> Fußn. 74a, S. 711 u. 718.

der Glucosaminsäure liefern die Substituenten des Kohlenstoffatoms 2 den hauptsächlichsten Beitrag. Die mol. Drehung in Salzsäure ist  $-32^\circ$ , in alkalischer Lösung  $+2.5^\circ$ ; die Differenz ist negativ. Bei sämtlichen natürlichen Aminosäuren ist die entsprechende Differenz positiv. Die Konfiguration an C<sub>2</sub> ist demnach derjenigen der natürlichen

CO<sub>2</sub>H  
|  
Aminosäuren entgegengesetzt, also = HCNH<sub>2</sub>;  
|

Konfiguration der Glucose. Wer sich mit dem Wesen des optischen Drehungsvermögens befaßt hat, insbesondere mit der Vicinalregel, weiß, daß dieser Beweis ausreichend ist. Zu demselben Schluß kommen O. Lutz und Br. Jürgensons<sup>81)</sup> durch Beobachtung des Drehungswechsels in Gegenwart von Molybdat in saurer, neutraler und alkalischer Lösung. Entsprechendes haben P. Pfeiffer und W. Christeleit<sup>82)</sup> festgestellt. Sie benutzen die Kupfersalze. Chondrosamin entspricht der *d*-Galaktose.

Der optische Beweis für die Konfiguration einer Verbindung stützt sich auf folgende Aussagen:

1. Verschiebungssatz: Analoge Verbindungen gleicher Konfiguration, die unter entsprechenden Bedingungen beobachtet werden können, erleiden eine gleichsinnige Veränderung ihrer Drehung, wenn einander entsprechende, möglichst im nahen Ultraviolett absorbierende Substituenten ohne tiefgreifende Änderung derart abgewandelt werden, daß eine große Drehungsänderung verursacht wird. Der absorbierende Substituent, dessen Cotton-Effekt die Drehung im Sichtbaren beherrscht, ist in dem angeführten Beispiel das Carboxyl; seine Veränderung beruht auf der verschiedenen Aufladung in alkalischer und saurer Lösung. Die theoretische Grundlage ist die

2. Vicinalregel<sup>74c)</sup>: Wird an einem asymmetrischen C-Atom ein Substituent p durch eine kleine chemische Umwandlung in p' geändert, so beruht die Drehungsänderung der Verbindung vorwiegend auf der Veränderung des Drehungsbeitrages dieses Substituenten, d. h. auf der von den 3 übrigen Substituenten den Substituenten p und p' auferlegten Anisotropie und weniger auf der von p und p' den 3 übrigen Substituenten auferlegten Anisotropie. Diese Erkenntnis ist durch die Analyse des mit dem Cotton-Effekt zusammenhängenden Drehungsbeitrages einzelner Substituenten gewonnen worden.

In dem angeführten Fall wird die zu untersuchende Substanz, das Glucosamin bzw. die Glucosaminsäure, auf die natürlichen (*l*) Aminosäuren bezogen, deren Beziehung zu den  $\alpha$ -Oxysäuren und damit zu den Zuckern gleichfalls durch optische Analyse festgestellt worden ist<sup>83)</sup>.

Der Entfernungssatz der optischen Superposition soll an zwei Beispielen erläutert werden: An der Konfigurationsbestimmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose sowie an der Cellulose und ihren Oligosacchariden. Wenn der Vicinalregel die Fassung gegeben wird: „Die Drehungsänderung einer Absorptionsbande ist um so bedeutender, in je größerer Nähe an der betreffenden chromophoren Stelle des Moleküls die chemische Veränderung vorgenommen

<sup>81)</sup> B. **65**, 784 [1932].

<sup>82)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **247**, 262 [1937].

<sup>83)</sup> K. Freudenberg u. F. Rhino, B. **57**, 1547 [1924]; K. Freudenberg u. A. Noé, B. **58**, 2399 [1925]; K. Freudenberg, Naturwiss. **16**, 581 [1928]; auf dem Wege über Halogen- und Azido-Fettsäuren: K. Freudenberg u. L. Markert, B. **60**, 2447 [1927]; K. Freudenberg u. A. Luchs, B. **61**, 1083 [1928]; vergl. R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **61**, 504 [1928]; W. Kuhn, K. Freudenberg u. J. Wolf, B. **63**, 2367 [1930]; K. Freudenberg, W. Kuhn u. I. Bamann, B. **63**, 2380 [1930].

wird<sup>84)</sup>, so erkennt man, daß sie den Entfernungssatz des optischen Drehungsvermögens von L. Tschugajew<sup>85)</sup> in sich einschließt. Dieser Satz besagt, daß die molekulare Drehung einer Substanz um so weniger beeinflusst wird, in je größerem Abstand vom Asymmetriezentrum eine chemische Änderung vorgenommen wird.

Mit der Feststellung, daß eine sterische Veränderung einer chemischen gleichzusetzen ist, wird das gesamte Gebiet der optischen Superposition in den Entfernungssatz einbezogen. Die Anwendungsform des Entfernungssatzes der optischen Superposition lautet: In Verbindungen mit mehreren Asymmetriezentren beeinflussen sich die einzelnen Drehungsbeiträge um so weniger, je weiter die Asymmetriezentren auseinanderliegen.

Definitivgemäß heißt  $\alpha$ -Glucose diejenige Glucoseform, deren Hydroxyl 1 auf derselben Seite liegt wie der für die Einordnung zur *d*- oder *l*-Reihe maßgebende Sauerstoff 5<sup>86)</sup>. Wenn man diese Konfiguration der höher drehenden Form der *d*-Glucose zuteilt und außerdem annimmt, daß ihr das rechtsdrehende Methylglucosid entspricht, so folgt für die Galaktose dasselbe, wie aus der folgenden Tafel 1 der molekularen Drehungen hervorgeht. Durch Bildung der Differenz  $\alpha - \beta$  und  $\alpha' - \beta'$  ergeben sich bei den freien Zuckern wie bei ihren Methylglykosiden fast übereinstimmende Zahlen, d. h. die Drehungsbeiträge an C-Atom 1 sind in beiden Fällen nahezu unempfindlich gegen die Veränderung an dem

Tafel 1.

	<i>d</i> -Glucose		<i>d</i> -Galaktose		<i>d</i> -Mannose	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
1	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
2	H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H
3	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H
4	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
5	H.C.O—	H.C.O—	H.C.O—	H.C.O—	H.C.O—	H.C.O—
6	H <sub>2</sub> C.OH	H <sub>2</sub> C.OH	H <sub>2</sub> C.OH	H <sub>2</sub> C.OH	H <sub>2</sub> C.OH	H <sub>2</sub> C.OH
Freie Zucker	$\alpha$	+203*)	+262		+54	
	$\beta$			+98		-31
	$\alpha - \beta$	+169		-164		+85
Methylglykoside	$\alpha'$	+308	+374		-153	
	$\beta'$			-1		-132
	$\alpha' - \beta'$	+374		-375		+285
Glykoside minus Zucker	$\alpha' - \alpha$	+105	+112		+99	
	$\beta' - \beta$			-99		-101

\*) Molekulare Drehung bei Natriumlicht.

genügend weit entfernten C-Atom 4. Dies ist einer der besonderen Fälle, in denen die Forderung der optischen Superposition erfüllt ist. Auch die Veränderung von OH zu OCH<sub>3</sub> (Glykoside minus Zucker, d. h.  $\alpha' - \alpha$  und  $\beta' - \beta$ ) führt zu einer für solche Betrachtungen ausreichenden Annäherung.

<sup>84)</sup> Fußn. 74c, S. 110.

<sup>85)</sup> B. 31, 360, 1775, 2451 [1898]; 34, 606 [1901].

<sup>86)</sup> K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig-Wien 1933, S. 692.

Anders bei der Mannose<sup>87)</sup> 88)). Die beiden Spalten  $\alpha$ — $\beta$  und  $\alpha'$ — $\beta'$  zeigen bedeutende Abweichungen gegenüber der Glucose und Galaktose. Übertriebene Ansprüche an das Superpositionsprinzip haben verschiedene Autoren zu Zweifeln an der in der Übersicht wiedergegebenen Zuteilung der Formeln für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose verleitet. Der Grund für die Abweichung ist die Nähe der veränderten Gruppe 2; schaltet man diese veränderte Gruppe 2 einigermaßen aus, indem man die Differenz Glucosid—Zucker ( $\alpha'$ — $\alpha$  und  $\beta'$ — $\beta$ ) bildet, so tritt Übereinstimmung auf. Trotz einiger entgegenstehender physikalischer Beobachtungen<sup>89)</sup> 90)) ist dieser Beweis bündig. Er ist inzwischen durch E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>91)</sup> durch den Abbau des  $\alpha$ -Methyl-mannosids mit Perjodsäure endgültig bestätigt worden.

Mit dem Entfernungssatz der Superposition läßt sich eine wichtige Erscheinung der Polysaccharidchemie deuten<sup>70)</sup> 78) 92)). In einem Trisaccharid mit einheitlicher Bindungsart, z. B. der methylierten Cellotriose (XXV) unterscheidet sich das Mittelstück m vom Anfangsstück a (links) durch eine Änderung am C-Atom 1, vom Endstück e (rechts) durch eine Änderung am C-Atom 4. Diese geänderten Stellen liegen so weit auseinander, daß a, m und e sich in ihrem Drehungsvermögen nicht wahrnehmbar beeinflussen. Nennt man a und e die molekularen Drehungsbeiträge des Anfangs-, Mittel- und Endstücks, so ergibt sich folgende Beziehung: Die molekulare Drehung  $[M]_2$  des Disaccharids ist  $a + e$ , die des Trisaccharids  $[M]_3 = a + m + e$ , die des n-Saccharids  $[M]_n = a + (n - 2)m + e$ , die des Polysaccharids nähert sich n. n. Die molekulare Drehung  $[M]_n/n$  je Monoseeinheit eines n-Saccharids wird

$$\frac{[M]_n}{n} = \frac{a + e + (n - 2)m}{n} = a + e - m + \frac{n - 1}{n} (2m - a - e).$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die Werte für  $[M]_n/n$ , als Ordinate gegen  $(n - 1)/n$  als Abszisse aufgetragen, von  $n = 2$  an auf einer Geraden liegen, und daß man, gleichartige Bindungen vorausgesetzt, aus der Drehung von 2 Oligosacchariden die des Polysaccharids berechnen kann, oder aus einem Oligosaccharid und dem Polysaccharid die Drehung eines jeden anderen Oligosaccharids (Abbild. S. 84).

In der Übersicht auf S. 85 (Tafel 2) sind die gefundenen molekularen Drehungen je Kettenglied der Tri- und Tetraosen den Werten gegenübergestellt, die aus der Biose und dem Polysaccharid errechnet sind<sup>93)</sup>. Die überraschend gute Übereinstimmung bedeutet, daß die Voraussetzung der Berechnung, die einheitliche Bindungsart, zutrifft.

<sup>87)</sup> K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **64**, 703 [1931].

<sup>88)</sup> W. Kuhn u. K. Freudenberg, Drehung der Polarisationsebene in Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik. Leipzig 1932, Bd. **8**, Abschn. III, S. 136; K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 88; K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig-Wien 1933, S. 692 u. 718.

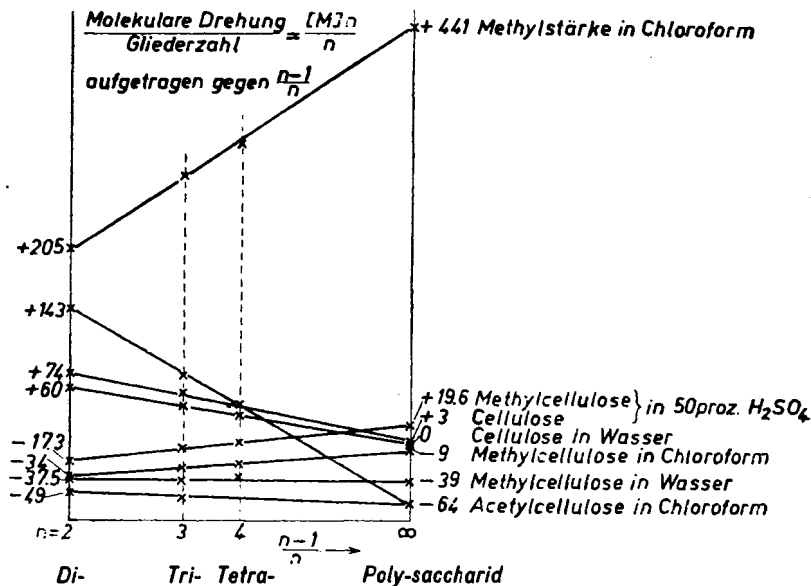
<sup>89)</sup> C. N. Riiber u. J. Minsaas, B. **60**, 2402 [1927]; C. N. Riiber, Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **4**, 157 [1931/1932].

<sup>90)</sup> J. Böeseken u. H. Couvert, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 354 [1921]; J. Böeseken, ebenda **61**, 663 [1942].

<sup>91)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 994 [1937].

<sup>92)</sup> K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig-Wien 1933, S. 715 u. 720; Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 90.

<sup>93)</sup> K. Freudenberg u. G. Blomqvist, B. **68**, 2070 [1935].



Abbild.

### Die Kinetik des Abbaus der Baumwoll-Cellulose.

Daß bei dem Abbau der Cellulose Cellobiose entsteht, war bei Emil Fischers Tode die wichtigste Erkenntnis der Cellulosechemie. Darüber hinaus gab es nur Vermutungen. Aber die Menge der entstehenden Cellobiose konnte wertvolle Aufschlüsse geben. Es fand sich, daß neben den 40% gefundener Biose ein Teil während der Acetolyse verloren geht und daß im ganzen mehr, aber nicht viel mehr als 61% während des Abbaus entstehen<sup>94)</sup>. Unter der Annahme, daß nur eine Bindungsart vorkommt und daß in den langen Ketten (dieser Berechnung wurden damals 100 Glucoseeinheiten zugrunde gelegt) und in ihren Bruchstücken sämtliche Bindungen (also Cellobiosebindungen) mit der gleichen Geschwindigkeit reagieren, können 67%, nicht mehr, der Glucoseeinheiten der Cellulose das Stadium der Biose durchlaufen. Diese gute Übereinstimmung wurde bereits damals (1921) als Argument für durchlaufende, nur durch Cellobiosebindungen verknüpfte Ketten und als Beweis gegen alternierende Bindungen angesprochen. Läge zwischen den Cellobiosebindungen eine leichter spaltbare Bindung, so müßte sich die Ausbeute an Cellobiose der Zahl 100% nähern. Alternierte die Cellobiosebindung mit einer schwerer spaltbaren Bindung, so müßte vorwiegend ein fremdes Disaccharid entstehen. Alternierte sie mit einer Bindung von gleicher Spaltungsgeschwindigkeit, so müßten 33% Cellobiose und 33% einer anderen Biose entstehen. Das trifft alles nicht zu. Auch die nachher zu besprechende Biosan(Bioseanhydrid)-Hypothese der Cellulose war durch diese Versuche von vornherein ausgeschlossen, weil ein Biosan während der Hydrolyse 100% Biose liefern müßte.

<sup>94)</sup> K. Freudenberg, B. 54, 770 [1921]. Eine ähnliche Zahl fanden P. Karrer u. Pr. Widmer, Helv. chim. Acta 4, 174 [1921].

Auch wenn man annimmt<sup>95)</sup>, daß die Spaltungsgeschwindigkeit der einzelnen Bindung zwar von der Größe des Gesamtstückes, nicht aber von der Lage der zu lösenden Bindung abhängig sei, d. h. wenn die Geschwindigkeit zwar von einem Kettenstück zum anderen variierte, aber innerhalb eines jeden Stückes überall die gleiche sei, so wäre noch immer die während der Reaktion insgesamt gebildete Cellobiose gleich 67%.

Wenige Wochen nach dieser ersten Arbeit erschien eine Äußerung von M. Polanyi (1921)<sup>96)</sup>, daß das Röntgenbild der Cellulose zwei Deutungen zulasse: Durchlaufende Ketten oder in sich geschlossene Biosane oder Tetraosane<sup>97)</sup>. Während in den folgenden Jahren jener bekannte, nicht gerade rühmliche, sicher aber unnötige Streit zwischen diesen beiden Alternativen entbrannte, war es tatsächlich schwer, weiteres Versuchsmaterial zur Beantwortung der für die Cellulosechemie maß-

<sup>95)</sup> K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. **63**, 1510 [1930].

<sup>96)</sup> Naturwiss. **9**, 288 [1921].

<sup>97)</sup> Die ausführliche Darstellung dieser Entwicklung findet sich in K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 92 usw.; ferner K. Freudenberg, B. **69**, 1627 [1936].

Tafel 2. Molekulare Drehung je Glucoseinheit.

Lösungsmittel	m $\mu$	Biose	Gef.	Triose	Gef.	Ber.	Tetraose	Gef.	Ber.	Polysaccharid	Gef.
50-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	578	Heptamethyl- $\beta$ -methylcellobiosid Desgl.	-17.3	Dekamethylcellotriase- $\beta$ -methyllosid Desgl.	5	5	Tridekamethylcellotetraose- $\beta$ -methyllosid Desgl.	0.6	1.2	Methylcellulose	+ 19.6
Wasser	578	Desgl.	37.5	Desgl.	37	38	Desgl.	35	38	Desgl.	+ 39.1
Chloroform	578	Desgl.	34	Desgl.	25	26	Desgl.	21	22	Desgl.	+ 9
Wasser	589	Cellobiose (Gleichgew.) Desgl.	60	Cellotriase (Gleichgew.) Desgl.	40	40	Cellotetraose (Gleichgew.) Desgl.	29	30	Cellulose	0
50-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	578	Desgl.	74	Desgl.	54	50	Desgl.	42	39	Desgl.	+ 3
Chloroform	589	$\alpha$ -Oktaacetylcellobiose Desgl.	143	$\alpha$ -Acetylcellotriase Desgl.	71	74	Desgl.			Acetylcellulose	+ 64
Chloroform	589	$\beta$ -Oktaacetylcellobiose Desgl.	49	$\beta$ -Acetylcellotriase Desgl.	58	54	Desgl.			Acetylcellulose	+ 64
Chloroform	578	Oktamethylmaltose	+205	Dekamethylmethylmaltotriosid	+285	+284	Tridekamethylmethylmaltotetraosid	+315	+323	Methylstärke	+441

gebenden Frage: Gleichmäßige oder ungleichmäßige Verknüpfung in den durchlaufenden Ketten? beizubringen. Diese Fragestellung schloß die Entscheidung über die erwähnte Alternative in sich ein und führte zugleich über sie hinaus. Die schon geschilderte Auffindung des Trimethylglucoseanhydrids gab erneut Anlaß zur Betonung der Ketten, und zwar der einheitlichen, die lang sein mußten — vielleicht viele hundert Einheiten —, weil bei der Hydrolyse der Trimethylcellulose keine Tetramethylglucose gefunden wurde (Endgruppenbestimmung)<sup>98</sup>). Als später W. N. Haworth 0.5% Tetramethylglucose fand, war dies eher ein Rückschritt, da seine Methylcellulose teilweise abgebaut war. Ein von M. Bergmann und E. Knehe<sup>99</sup>) aufgefundenes, als Acetat krystallisierendes Spaltstück der Cellulose, das sie und K. Hess als Biosan (Cellobioseanhydrid) angesprochen hatten, wurde als Dextrin von einer Kettenlänge von mehr als 10 Einheiten nachgewiesen<sup>100</sup>); aber alle diese Befunde, zu denen seit 1925 H. Staudingers Vergleich mit den Polyoxymethylenen, ferner die röntgenographischen Ableitungen von O. L. Sponsler und W. H. Dore (1926) sowie von K. H. Meyer und H. Mark (1928) und anderen hinzukamen, vor allem aber die Auffindung der krystallisierten Cellotriose und Tetraose durch R. Willstätter und L. Zechmeister (1929) — alle diese Befunde beantworteten nicht oder nur teilweise die Kernfrage der Cellulosechemie, ob die Cellobiosebindung die einzige des Riesenmoleküls sei. Die Frage war zwar inzwischen auf wenige Möglichkeiten eingeschränkt worden, weil die methylierte Cellulose bei der Hydrolyse bis zu 80% 2.3.6-Trimethyl-glucose liefert<sup>101</sup>). Nahm man an, daß eine vollständig methylierte Cellulose die erwartete Ausbeute von 108% ergeben würde<sup>70</sup>), so blieben für eine andere als die Cellobiosebindung noch 3 Möglichkeiten:

- 1)  $\alpha$ -Bindung von 1 nach 4 (Maltosebindung), 2)  $\alpha$ -Bindung von 1 nach 5,
- 3)  $\beta$ -Bindung von 1 nach 5.

Aber die fehlenden 28% Trimethylzucker, in denen sich noch ein anderes Spaltstück der obendrein in unbefriedigender Ausbeute gewonnenen Methylcellulose verbergen konnte, ließen schon für jede 4. Glucoseeinheit eine andere Bindung zu. Hier sei bemerkt, daß zwar die Methylierung der Cellulose, wie schon angeführt, inzwischen Fortschritte gemacht hat, daß aber ein sauberer Abbau zu mehr als 90% 2.3.6-Trimethyl-glucose noch nicht gelungen ist. Gäbe es nur diesen Gesichtspunkt, so wäre noch heute jede 7. Bindung zwischen den Glucoseeinheiten unsicher.

Es gibt dennoch einen quantitativ befriedigenden Hinweis auf das alleinige Vorkommen der 2.3.6-Trimethyl-glucose als Spaltstück der Methylcellulose<sup>70</sup>). In einer bestimmten Konzentration zeigen in 50-proz. Schwefelsäure äquimolekulare Mengen von

2.3.6-Trimethyl-glucose die Drehung von  $+2.24^{\circ}$ ,  
 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose die Drehung von  $+2.96^{\circ}$ .

<sup>98</sup>) K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928]; **461**, 130 [1928]; Vortrag November 1927 (vergl. Tannin, Cellulose, Lignin, S. 98, Anm. 5). Dieses Verfahren hat später auch W. N. Haworth angewendet, dem es alsdann zugeschrieben wurde.

<sup>99</sup>) A. **445**, 1 [1925].

<sup>100</sup>) K. Freudenberg, Sitz.-Ber. Heidelberger Akad. Wiss. **1928**, 19. Abh.

<sup>101</sup>) I. C. Irvine u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **123**, 529 [1923].



Methylcellobiose bildet nach der Hydrolyse ein hälftiges Gemisch dieser Zucker, Methyltriose ein Gemisch von  $\frac{2}{3}$  des ersten und  $\frac{1}{3}$  des zweiten, Tetraose  $\frac{3}{4}$  des ersten und  $\frac{1}{4}$  des zweiten, während Methylcellulose bei genügender Kettenlänge nur den ersten Methylzucker liefern sollte.

Enddrehung nach der Hydrolyse in 50-proz. Schwefelsäure	Ber.	Gef.
Methyl. Cellobiose .....	+ 2.60°	+ 2.60°
Methyl. Cellotriose .....	+ 2.48°	+ 2.48°
Methyl. Cellotetraose .....	+ 2.42°	+ 2.41°
Methyl. Cellulose .....	+ 2.24°	+ 2.22°

Die 2.3.6-Trimethyl-glucose ist also das einzige Spaltstück, oder es müßte ein anderes, falls es beigemischt wäre, dieselbe molekulare Drehung besitzen.

Auch wenn man sich für die erste Annahme entscheidet, muß man außer der  $\beta$ -Bindung von 1 nach 4 (Cellobiosebindung) die 3 angeführten anderen Bindungsmöglichkeiten ins Auge fassen.

Der geschilderte Versuch über die Ausbeute an Cellobiose spricht zwar eindeutig für das ausschließliche oder fast ausschließliche Vorkommen der Cellobiosebindung, aber er bedurfte der Vertiefung. Zu diesem Zweck wurde der zeitliche Verlauf des Celluloseabbaus untersucht<sup>93) 95) 102-106)</sup>.

Im Verlaufe dieser kinetischen Versuche wurden die methylierten Oligosaccharide gefunden. Ihre Aufklärung durch Synthese und optische Untersuchung, sowie die Regeln der optischen Superposition entwickelten sich zu einem selbständigen, schon besprochenen Beweis für die einheitliche Bindung.

Die rechnerischen Ansätze für die Kinetik stammen von W. Kuhn<sup>104) 107-109)</sup> sowie G. Blomqvist, der zugleich das ganze mathematische Rüstzeug übersichtlich zusammengestellt hat<sup>110)</sup>. Die mathematischen Ableitungen gelten für alle Kettenmoleküle mit gleichartiger Bindung, also auch für die — übrigens experimentell geprüfte — Hydrolyse von Polypeptiden aus einer Aminosäureart<sup>108) 111)</sup>, für die erste Stufe der Crackung normaler Paraffine usw. Für den polarimetrisch verfolgten Reaktionsverlauf muß berücksichtigt werden, daß die Drehung von der Biose bis zum Polysaccharid der besprochenen Funktion folgt, während die der Monose außerhalb liegt und eigens berücksichtigt werden muß.

Bei den kinetischen Versuchen diente als gemeinsames Lösungs- und Abbaumittel für Cellulose und ihre Oligosaccharide 51-proz. Schwefelsäure von 18° und 30°, in der Glucose unverändert bleibt. Der Verlauf der Spaltung kann sowohl jodometrisch an der Zunahme der Aldehydgruppen als auch polarimetrisch in seinem zeitlichen Verlauf verfolgt werden.

<sup>102)</sup> Vorarbeiten: s. Fußn. 43 u. 100.

<sup>103)</sup> K. Freudenberg, Journ. Soc. chem. Ind. **32**, 287 [1931]; K. Freudenberg, Chem.-Ztg. **59**, 506 [1935]; vergl. auch Fußn. 97.

<sup>104)</sup> K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **65**, 484 [1932].

<sup>105)</sup> K. Freudenberg u. K. Soff, B. **66**, 19 [1933].

<sup>106)</sup> K. Freudenberg, Trans. Faraday Soc. **32**, 74 [1936].

<sup>107)</sup> W. Kuhn, B. **63**, 1503 [1930].

<sup>108)</sup> W. Kuhn, C. C. Molster u. K. Freudenberg, B. **65**, 1179 [1932].

<sup>109)</sup> W. Kuhn, Ztschr. physik. Chem. [A] **159**, 368 [1932].

<sup>110)</sup> G. Blomqvist, Sitz.-Ber. Heidelberger Akad. Wiss. **1936**, 7. Abh.

<sup>111)</sup> K. Freudenberg, G. Piazzolo u. C. Knoevenagel, A. **537**, 197 [1939].

Die Konstante des Cellobioseabbaus und die Anfangsgeschwindigkeit des Abbaus der Cellulose wurde unter gleichen Bedingungen bestimmt. Der Abbau der Biose wird bei 18° von einer Konstanten beherrscht ( $1.07 \times 10^{-4}$ ), während die Geschwindigkeit des Celluloseabbaus im Anfang  $0.305 \times 10^{-4}$  beträgt und zum Schluß gegen  $0.7 \times 10^{-4}$  ansteigt. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Maltose ist  $1.43 \times 10^{-4}$ , die Anfangsgeschwindigkeit der Stärke (s. unten) etwa  $0.6 \times 10^{-4}$ , ihre Endgeschwindigkeit etwa  $1.3 \times 10^{-4}$ .

Zunächst könnte zugunsten alternierender Bindungen vorgebracht werden, daß die geringe Anfangsgeschwindigkeit eines Polysaccharids gegenüber seiner Biose (mit der Konstanten  $k_a$ ) zustande käme durch die Gegenwart seiner zweiten, sehr viel schwerer spaltbaren Bindung (Konstante  $k_b$ ). Wenn sich diese Bindungen im Polysaccharid nicht beeinflussen, so wäre die Anfangsgeschwindigkeit der Polysaccharidspaltung tatsächlich kleiner als  $k_a$ , könnte aber nicht kleiner sein als  $k_{a/2}$ . Die Anfangsgeschwindigkeit des Celluloseabbaus ist aber bedeutend kleiner ( $< k_{a/3}$ ). Demnach beeinflussen sich die Bindungen im Polysaccharid, welcher Art sie auch seien. Außerdem müßte im angenommenen Falle zu 100% das Disaccharid mit der Konstanten  $k_b$  entstehen und überhaupt keines der Konstanten  $k_a$ . Mit anderen Worten ausgedrückt lautet die Folgerung, daß die mittlere Spaltungsgeschwindigkeit in einem Kettenstück von dessen Länge abhängig ist.

Oben wurden die 3 Bindungsarten angeführt, die außer der Biosebindung in einer Cellulose vorkommen könnten, die nach der Methylierung und Hydrolyse ausschließlich 2.3.6-Trimethyl-glucose liefert. Die Bindungsarten 2 und 3 belegen die 5-Stellung. Die Glucoseeinheit, an der sie sich befinden, wäre furanoid. Das bedeutet, daß auf jede 1—5-Bindung eine furanoide folgte. Man weiß aber, daß furanoide Bindungen mit einer Geschwindigkeit gespalten werden, die etwa 1000-mal größer ist als die der pyranoiden Bindung. Furanosen müßten, auch in geringer Menge in eine Kette von Pyranosen eingebaut, die Anfangsgeschwindigkeit des Abbaus des Polysaccharids um Größenordnungen erhöhen. Sie sind auszuschließen, weil in Cellulose und Stärke das Konstantenverhältnis das umgekehrte ist. Aber auch die Maltosebindung kann nach den bisher vorgetragenen Feststellungen, wenn überhaupt, so nur in untergeordnetem Maße zwischen die Cellobiosebindungen eingestreut sein. Das geht insbesondere aus den angeführten optischen Messungen hervor. Vor allem muß festgestellt werden, daß alle Erscheinungen an der Cellulose erklärt werden können mit der Annahme gleichartiger Bindungen, und zwar nach Cellobioseart und in einem großen Molekül. Mit dieser Vorstellung ist auch vereinbar, daß die Anfangsgeschwindigkeit  $k_0$  der Cellulosespaltung von  $k_2$ , der Konstanten der Cellobiose, verschieden ist. Daraus folgt, daß die Anfangskonstanten  $k_3$ ,  $k_4$  usw. der Triose, Tetraose usw. zwischen  $k_2$  und  $k_n$  liegen müssen. Die Ansätze müssen dem Rechnung tragen und eine Annäherung an diese Forderung suchen. Geschieht dies nicht, so läßt sich zwischen beobachtetem und berechnetem Verlauf keine Übereinstimmung herbeiführen. Das war der Fall, als die Rechnung auf die Annahme gestützt wurde, daß nur die Cellobiose mit der ihr eigenen feststellbaren Geschwindigkeit reagierte, daß alle übrigen während der Spaltung auftretenden Stücke von der Triose an aufwärts dagegen mit der Anfangsgeschwindigkeit der Cellulose abgebaut würden. Eine bedeutend

bessere Annäherung brachte die rechnerische Annahme, daß Cellobiose und Cellotriose nach  $k_2$ , der Geschwindigkeit der Cellobiose, alle übrigen Stücke nach  $k_n$ , der Anfangsgeschwindigkeit der Cellulose, abreagieren.

Noch besser, und zwar innerhalb der Versuchsgrenzen vollständig, war die Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Ablauf, als der Berechnung die Vorstellung zugrunde gelegt wurde, daß in jedem Stück eine Endbindung mit der Geschwindigkeit der Biosebindung, alle übrigen Bindungen mit der Anfangsgeschwindigkeit des Polysaccharids reagierten. Die Anfangsgeschwindigkeit  $k_m$  eines Stückes mit  $m$  Einheiten und  $m-1$  Bindungen wäre demnach

$$k_m = \frac{k_2 + (m - 2) \cdot k_n}{m - 1} \quad (I)$$

Diese Näherungsannahme I wurde an den Oligosacchariden der Cellulose<sup>93)</sup> sowie an Polypeptiden des Glykokolls<sup>108) 111)</sup> ( $n$ -NaOH, 20°) geprüft. In der vorletzten Spalte der Tafel stehen die nach der Näherungsformel I aus  $k_2$  und  $k_n$  berechneten Anfangsgeschwindigkeiten; in der letzten Spalte sind die aus einer spezielleren Näherungsformel

$$k_m = \frac{2k_3 + (m - 3) \cdot k_n}{m - 1} \quad (II)$$

berechneten Anfangsgeschwindigkeiten angeführt. Diese Formel II ist aus der Annahme abgeleitet, daß in jedem  $m$ -Stück beide Randbindungen nach  $k_3$ , alle Mittelbindungen nach  $k_n$  reagierten.

	Gefunden	Berechnet nach	
		I aus $k_2$ und $k_n$	II aus $k_3$ und $k_n$
Cellobiose .....	$k_2 \times 10^4 = 1.07$		
Cellotriose .....	$k_3 \times 10^4 = 0.638$	0.688	
Cellotetraose .....	$k_4 \times 10^4 = 0.513$	0.560	0.527
Cellulose .....	$k_n \times 10^4 = 0.305$		
Glycylglycin .....	$k_2 \times 10^2 = 0.075$		
Diglycylglycin .....	$k_3 \times 10^2 = 0.15$	0.27	
Triglycylglycin .....	$k_4 \times 10^2 = 0.245$	0.33	0.25
Oktaglycylglycin .....	$k_8 \times 10^2 = 0.36$	0.41	0.37
Polyglycin .....	$k_n \times 10^2 = (0.46)$		

Die Anfangskonstante für Polyglycin ist übereinstimmend berechnet aus  $k_4$  und  $k_8$ , sowie 2-mal auf verschiedenen unabhängigen Wegen aus  $k_3$  und  $k_4$ . Die berechneten Anfangsgeschwindigkeiten für die Peptide des Glycins sind daher nicht ganz, aber genügend unabhängig voneinander.

Die Zahlen der letzten Spalte stimmen mit den gefundenen besser überein als die der vorletzten. Das bedeutet folgendes: In dem Dreierstück sind 2 endständige Bindungen. Zu ihnen tritt im Viererstück eine, im Fünferstück eine zweite Mittelbindung hinzu. Während die beiden endständigen Bindungen ihre eigenen, vom Dreierstück an aufwärts fast gleichbleibenden Spaltungsgeschwindigkeiten besitzen, sind die Mittelbindungen, die vom Viererstück an aufwärts auftreten, im wesentlichen unabhängig von ihrer

Lage und besitzen etwa dieselbe Spaltungsgeschwindigkeit  $k_n$  wie das Polysaccharid bzw. Polypeptid, in denen  $n$  groß ist.

Man braucht nur statt der Geschwindigkeitskonstanten die Drehungsbeiträge der beiden Endglieder und des Mittelglieds zu setzen, um zum Entfernungssatz der optischen Superposition zu gelangen. Hier liegt ein ebensolcher Entfernungssatz der Reaktionsgeschwindigkeiten vor. Nur beginnt beim letzteren die Additivität mit dem Dreierstück, während sie bei der Drehung mit dem Zweierstück anfängt.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß der Abbau eines Polysaccharids mit einheitlichen Bindungen mit großer Genauigkeit berechnet werden könnte, wenn  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_n$  bekannt sind und für die Anfangsgeschwindigkeit aller anderen Stücke die Näherungsannahme II eingesetzt wird. Dieser Mechanismus kommt dem wirklichen sehr nahe. Die Berechnung des Spaltungsverlaufes ist jedoch auf dieser Voraussetzung nicht durchgeführt worden, weil für die Cellulose bereits die Näherungsannahme I genügt. Obwohl die für die Nachrechnung des kinetischen Reaktionsverlaufs gemachte Annahme I zur Berechnung von  $k_3$  und  $k_4$  selbst nur unvollkommen zutrifft, liegt im Falle der Cellulose die Abweichung des berechneten vom gefundenen Spaltungsverlauf völlig innerhalb der Meßfehler. Dies hängt damit zusammen, daß die Konstanten der Cellulose und ihrer Oligosaccharide nicht allzu weit auseinanderliegen.

Das Verhältnis  $k_n:k_2$  ist bei

der Cellulose in 51-proz. Schwefelsäure . . . . .	0.29,
der Cellulose in der Acetolyse <sup>105)</sup> . . . . .	2.3,
dem Polyglycin in <i>n</i> -NaOH . . . . .	6.3.

Die Cellulose wird in Schwefelsäure mehr vom Raude her, als Acetat in Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure mehr aus der Mitte heraus abgebaut. Das letztere gilt auch für das Polyglycin in alkalischer Lösung.

Alle diese Feststellungen sind auf homogene Systeme beschränkt. Heterogene Systeme, wie etwa die Holzverzuckerung nach dem Scholler-Tornesch-Verfahren<sup>106)</sup> oder der Angriff auf ungelöste Kunststoffe vom Typus der Polyamide werden hiervon nicht erfaßt.

Der gewonnene Einblick in den Spaltungsmechanismus machte eine Überprüfung der Vorstellungen nötig, die in der ältesten Arbeit über die Ausbeute an Cellobiose verwendet waren. Da die Acetolyse vorzugsweise von der Mitte aus wirkt, also die Endbindungen zunächst weniger angreift, müssen mehr als 67% Cellobiose entstehen. Die Berechnung<sup>105)</sup> auf Grund der Näherungsannahme I hat ergeben, daß 70% Biose zu erwarten sind und daß sich diese Zahl schätzungsweise nur um 1% erhöhen kann, wenn die Näherungsannahme II eingesetzt wird. 70 ( $\pm 1$ )%, darf als die zu erwartende Gesamtausbeute an Cellobiose als Oktaacetat bei der Acetolyse angesehen werden. Die seinerzeit gefundenen 61%, welche damals ausdrücklich als Mindestwert bezeichnet wurden, stehen auch mit 70% in sehr befriedigender Übereinstimmung.

Die Spaltungsgeschwindigkeiten der Cellulose und ihrer Oligosaccharide sind bei 18° und 30° gemessen worden. Daraus lassen sich die Aktivierungswärmen  $U$  und die sterischen Faktoren  $A$  berechnen.

	Cellobiose	Cellotriose	Cellotetraose	Cellulose
$U$ . . . . .	27.300	28.600	28.900	29.800
$A \times 10^{16}$ . . . . .	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 zertrümmert. Der 20-mal größere sterische Faktor bei der Cellulose bedeutet, daß die Aktivierungsenergie in viel weniger spezieller Form vorhanden sein muß als bei der Biose. Die gefundenen Werte für A gelten allerdings nur nach ihrer Größenordnung.

### Schlußwort über Cellulose.

Die gestellte Frage ist beantwortet. In der Kette der Cellulose ist keine andere Bindung als die der Cellobiose festzustellen; es ist im Gegenteil bewiesen, daß zwischen sehr vielen Cellobiosebindungen nur sehr selten eine andere Bindung eingestreut sein könnte. Am besten wird die Cellulose beschrieben durch die Vorstellung einheitlicher Ketten. Es bleibt noch die Frage nach der Schärfe der Meßmethoden, nach den Grenzen der Aussagen.

Vom Standpunkt der Strukturchemie müßte am ehesten mit der Gegenwart von Maltosebindungen gerechnet werden. Sie können aber, insbesondere aus Gründen des Drehungsvermögens so streng ausgeschlossen werden, daß schätzungsweise erst auf 200 oder mehr Cellobiosebindungen eine Maltosebindung käme.

Außer der Maltosebindung käme als eine fremde Bindung nur eine solche in Frage, an die sehr spezielle Forderungen gestellt werden müßten. Sie müßte sowohl als Disaccharid als auch im Verbands des Polysaccharids sehr ähnliche Drehungsbeträge und Spaltungsgeschwindigkeiten (letztere auch bei der Acetolyse) besitzen, wie die Cellobiose und die Cellobiosebindung in der Cellulose. Ferner müßte diese Bindung bei der Hydrolyse der Methylcellulose Anlaß geben zur Bildung einer von der 2.3.6-Trimethyl-glucose verschiedenen Trimethylglucose. Eine solche ist noch nie aufgefunden worden. Käme eine dieser an sich schon unwahrscheinlichen fremden Bindungen auf z. B. 30 Cellobiosebindungen, so würde die Ausbeute an Cellobiose bei der Acetolyse schon um 6% auf 64% herabgesetzt werden. Das wäre die Grenze des Zulässigen. Für alles dies fehlen auch die geringsten Anzeichen, und man kann unbedenklich sagen, daß die Kette der Cellulose über sehr große Bereiche hin ausschließlich nach dem Bindungsprinzip der Cellobiose aufgebaut ist.

### Methylierte Stärke und ihr Abbau.

Die Methylierung des Polysaccharids gelingt am besten mit Natrium<sup>112)</sup> oder Lithium<sup>66)</sup> und Methyljodid in Ammoniak. Obwohl das Produkt keine große Viscosität besitzt, ist es für die Bestimmung der Verzweigungsstelle geeignet. Die Hydrolyse mußte unter Bedingungen vorgenommen werden, denen die zur Hauptsache entstehende 2.3.6-Trimethyl-glucose nicht ganz standhält. Sie bildet hierbei einige Prozente eines Gemisches von Dimethylglucosen, unter denen 2.3-Dimethyl-glucose in sehr geringer Menge, 2.6-Dimethyl-glucose wahrscheinlich überhaupt nicht vorkommt. Beim Abbau der Stärke entstehen gegen 90% 2.3.6-Trimethyl-glucose, gegen 5% Tetramethyl-glucose und ungefähr ebensoviel oder etwas mehr eines Gemisches von Dimethylglucosen, von dem ein erheblicher Teil 2.3-Dimethyl-glucose ist. Dieser entstammt unmittelbar der Stärke und zeigt an, daß die Verzweigungsstelle, zur Hauptsache wenigstens, das Hydroxyl 6 ist<sup>56) 59) 113)</sup>.

<sup>112)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 71, 2505 [1938].

<sup>113)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, Naturwiss. 28, 264 [1940].

Daneben bleibt die Frage offen, ob außerdem unverzweigte 1—6-Bindungen in der Stärke vorkommen. Dann müßte in der Spaltmasse die 2.3.4-Trimethyl-glucose vorkommen. Ihr freies primäres Hydroxyl (6) ist wie das der Diacetongalaktose<sup>23)</sup> über die Toluolsulfoverbindung durch Jod ersetzbar<sup>114)</sup>. Versuche an den Mutterlaugen der kristallisierten 2.3.6-Trimethyl-glucose aus Stärke haben ergeben, daß keine Jodverbindung auftritt, also auch keine 2.3.4-Trimethyl-glucose nachweisbar ist<sup>112)</sup>. Unverzweigte 1—6-Verknüpfungen liegen also in der Stärke nicht vor.

Aus diesen Versuchen und den entsprechenden an der Cellulose geht hervor, daß noch viel Feinarbeit nötig ist, sowohl an der Methylierung der Polysaccharide als auch an dem Abbau der Methylpolysaccharide. Deshalb ist an die Verbesserung dieser Reaktionen viel Mühe gewendet worden. Die Reaktion mit Methyljodid unter Verwendung von Lithium in Ammoniak dürfte bisher das beste Methylierungsverfahren sein. Der Abbau in wäßriger Salzsäure oder Methanol-Chlorwasserstoff ist wegen der Schädigung der Methylzucker unbefriedigend. Er wird vermutlich durch die Einwirkung eines mäßig warmen Gemisches von Ameisensäure mit wenig Mineralsäure oder Acetylchlorid ersetzt werden. Die dritte Stufe ist die Glucosidierung der Methylzucker. Sie ist, wie bereits erwähnt, durch Verwendung von Orthoameisensäureester außerordentlich mild gestaltet worden. Damit dürften die genannten Schwierigkeiten für die Feinanalyse methylierter Polysaccharide im wesentlichen überwunden sein.

Besondere Beachtung verdienen die methylierten Oligosaccharide der Stärke, die aus dem Acetolysengemisch durch Methylierung und Destillation gewonnen werden<sup>70)</sup>. Die Drehung der methylierten Maltotriose und -tetraose folgt in anschaulicher Weise der bei der Cellulose erörterten Funktion (Tafel 2 und Abbild.). Die Schlüsse, die daraus für die Stärke gezogen werden können, werden nachher erörtert.

#### Die Kinetik des Abbaus der Stärke.

Der Abbau spielt sich zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Maltose und der Anfangsgeschwindigkeit der Stärke  $k_n$  ab. In der Übersicht ist außerdem  $P_{0,5}$ , die mittlere Geschwindigkeit während der ersten Hälfte der Stärkespaltung, angegeben. In 51% Schwefelsäure wurden gefunden<sup>115)</sup>:

	18°	30°
Maltose $k_2$ .....	$1.43 \times 10^{-4}$	$10.3 \times 10^{-4}$
Stärke $k_n$ .....	etwa $0.6 \times 10^{-4}$	etwa $4.2 \times 10^{-4}$
Stärke $P_{0,5}$ .....	$1.12 \times 10^{-4}$	$8.05 \times 10^{-4}$

Mit rund 0.4 liegt das Verhältnis  $k_n:k_2$  näher an 1 als bei der Cellulose (rund 0.3). Das Verhältnis  $P_{0,5}:k_2$  ist bei der Stärke bei 18° 0.78 gegenüber 0.43 bei der Cellulose. Das bedeutet, daß der Abbau der Stärke dem scheinbaren monomolekularen Ablauf näher kommt als der der Cellulose. Die Messungen an der Stärke lassen infolgedessen weniger weitgehende Schlüsse zu.

Dazu kommt, daß der Spaltungsverlauf der Stärke erst, nachdem etwa 20% der Bindungen getrennt sind, dem bei der Cellulose entwickelten Schema folgt. Im ersten Stadium des Abbaus wird eine merkwürdige Verzögerung beobachtet (jodometrisch und polarisationsoptisch), die nicht ohne weiteres

<sup>114)</sup> J. W. H. Oldham u. J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1086 [1932].

<sup>115)</sup> K. Freudenberg, G. Blomqvist, L. Ewald u. K. Soff, B. **69**, 1258 [1936].

erklärt werden kann. Läge eine in die Ketten eingestreute schwerer hydrolysierbare Bindung vor, so müßte sich die Verzögerung über den ganzen Kurvenverlauf erstrecken. Die Deutung muß auf eine ganz andere Weise gesucht werden, z. B. in einem topochemischen Vorgang. Man kann sich denken, daß das geknäuelte Stärkemolekül erst in kleinere Stücke zerlegt werden muß, damit alle Bindungen zugänglich werden. Die Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit ist unsicher. Aus dem Spaltungsverlauf zwischen 20 und 90% Spaltung bei 18° und 30° läßt sich ausrechnen, daß bei Maltose und Stärke sowohl Aktivierungswärme (28.800 bzw. 28.900) als auch sterischer Faktor ( $64$  bzw.  $52 \times 10^{-16}$ ) innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind.

Oben wurde ausgeführt, daß 67% der Glucose das Stadium der Biose durchlaufen, wenn alle Bindungen ein und desselben Spaltstückes dieselbe Konstante besitzen<sup>94) 95)</sup>. Die Zahl wird überschritten, wenn die Spaltung mehr von der Mitte aus erfolgt. Die maximale Menge an Zweierstück, die zu einem gewissen Zeitpunkt in der (homogenen) Reaktionslösung vorhanden ist, beträgt, wenn die Konstanten innerhalb eines jeden Bruchstücks gleich groß sind, 33%; wenn die Mittelbindungen schneller reagieren, wird diese Zahl überschritten. Beim Abbau der Acetylstärke mit Eisessig-Bromwasserstoff beträgt die Menge des in der Reaktionslösung im Augenblick des Maximums vorhandenen Zweierstücks etwa 40%<sup>116)</sup>. Dieser Befund weist darauf hin, daß hier die Stärke wie die Cellulose bei der Acetolyse mehr von innen heraus gespalten wird; tatsächlich ist das hier entstehende Zweierstück, die Acetobrommaltose, auffallend widerstandsfähig gegen das spaltende Mittel. Es wird übrigens nicht als die Bromverbindung, sondern in Gestalt der aus dieser herstellbaren Heptaacetylmaltose gefaßt. Sieht man von der erwähnten Anomalie im Anfang ab, die ihre eigene Erklärung findet, so läßt sich feststellen, daß der Abbau der Stärke dem Schema einer gleichmäßigen Kette folgt. Mit Bestimmtheit sind alternierende  $\alpha$ - und  $\beta$ - sowie furanoide neben pyranoiden Bindungen auszuschließen. Sieht man von der Verzweigungsstelle ab, so müßte eine fremde, von der Maltosebindung abweichende Bindung (möglich wäre Bindung in 2- oder 3-Stellung), wenn vorhanden, in Drehung und Spaltvermögen der Maltosebindung recht ähnlich sein. Obwohl keinerlei Anzeichen dafür vorliegen, müssen über den Ausschluß anderer als der Maltosebindungen sehr viel vorsichtigere Vermutungen ausgesprochen werden, als im entsprechenden Falle der Cellulose, weil bei der Stärke die Konstanten zu nahe beieinander liegen. Auch die Folge der Drehungen von methyliertem Di-, Tri-, Tetrasaccharid und Methylstärke sagt darüber nichts aus; denn keines krystallisiert und schon die Oktamethylmaltose ist ein Gemisch von Heptamethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-maltosid. Wenn es auch wahrscheinlich ist, daß in der methylierten Maltotriose und -tetraose dasselbe Verhältnis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosid wie im Zweierstück vorliegt, so muß dennoch folgendes bedacht werden: Die Verzweigungsstellen können in der Triose und Tetraosefraktion in demselben Verhältnis vorkommen wie in der Stärke selbst. Dabei ist es gleichgültig, ob in den Spaltstücken die Verzweigungsstelle noch als solche vorhanden ist oder davon nur die  $\alpha$ -6-Bindung (Isomaltosebindung) übriggeblieben ist.

Das Gesamtbild paßt sehr gut zu dem, was man ohnehin durch das Auftreten der Tetramethylglucose aus Methylstärke weiß: Daß durchschnitt-

<sup>116)</sup> K. Freudenberg u. K. Soff, B. **69**, 1252 [1936].

lich auf 20—25 Maltosebindungen eine Verzweigungsstelle folgt. Eingestreute, unverzweigte Isomaltosebindungen sind, wie oben bemerkt, ausgeschlossen.

Bisher ist hier nur von der Kartoffelstärke, nicht von ihren beiden Bestandteilen, der Amylose und dem Amylopektin, die Rede gewesen. An den Präparaten, über die wir vor 7 Jahren verfügten, ist kein Unterschied in der Kinetik wahrzunehmen gewesen<sup>115)</sup>. Aber seit K. H. Meyer<sup>117)</sup> ein neues Verfahren zur Isolierung der Amylose angegeben hat, zweifeln wir, daß wir damals über ein einwandfreies Amylosepräparat verfügt haben.

### Die Schardinger-Dextrine.

Kein Teil der Kohlenhydratchemie war durch die auf dem Polysaccharidgebiet herrschende Gedankenverwirrung der zwanziger Jahre in größere Unordnung geraten als das Gebiet der von Schardinger entdeckten kristallisierenden Dextrine aus Stärke. Sie werden durch die Wirkung des Bacillus macerans, neuerdings durch den Saft des Bacillus auf die Stärke gewonnen und durch ihre Fähigkeit isoliert, mit Benzol, Trichloräthylen und vielen anderen lipophilen Lösungsmitteln krystallinische Additionsprodukte zu bilden. Es hat sich gezeigt<sup>118)</sup>, daß vorwiegend 2 Dextrine, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrin, entstehen, die sich entgegen früherer Ansicht nicht ineinander verwandeln. Sie werden durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Acetate getrennt, reduzieren Kupferlösung nur andeutungsweise und bilden mit Natrium-Ammoniak und Methyljodid sehr schöne Methyläther<sup>64)</sup><sup>119)</sup>. Ihre Zusammensetzung ist  $(C_6H_{10}O_5)_5$  für das  $\alpha$ -Dextrin und  $(C_6H_{10}O_5)_6$  für das  $\beta$ -Dextrin. Bei der Hydrolyse der Methylverbindungen werden mehr als  $\frac{5}{6}$  der zu erwartenden Glucosemenge als 2.3.6-Trimethyl-glucose gefunden. Ein anderes Spaltstück, insbesondere 2.3.4-Trimethyl-glucose, ist nicht nachweisbar.

Außer Maltosebindungen wären möglich

- 1)  $\beta$ -Bindung von 1 nach 4 (Cellobiosebindung),
- 2)  $\alpha$ -Bindung von 1 nach 5,
- 3)  $\beta$ -Bindung von 1 nach 5.

Tatsächlich könnte man versuchen, eine vorübergehende Aufwärtsrotation<sup>116)</sup>, die in der Mineralsäurelösung der freien Dextrine im Anfang beobachtet wird und der eine langdauernde, der Stärkekurve entsprechende Abwärtsrotation folgt, durch eine von der Maltosebindung abweichende Bindungsart zu erklären. Cellobiose entsteht aber nicht in Spuren bei der Hydrolyse; auch eine Furanosegruppe ist sehr unwahrscheinlich, weil der Effekt in der Acetolysenmischung nicht auftritt<sup>86)</sup><sup>115)</sup>.

Eine letzte Möglichkeit ist die wahrscheinlichste. Nach ihr ist das  $\alpha$ -Dextrin ein ringförmiges Pentaosan, das  $\beta$ -Dextrin ein ebensolches Hexaosan, in denen ausschließlich Maltosebindungen vorkommen. Das Röntgenbild des  $\alpha$ -Dextrins steht nach O. Kratky und B. Schneidmesser<sup>120)</sup> gut im Einklang mit der Ringstruktur.

Der geschilderte Drehungseffekt kann auf der Aufspaltung des Ringes beruhen, die jede Abbaureaktion einleiten muß und sich in der Drehung bemerkbar machen sollte.

<sup>117)</sup> K. H. Meyer, M. Wertheim u. P. Bernfeld, *Helv. chim. Acta* **23**, 865 [1940].

<sup>118)</sup> K. Freudenberg u. R. Jacobi, *A.* **518**, 102 [1935].

<sup>119)</sup> K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, *B.* **71**, 1596 [1938].

<sup>120)</sup> B. **71**, 1413 [1938].



Konstruiert man Molekülmodelle von ringförmig geschlossenen Maltoseketten, so zeigt sich, daß erst vom 5-Ring an spannungsfreie Systeme existieren können<sup>59)</sup> 121). Tatsächlich sind noch keine Dextrine dieses Typus mit weniger als 4 Glucoseeinheiten gefunden worden. Das Modell des  $\alpha$ -Dextrins ist nahezu starr wie das Cyclopentan<sup>59)</sup> 121). Im Innern liegt ein Kranz von 10 Wasserstoffatomen wie der eines Cyclodecans. Er ist aus den H-Atomen 1 und 4 einer jeden Glucoseeinheit gebildet. Benzol paßt genau hinein<sup>59)</sup>. Sollte diese Anordnung mit der Neigung der Dextrine zusammenhängen, Addukte mit lipoiden Lösungsmitteln zu bilden? Dann wäre Brombenzol zu sperrig. Tatsächlich fällt es das  $\alpha$ -Dextrin kaum, viel besser aber das aus einem 6-Ring bestehende  $\beta$ -Dextrin. Es ist naheliegend, mit der Häufung der C—H-Gruppen im Innern der Schardinger-Dextrine auch das Jodadditionsvermögen in Verbindung zu bringen, das die freien und methylierten Dextrine aufweisen. Die Addukte sind braun.

In besonders geglückten Versuchen entstehen aus Stärke bis zu 40% Dextrine. Mit nichts, was über die Stärke sowie über die Bindung von Zuckern untereinander bekannt ist, ließe sich der Gedanke in Einklang bringen, daß diese Ringe in der Stärke vorgebildet wären. Ihre mögliche Entstehung wird im folgenden Abschnitt behandelt.

#### Bemerkungen zum enzymatischen Abbau der Stärke.

Daß die hohe Ausbeute an Maltose beim Abbau der Stärke mit  $\beta$ -Amylase (Saccharogenamylase) kein gewöhnlicher Abbau einer gleichmäßigen Kette sein könnte, wurde schon 1921<sup>94)</sup> erkannt. Später (1930)<sup>95)</sup> 122) wurde der Vorgang damit erklärt, daß der Abbau vom Ende der Ketten her erfolge; nur wenn ein Zweierstück nach dem anderen abgetrennt wird, kann eine hohe Ausbeute erzielt werden. Der  $\beta$ -amylatische Abbau zu Maltose macht an Störungsstellen halt (C. S. Hanes<sup>123)</sup>). Als solche sind jetzt die Verzweigungsstellen erkannt.  $\alpha$ -Amylase (Dextrinogenamylase) baut bekanntlich zu offenen Dextrinen mit 5, 6 und 7 Glucoseeinheiten ab. Der  $\alpha$ -amylatische Abbau greift wohl über die Verzweigungsstellen hinweg<sup>121)</sup>.

Während der  $\beta$ -amylatische Abbau der Stärke heute recht gut zu verstehen ist, kann man das vom  $\alpha$ -amylatischen nicht sagen. Es liegt nahe, ihn wegen der ähnlichen Gliederzahl der Stücke mit dem Abbau durch die Macerans-Amylase in Verbindung zu bringen. Dies habe ich im Anschluß an eine Vorstellung von Hanes versucht. Dieser Autor nimmt an, daß die Stärkekette Schraubenform habe und jede Windung von etwa 6 Glucoseeinheiten gebildet sei. Die  $\alpha$ -Amylase soll eine Windung durch Hydrolyse abtrennen. Für die Macerans-Amylase lautet die zusätzliche Annahme, daß sie die Windung durch Umglucosidierung als geschlossenen Ring abtrenne<sup>121)</sup>. Ich möchte heute die präformierte Schraubung aufgeben, und zwar unter dem Eindruck der Feststellung<sup>124)</sup>, daß auch die sicher nicht schraubenförmige Amylose, dargestellt nach K. H. Meyer, mit Macerans-Amylase kristallisierte Dextrine bildet. An dem verbindenden Gedanken möchte ich jedoch festhalten und annehmen, daß sowohl die  $\alpha$ -Amylase

<sup>121)</sup> K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert u. Th. Ploetz, Naturwiss. **27**, 850 [1939].

<sup>122)</sup> K. Freudenberg, Chemiker-Ztg. **60**, 853 [1936].

<sup>123)</sup> New Phytologist **36**, 101, 189 [1937].

<sup>124)</sup> K. Freudenberg u. P. Seifert, unveröffentlicht.

als auch die Macerans-Amylase imstande sind, Teile der Stärkekettens (ob nur vom Ende her oder auch in der Mitte sei dahingestellt) in Schlingenform zu legen oder sich an eine solche anzulagern, wenn sie sich an einer Stelle gerade gebildet hat. Der weitere Verlauf — Hydrolyse durch  $\alpha$ -Amylase, Umglucosidierung durch Macerans-Analyse — wäre derselbe wie früher angenommen.

Daß eine Kette von maltoseartig verbundenen Glucose-Einheiten imstande ist, eine solche Schraubenlage einzunehmen und daß ein solches Gebilde wegen der für Wasserstoffbindungen günstigen Lage der Hydroxyle recht stabil sein müßte, ist am Modell gezeigt worden<sup>125)</sup>; ebenso, daß im Innern eines solchen Gebildes Häufungen von C—H-Gruppen auftreten. Sie bilden nicht wie im  $\alpha$ -Dextrin einen Ring, sondern eine Schraube. Die Spekulation drängt sich geradezu auf, daß die  $\alpha$ -Amylase und das Schardinger-Dextrin eine lipophile Gruppe besitzen, die sich in eine gerade vorhandene Schlinge einfügt oder die Bildung einer Schlinge herbeiführt. Auch das Jod könnte auf diese Weise mit den Stärkebestandteilen in Beziehung treten, und zwar wirksamer mit der unverzweigten Amylose als mit dem Amylopektin.

Was verleiht unserer „eintönigen“ Glucose den Vorrang vor allen polysaccharidbildenden Zuckern? Ich glaube, es ist der Umstand<sup>59)</sup>, daß bei ihr in der gestreckten Pyranoseform (Sesselform,  $\beta$ -Konfiguration an C<sub>1</sub>) alle Ringsubstituenten (O<sub>1</sub>—O<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>) in der (gewellten) Fläche des Ringes liegen. Diesem Umstand, den keine andere Hexose aufweist, verdankt sie die Fähigkeit zur Bildung der Wasserstoffbrücken von einer Cellulosekette zur anderen<sup>126)</sup>.

<sup>125)</sup> B. 73, 609, Abbild. [1940].

<sup>126)</sup> Vergl. hierzu P. H. Hermans, Kolloid-Ztschr. 102, 169 [1943].