

Über Stärke, Glykogen und Cellulose

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Auf Grund von experimentellen Untersuchungen

von

E. Geinsperger, E. v. Knaffl, F. Menter und H. Sirk.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1905.)

Die Molekulargröße der Polysaccharide ist vom chemischen und auch vom physiologischen Standpunkt von Wichtigkeit. Sie ist aber bis heute nicht einmal dem Minimalwert nach mit Sicherheit bekannt.

Die physikalischen Methoden lassen aus verschiedenen Gründen in Stich und die meisten der chemischen Methoden haben Werte geliefert, welche, wie aus anderen Erscheinungen geschlossen werden kann, sicher zu klein sind.

Es schien deshalb von Interesse, eine neue chemische Methode zu versuchen.

Diese besteht darin, die Polysaccharide der Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu unterziehen, das mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Wie Bodart zuerst gezeigt hat, wirkt dieses Reagens auf den der Gruppe der Disaccharide angehörigen Milchzucker derart ein, daß ohne Spaltung des Moleküls ein der Acetylchloglykose analoger Stoff der Formel $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7Cl$ entsteht, und Analoges hat später Foerg bei der Maltose, haben Skraup und König bei der Cellobiose gefunden.

Es war darum zu erwarten, daß Stärke und andere Polysaccharide von höherem Molekulargewicht mit dem Gemisch von Essigsäureanhydrid-Salzsäure zunächst derartig reagieren, daß eine Spaltung unterbleibt, neben Acetyl Chlor eintritt und der Acetylchlorglykose analoge Verbindungen entstehen. Die Bestimmung des Chlorgehaltes konnte einen Maßstab der fortschreitenden Reinigung und schließlich die Grundlage zur Berechnung des Molekulargewichtes geben. Daß letzterer Schluß nur unter der Annahme richtig ist, daß ein einziges Chloratom eingetreten ist und darum wieder nur eine Minimalzahl gibt, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Die Einwirkung des Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas konnte aber auch noch in anderer Weise vor sich gehen.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt schon bei Disacchariden ein Abbau ein; so habe ich unter diesen Umständen aus Saccharose Pentacetylglykose erhalten¹ und mit König gezeigt, daß aus Cellulose das Acetat einer Biose, der Cellobiose, entsteht. Es war daher recht wahrscheinlich, daß Essigsäureanhydrid auch bei Gegenwart von Salzsäure zersplitternd wirken wird.

Bei ganz energischer Einwirkung waren durch einen Vorgang, der der Hydrolyse ganz analog ist und der Acetolyse genannt werden könnte, gechlorte Acetylverbindungen von Glykose oder von Disacchariden zu erwarten und bei gemäßigterer Reaktion Acetochlorverbindungen von jenen Zwischenstufen, die bei der Hydrolyse durch Enzyme oder durch verdünnte Säuren entstehen, bei der Stärke z. B. Derivate von Dextrinen. Und es war auch zu hoffen, daß deren Reindarstellung an der Konstanz des Chlorgehaltes kontrollierbar sei und das Molekulargewicht als Minimalzahl berechnet werden könne.

Diese Erwartungen sind nun zum großen Teile eingetroffen.

Herr Dr. Franz Menter hat gefunden, daß, wenn lösliche Stärke, in dem achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid

¹ Berl. Ber., 32, 2413 (1899).

suspendiert, bei -20° mit Salzsäure gesättigt wird, sie nach viermonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur zum großen Teile in Acetylchlorglykose übergegangen ist. Nach zweimonatlichem Stehen ließ sich ein Stoff von der Zusammensetzung der Acetylchlormaltose nachweisen, bei dem aber alle Kristallisationsversuche erfolglos waren.

Wird nur 14 Tage stehen gelassen, so ist das Hauptprodukt eine Verbindung $C_{74}H_{99}O_{49}Cl = C_{36}H_{42}O_{30}Cl(C_2H_3O)_{19}$ vom konstanten Chlorgehalt 1·92, die in ein Erythroextrin $C_{36}H_{62}O_{31}$ übergeführt werden konnte. Das Acetat gab in Benzollösung durch Siedepunktserhöhung als Mol die Werte 1700 bis 2000, während sich 1830 berechnet, das freie Erythroextrin in wässriger Lösung aber viel zu niedrige Zahlen. Berechnet 990, gefunden 260 bis 300.

Dieses Erythroextrin stimmt im wesentlichen mit dem Erythroextrin überein, das F. Pregl durch Acetylierung von Stärke unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erhalten hat. Man kann deshalb annehmen, daß Erythroextrine wirklich bestehen und nicht, wie manchmal angenommen wird, Gemenge von Achrooextrin und Amyloextrin sind.

Bei noch mäßigerer Einwirkung entstanden wieder andere Verbindungen. Als die sonstigen Gewichtsverhältnisse beibehalten wurden, die Sättigung mit Salzsäuregas aber bloß bei 0° geschah, war nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Verbindung von etwa 0·5% Chlor entstanden und nahezu derselbe Chlorgehalt wurde gefunden, als das zugeschmolzene Rohr etwa eine Stunde bei 40° geschüttelt wurde.

Als endlich bei demselben Sättigungsgrade bei Zimmertemperatur etwa nur so lange geschüttelt wurde, bis Lösung der Stärke eingetreten war, sank der Chlorgehalt auf 0·15%, verminderte sich aber bei der Reinigung auf 0·0375%, so daß vermutlich im wesentlichen acetylierte Stärke entstanden ist, der Chlorverbindungen anhaften.

Die Versuche, bei der Stärke die Anfangsprodukte der gleichzeitigen Acetylierung und Chlorierung zu erhalten, sind von Herrn H. Sirk weitergeführt worden und fand er einen konstant werdenden Chlorgehalt von 0·268%. Aus der Verbindung konnte lösliche Stärke wieder rückgewonnen werden.

Für die Acetochlorverbindung berechnet sich ein Molekulargewicht von 13.230, für die lösliche Stärke selbst deshalb ein solches von 7440.

Danach hätte man in ihr ein Minimum von 46 bis 50 Resten $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen, welche Zahl zwischen jenen liegt, welche Syniewski (d. i. 36) und andererseits Brown und Moris in ihrer letzten Arbeit ($200 \times C_6H_{10}O_5$) annehmen.

Herr E. v. Knaffl hat beim Glykogen nur die schonende Einwirkung des Gemisches von Acetanhydrid und Salzsäuregas untersucht. Vom Anhydrid wurde neunmal so viel als Glykogen genommen; die Sättigung erfolgte bei -12° . Es wurde bei Zimmertemperatur durch 20 Stunden mit der Maschine geschüttelt.

Das isolierte Acetylchlorderivat hatte einen konstanten Chlorgehalt von 0.15% , entsprechend einem Molekulargewicht von 23.630.

Durch Entchloren mit Silberacetat und Verseifen des so entstehenden Acetylesters wurde eine glykogenartige Substanz erhalten, deren Molekulargewicht mit 16.350 anzunehmen ist, welche also darnach 100 Reste $C_6H_{10}O_5$ enthielte. Diese überraschend hohe Zahl ist um so auffälliger, als die Substanz mit Glykogen sicher nicht identisch und deshalb als ein dextrinartiges Abbauprodukt anzunehmen ist.

Das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = 192.1$ weicht von jenem des Glykogens (196.6°) allerdings wenig ab und die Jodreaktion ist, wenn auch in der Färbung deutlich verschieden, doch der des Glykogens ähnlich. Die Löslichkeit ist aber viel, etwa 40mal größer wie die des Glykogens. Um über die Einheitlichkeit beider Substanzen ein Kriterium zu erhalten, wurden die bei der Löslichkeitsbestimmung ungelösten Partien nach dem Filtrieren und Trocknen neuerdings mit 50prozentigem Alkohol bei 16° geschüttelt.

Beim Glykogen wurde in vier derart aufeinander folgenden Bestimmungen bei 50prozentigem Alkohol gefunden, daß 100 Teile lösen 0.10, 0.07, 0.03, 0.03 Teile, bei dem Verseifungsprodukt aber 1.14, 1.17, 1.17, 1.15 Teile.

Man ist nach dem Vorerwähnten berechtigt, dem Glykogen ein noch höheres Molekulargewicht zuzuschreiben. Die Höhe dieser zwei Zahlen ist deshalb sehr auffällig, da für die lösliche Stärke bloß das Molekulargewicht 7440 gefunden wurde.

Die Versuche mit Cellulose sind von E. Geinsperger ausgeführt worden.

Auch hier wurden 10 Teile Cellulose (Filtrierpapier) mit 80 Teilen Essigsäureanhydrid genommen und die Sättigung mit Salzsäure bei -15° durchgeführt.

Nach 48stündigem Stehen wurden Chloracetylverbindungen isoliert, aus deren Chlorgehalt für das Cellulosemolekül die empirische Formel $(C_6H_{10}O_5)_{34}$ — also das Molekulargewicht = 5508 — sich berechnet. G. Bumcke und C. Wolfenstein¹ nehmen ein Molekulargewicht von 1944 an; A. Nastukoff² 6480.

Es ist nicht unmöglich, daß diese Zahl etwas zu klein ist; aber auch unter dieser Voraussicht ist es wahrscheinlich, daß das Molekulargewicht der Cellulose der Ordnung nach nicht größer ist als jenes, das für die lösliche Stärke und Glykogen gefunden worden ist. Nastukoff³ hat schon die Vermutung ausgesprochen, daß das Cellulosemolekül kleiner ist wie das der Stärke. Er stützt sich aber hiebei lediglich auf kryoskopische Zahlen, die sehr weit auseinander gehen (Molekulargewicht gefunden 3091 bis 9550).

Nach 14tägiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine kristallisierte Verbindung $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$ erhalten, die identisch ist mit der Acetochlorcellobiose. Die Substanz aus Cellulose schmolz bei 195° , während für die bei der Chloracetylierung der Cellobiose entstehende Substanz der Schmelzpunkt mit 178° angegeben ist. Durch wiederholtes Umkristallisieren stieg letzterer aber gleichfalls auf 195° . Überdies zeigten sich beide Substanzen auch optisch identisch. In Chloroformlösung war $(\alpha)_D = +75.21$ (aus Cellulose), beziehlich $(\alpha)_D = +74.87$ (aus Cellobiose).

¹ Berl. Ber., 32, 2507 (1899).

² Ebenda, 33, 2242 (1900).

³ A. a. O.

Durch Digerieren der Acetochlorverbindung, die direkt aus Cellulose entsteht, mit Silberacetat, entsteht eine gut kristallisierende Acetylverbindung, welche isomer mit dem Cellobioseacetat ist, das direkt aus Cellulose durch Acetylierung mit Anhydrid und Schwefelsäure entsteht, da es konstant bei 200° schmilzt, während das Cellobioseacetat bei 228° schmilzt.

Auch in dem optischen Verhalten besteht ein Unterschied. Für letzteres wurde in Chloroformlösung $(\alpha)_D = +43.64$ gefunden, für das bei 200° schmelzende aber unter sonst gleichen Umständen $(\alpha)_D = -30.05$ bestimmt.

Während die Darstellung der Cellobiose aus ihrem Acetat keine Schwierigkeiten bietet, mißlingen bei dem links drehenden Acetat alle Versuche, die Biose rein zu erhalten. Die Verseifung vollzog sich unter starker Braunfärbung und selbst nach dem Impfen mit Cellobiose trat nur sehr spärliche Kristallisation ein.

Diese Versuche sollen demnächst wiederholt werden.

Was die im experimentellen Teile mitgeteilten Versuche anbelangt, so sei vorausgeschickt, daß sie zu verschiedenen Zeiten und nicht in der hier gewählten Reihenfolge ausgeführt wurden. Hiedurch erklären sich verschiedene Ungleichmäßigkeiten.

Die Textierung der von den vier Bearbeitern herrührenden Teile ist mit wesentlichen Kürzungen ihren Dissertationen entnommen.

Lösliche Stärke

von F. Menter.

Die lösliche Stärke wurde nach dem Verfahren von Zulkowsky¹ aus Kartoffelstärke dargestellt, so zwar, daß immer je 100 g Stärke auf 1 kg Glycerin genommen wurde (nach Pregl), im Gegensatz zu Zulkowsky, welcher nur 60 g Stärke auf 1 kg Glycerin zu nehmen vorschreibt. Im übrigen wurde genau nach der Angabe Zulkowsky's verfahren. Die

¹ Berl. Ber., 13, 1396.

auf diese Weise gewonnene lösliche Stärke wurde durch Lösen in Wasser und Einfiltrieren in starken Alkohol gereinigt (Ausbeute 60%).

I. Versuch.

10 g lösliche Stärke wurden mit 80 g Essigsäureanhydrid in einem Einschmelzrohr vermischt und in dasselbe in der Kälte (bei zirka -20°) trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Vier solcher Rohre wurden zugeschmolzen und blieben sodann 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde in der Kälte geöffnet, der Inhalt durch Glaswolle filtriert und durch Durchsaugen trockener Luft möglichst vom Salzsäuregas befreit, damit die Einwirkung beim Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vakuum nicht fortschreite.

Der nach der Vakuumdestillation verbliebene Rückstand wurde in ungefähr der sechsfachen Menge Benzol gelöst (bezogen auf die angewandte Stärkemenge) und die erwärmte Lösung in viel Petroläther gegossen, um möglichst vollständig zu fällen. (Die Mutterlaugen ergaben beim Verdunsten kaum einen Rückstand.) Die Fällung war braun gefärbt und sirupös. Die Gesamtmenge wurde nun abermals in Benzol gelöst und nur teilweise mit Petroläther gefällt, in der Weise, daß die Benzollösung immer nur in so viel Petroläther gegossen wurde, daß nur ein Teil der ganzen Menge ausfiel.

Zu bemerken ist, daß beim Eingießen der benzolischen Lösung in Petroläther die Fällung pulverig war, im Gegensatz zu den Fällungen, die beim Eingießen von Petroläther in die benzolische Lösung erhalten wurden.

Die fraktionierte Fällung wurde sechsmal wiederholt und einer der schwerst löslichen Anteile analysiert.

Das Trocknen erfolgte im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz, wozu 5 Stunden nötig waren.

- I. 0·6223 g ergaben 0·0295 g AgCl.
- II. 0·6031 g ergaben 0·0255 g AgCl.
- III. 0·1373 g gaben 0·2439 g CO₂ und 0·0678 g H₂O.
- IV. 0·1338 g gaben 0·2386 g CO₂ und 0·0698 g H₂O.

In 100 Teilen:

	I	II	III	IV
C	—	—	48·43	48·65
H	—	—	5·48	5·83
Cl	1·17	1·04	—	—

II. Versuch.

Ein kleines Einschmelzrohr wurde mit 5 g gewöhnlicher Kartoffelstärke und 40 g Essigsäureanhydrid, welches mit trockenem Salzsäuregas bei -20° gesättigt worden war, beschickt und 10 Tage bei Zimmertemperatur der Einwirkung überlassen und dann wie bei Versuch I weiter behandelt. Es zeigte sich bei diesem Versuch, daß gewöhnliche Kartoffelstärke, ohne sie in die lösliche Modifikation überzuführen, nicht verwendbar ist, da nämlich alle Fällungen stark gefärbt waren. Dieser Versuch wurde infolgedessen weiter nicht verfolgt.

III. Versuch.

Vier Rohre, in derselben Weise beschickt, wurden nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur geöffnet. Die fraktionierte Fällung wurde bei diesem Versuche noch öfter (zwölfmal) als früher durchgeführt. Wie schon vorher erwähnt, zeigte es sich, daß stets ein Teil der Fällungen leichter löslich als der andere ist. Zum Vergleich dieser Fällungen untereinander wurde auch eine der leichtestlöslichen analysiert, und zwar gab der leichtestlösliche Teil folgende Resultate:

- I. 0·4400 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0534 g AgCl.
- II. 0·6195 g, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0730 g AgCl.
- III. 0·1274 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2305 g CO₂ und 0·0685 g H₂O.
- IV. 0·1374 g, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2473 g CO₂ und 0·0728 g H₂O.

In 100 Teilen:

	I	II	III	IV
C	—	—	49·34	49·09
H	—	—	6·01	5·92
Cl	3·00	2·92	—	—

Die schwerstlösliche Menge lieferte folgenden Chlorgehalt:

0·6112 g, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0467 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

Cl. 1·89.

Sie wurde noch dreimal umgefällt:

- I. 0·2163 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0221 g Ag Cl.
 II. 0·1290 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2349 g CO₂ und 0·0652 g H₂O.
 III. 0·1300 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2354 g CO₂ und 0·0516 g H₂O.

In 100 Teilen:

	I	II	III
C	—	49·46	49·39
H	—	5·65	4·44
Cl.	1·96	—	—

Von dieser Substanz wurde auch eine Molekulargewichtsbestimmung, und zwar auf ebullioskopischem Wege ausgeführt.

16·8724 g Benzol (Konstante 26·7).

Substanzmenge	Siedeerhöhung	Molekulargewicht
0·1292	0·019	2016·5
0·2287	0·067	1860·5
0·4955	0·112	2258·0

IV. Versuch.

Vier Rohre wurden mit je 10 g löslicher Stärke und 80 g Essigsäureanhydrid, bei —20° gesättigt, beschickt und nach 14 Tagen in der Kälte geöffnet, das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie bisher im Vakuum destilliert und der Rückstand in Benzol gelöst.

Die benzolische Lösung wurde mit Tierkohle erwärmt und filtriert, zum heißen Filtrat nur wenig Petroläther zugefügt, so daß der größte Teil der Verunreinigungen mitgerissen wurde. Der stark gefärbte Sirup wurde dann absitzen gelassen und die darüber stehende Flüssigkeit in viel Petroläther gegossen,

um möglichst quantitativ zu fällen. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt und neuerdings, nachdem sie mit Petroläther mehrmals gewaschen, in Benzol gelöst und die fraktionierte Fällung, wie früher beschrieben, durchgeführt. Der schwerlösliche Körper gab nach siebenmaligem Fraktionieren folgende Analysenzahlen:

- I. 0·9805 g, im Vakuum bei 90° getrocknet, gaben 0·0785 g AgCl.
 II. 0·1448 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·2616 g CO₂ und 0·0686 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{74}H_{99}O_{49}Cl$	Gefunden
C.....	49·16	49·31
H.....	5·48	5·31
Cl.....	1·95	1·98

Diese Fällung wurde noch viermal umgefällt und mit Petroläther ausgekocht.

- 0·8953 g Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0555 g AgCl.
 0·1710 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·3091 g CO₂ und 0·0866 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{74}H_{99}O_{49}Cl$	Gefunden
C.....	49·16	49·30
H.....	5·48	5·66
Cl.....	1·95	1·92

Der erhaltene Chlorkörper erwies sich sonach als identisch mit dem im vorhergehenden Versuch erhaltenen. Überdies wurde auch das optische Drehungsvermögen dieses Chloracetylproduktes bestimmt. Eine Lösung desselben in Benzol von der Konzentration $C = 4·0080$, $s = 0·8705$, lenkte im Hundertmillimeterrohr die Polarisationssebene im Mittel um $\alpha = +7·465^\circ$ ab.

$$[\alpha]_D = 186·20.$$

Die Acetylbestimmungen wurden nach Wenzel ausgeführt, und zwar wurde bei allen drei Bestimmungen zuvor mit Natrium-methylat (1:10) verseift und dann erst mit einem Gemisch von

Metaphosphorsäure und phosphorsaurem Natron destilliert. In der Vorlage befand sich bei den zwei ersten Bestimmungen zirka $\frac{n}{4}$ wässrige Kalilauge, bei der dritten Bestimmung zirka $\frac{n}{4}$ Baryumhydroxydlösung. Die Titration wurde in den beiden ersten Fällen mit $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 , im dritten Falle mit $\frac{n}{10}$ HCl ausgeführt.

Die Resultate dieser drei Acetylbestimmungen waren folgende.

Acetyl in Prozenten

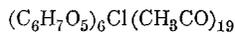
44·61

44·95

44·97

In 100 Teilen:

Berechnet für



Gefunden im Mittel

Acetyl.....

44·80

44·84.

Beim Rücktitrieren von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure wurden die Werte immer zu hoch gefunden, was wahrscheinlich auf den schwer zu erkennenden Farbenumschlag nach dem Ausfallen des Baryumsulfats zurückzuführen ist.

Ersatz des Chlors durch Acetyl.

Das chlorfreie Acetat wurde auf folgende Weise gewonnen: 18 g vakuumtrockener Chlorkörper vom Chlorgehalt 1·92 % wurden in 50 cm^3 Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Silberacetat in feingepulvertem Zustande zugesetzt. Das Gemisch wurde nun so lange am Wasserbad erwärmt, bis in der klaren Lösung kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde filtriert und im Filtrat das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Die vom Schwefelsilber befreite klare Lösung wurde bis zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst, mit Petroläther möglichst quantitativ gefällt, das so erhaltene Acetat abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Der Sinterpunkt dieses Körpers lag bei 122° und sank nach viermaligem Umfällen auf 110°, bei welcher Temperatur er auch trotz viermaligem weiteren Umfällen konstant blieb.

0·1592 g Acetat, bei 70° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2897 g CO₂ und 0·0775 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₆ H ₇ O ₅) ₅ ·(C ₆ H ₇ O ₆)·(COCH ₃) ₂₀	Gefunden
C.....	49·84	49·63
H.....	5·57	5·44

Von diesem Acetat wurden nach Wenzel zwei Acetylbestimmungen ausgeführt, und zwar wurde in beiden Fällen mit Natriummethylat (1:10) verseift und eine ungefähr $\frac{1}{4}$ Baryumhydroxydlösung als Vorlageflüssigkeit verwendet.

	Substanzmenge	Acetyl in Prozenten	Berechnet für (C ₆ H ₇ O ₅) ₅ ·(C ₆ H ₇ O ₆)·(CH ₃ CO) ₂₀
I.	0·3340	47·11	47·00
II.	0·1894	46·99	—

Die auf ebullioskopischem Wege ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

20·79 g Benzol (Konstante 26·70)

Substanzmenge	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht	Berechnet für C ₇₆ H ₁₀₂ O ₅₁
0·5308	0·080	1704·5	} 1830
0·6976	0·088	1992·5	

Überdies wurde das optische Drehungsvermögen dieses Körpers bestimmt. Eine Lösung des Acetates in Benzol von der Konzentration $C = 4·3440$, $s = 0·9007$, lenkte im Hundertmillimeterrohr im Mittel um $\alpha = +6·31^\circ$ ab.

$$[\alpha]_D = 145·3^\circ.$$

Verseifung des Acetates.

Um den Körper zu erhalten, dessen Acetylsubstitutionsprodukt hier vorliegt, wurde letzteres mit alkoholischem Kali verseift. Zu diesem Zwecke wurden drei Versuche ausgeführt. Im ersten Falle wurden 2 g Acetat, welches bei 70° im Vakuum

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, mit wenig absolutem Alkohol übergossen und dazu etwas mehr als die berechnete Menge $2n$ alkoholisches Kali in der Kälte zugegeben. Das entstandene Produkt war aber derart stark gefärbt, daß dieser Versuch nicht fortgesetzt wurde.

Im zweiten Falle wurde unter Kühlung mit Schnee die Verseifung durchgeführt und die mit Eisessig schwach angesäuerte wässrige Lösung des Verseifungsproduktes mit Tierkohle erwärmt und filtriert. Eine vollkommene Entfärbung des letzteren war aber auch auf diese Weise nicht zu erzielen.

Es wurde daher im dritten Falle nach folgender Angabe verfahren. Der zur Darstellung verwendete absolute Alkohol wurde vorher behufs Zerstörung des eventuell vorhandenen Aldehyds und Hintanhaltung der dadurch bedingten starken Färbung der alkoholischen Kalilauge mit Kaliumhydroxyd längere Zeit gekocht und abdestilliert. Die mit diesem Destillat dargestellte $2n$ alkoholische Kalilauge wurde nun unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Suspension des Acetates in absolutem Alkohol aus einer Bürette tropfenweise zugefügt, bis die berechnete Menge (für 2.88 g Acetat 15 cm^3 alkoholische Kalilauge) eingetragen war.

Sobald die Verseifung eingetreten war (nach zirka einer halben Stunde), was man an der Formänderung leicht erkannte, wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in der geringsten Menge Wasser gelöst und, nachdem mit Eisessig schwach angesäuert wurde, mit absolutem Alkohol möglichst quantitativ gefällt. Das erhaltene Produkt zeigte auch jetzt noch, nachdem es abgesaugt und mit absolutem Alkohol und trockenem Äther gewaschen war, eine Gelbfärbung. Daher wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst, zu dem Sirup Bleicarbonat zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem das Bleisulfid abgesaugt war, wurde in der Lösung der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben und das Verseifungsprodukt mit absolutem Alkohol gefällt. Dieser Körper wurde durch sechsmaliges Umfällen gereinigt.

0.1191 g , bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben bei der Elementaranalyse 0.0003 g Asche, 0.1898 g CO_2 und 0.0640 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$	Gefunden, für aschefreie Substanz berechnet
C	43·62	43·83
H	6·26	6·06

Nach dreimaligem Umfällen aus Wasser mit absolutem Alkohol ergab die Elementaranalyse folgendes Resultat:

0·1486 g, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0001 g Asche, 0·2348 g CO₂ und 0·0848 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$	Gefunden, auf aschefreie Substanz gerechnet
C	43·62	43·68
H	6·26	6·47

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieses Dextrins ergab folgendes Resultat:

Eine Lösung desselben in Wasser von der Konzentration $C = 4·2704$, $s = 1·0172$ lenkte im Hundertmillimeterrohr die Polarisationsebene im Mittel um $+6·863^\circ$ ab.

$$[\alpha]_D = +160·8.$$

Hervorzuheben sind ferner das Reduktionsvermögen und die den Erythrodextrinen charakteristische weinrote Färbung, welches dieses Dextrin mit Jodlösung gibt. Mit Phenylhydrazin reagiert dieser Körper nicht.

Als Resultat bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens ergab sich, daß 1 g Dextrin 26·1 cm³ Fehling'scher Lösung reduziert, entsprechend 0·2881 g Kupferoxyd.

Die Rotfärbung mit Jodlösung tritt schon in sehr verdünnten Lösungen ein, und zwar war bei Zusatz eines Tropfens n_{10} Jodlösung zu einer Substanzlösung, welche in 100 cm³ 0·0005 g Dextrin enthielt, noch deutliche Rotfärbung wahrzunehmen. Das Gleiche war bei einem Versuch mit stärkerer Substanzlösung, aber sehr verdünnter Jodlösung zu bemerken.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche auf kryoskopischem Wege ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

21·35 g Wasser (Konstante = 19).

Substanzmenge	Erniedrigung	Molekulargewicht	
		gefunden	berechnet für $C_{36}H_{62}O_{31}$
0·2080	0·0600	308·5	
0·3044	0·0980	265·5	990

Die Molekulargewichtsbestimmung des freien Dextrins steht nicht im Einklange mit den Ergebnissen bei dessen Acetat. Es ist das wohl damit zu erklären, daß die wässrige Lösung der Substanz nur nach sehr starkem Unterkühlen zum Gefrieren zu bringen war und dadurch die Werte für die einzelnen Erniedrigungen zu hoch gefunden wurden.

V. Versuch.

Vier Einschmelzrohre wurden mit je 10 g löslicher Stärke und 80 g Essigsäureanhydrid, welches bei -20° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden war, beschickt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 4 Monaten wurden die Rohre in der Kälte geöffnet und deren Inhalt, nachdem er durch Hindurchleiten von trockener Luft möglichst vom Salzsäuregas befreit war, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen in Benzol gelöst, wobei er sich als noch leichter löslich als bisher erwies. Diese Lösung wurde in viel Petroläther gegossen, um möglichst quantitativ zu fällen. Der erhaltene Sirup wurde neuerdings in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Der durch abermaliges Füllen mit Petroläther nahezu farblos erhaltene Körper wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht und die Auskochungen in Kristallisierschalen filtriert. Schon nach kurzer Zeit fand eine kristallinische Abscheidung statt, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther einen konstanten Schmelzpunkt bei $72\cdot5^{\circ}$ zeigte. Alle weiteren Fraktionen, welche aus den folgenden Auskochungen gewonnen wurden und sehr gut kristallisiert waren, zeigten nach zweimaligem Umfällen ebenfalls einen konstanten Schmelzpunkt bei $72\cdot5^{\circ}$. Sie wurden daher miteinander vereinigt.

0·1183 g, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·2006 g CO₂ und 0·0571 g H₂O.

0·2756 g dieser Substanz, bei 60° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0·1079 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₁₉O₉Cl</u>	<u>Gefunden</u>
C.....	45·84	46·00
H.....	5·18	5·39
Cl.....	9·68	9·68

Schmelzpunkt also sowie auch Analysenzahlen ließen keinen Zweifel bestehen, daß vorliegender Körper mit Tetraacetylmonochlorglukose identisch ist.

Dadurch wurde die Voraussetzung, daß bei intensiver und langandauernder Einwirkung die Spaltung des Stärkemoleküls bis zur Glukose fortschreitet, gerechtfertigt.

In Erwägung dessen wurde versucht, ob bei kürzerer Einwirkung vorgenannter Reagentien die Chloracetylmaltose zu erhalten wäre. Dies führte zum

VI. Versuch.

Ein kleines Einschmelzrohr wurde mit 5 g löslicher Stärke und 40 g Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, beschickt und nun 6 Tage lang bei 40° geschüttelt. Diese Einwirkungsdauer kommt in Verbindung mit der höheren Temperatur (40°) ungefähr einer 2 Monate langen Einwirkung bei Zimmertemperatur gleich. Lösung der Stärke war bereits nach 40 Minuten eingetreten. Der Rohrinhalt wurde wie bisher im Vakuum abgedampft, nachdem er vorher vom Salzsäuregas befreit worden war und der Destillationsrückstand in Benzol gelöst. Durch fraktioniertes Fällen mit Petroläther wurde der Körper in gleicher Weise wie bisher gereinigt.

0·5182 g gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·1105 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₀H₁₉O₉Cl</u>	<u>Gefunden</u>
Cl.....	5·35	5·27

Man kann mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß dieser Körper mit Chloracetylmaltose identisch ist. Es gelang aber trotz Impfen etc. leider nicht, denselben kristallisiert zu erhalten.

In den folgenden Versuchen wurden Einwirkungen von geringer Intensität und Zeitdauer studiert. So wurden im

VII. Versuch

vier Einschmelzrohre in gleicher Weise wie bisher mit Stärke und Essigsäureanhydrid beschickt, nur mit dem Unterschiede, daß letzteres bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt war. Nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden dieselben in der Kälte geöffnet und ihr Inhalt nach Entfernung der Salzsäure abgedampft. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, mit Petroläther gefällt und der erhaltene Körper durch sechsmaliges fraktioniertes Fällen gereinigt.

0·5700 g bei 60° im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·0162 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·696.

Nach weiterem Umfällen gaben 0·6416 g Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·0131 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·5049.

Dieser Chlorgehalt ist als konstant zu betrachten, da er nach weiterem fünfmaligen Umfällen sich nicht wesentlich änderte.

0·8688 g Substanz, bei 60° getrocknet, gaben 0·0173 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·4923.

VIII. Versuch.

Ein in gleicher Weise beschicktes Rohr wurde bei 40° und nur so lange geschüttelt, bis die Stärke eben in Lösung gegangen war (nach 40 Minuten), und dann sogleich geöffnet. Das Essigsäureanhydrid war auch in diesem Falle bei 0°

mit trockenem Salzsäuregas gesättigt worden. Die von der schwerst löslichen Fraktion ausgeführte Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

1·0074 g Substanz, bei 60° im Vakuum getrocknet, gaben 0·0154 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·3782.

Wegen Mangels an Substanz wurde dieser Versuch nicht weitergeführt.

IX. Versuch.

Auch in diesem Falle wurde ein Einschmelzrohr mit Stärke und mit bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid beschickt. Dasselbe wurde, um die Intensität der Einwirkung noch mehr herabzumindern, nur bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis eben Lösung der Stärke eingetreten war, was nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden der Fall war, und dann sogleich geöffnet. Der aus dieser Darstellung erhaltene Körper zeigte nach viermaliger fraktionierter Fällung folgenden Chlorgehalt:

0·8708 g, im Vakuum bei 60° getrocknet, gaben 0·0056 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·150.

Nach weiterer siebenmaliger fraktionierter Fällung verminderte sich der Chlorgehalt um nahezu 75%.

1·1240 g Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·0017 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·0375.

Die fraktionierte Fällung konnte wegen Mangels an Substanz nicht mehr fortgesetzt werden.

Man kann aber mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß dieser Körper ein Gemenge ist. Es läßt sich also aus vorhergehender Versuchsreihe schließen, daß sowohl länger dauernde Einwirkung als auch erhöhte Temperatur und die stärkere Konzentration an Salzsäure eine immer tiefer greifende Spaltung des Stärkemoleküls bewirken. Der besseren Übersicht

halber will ich nachstehend eine kurze Übersicht aller von mir durchgeführten Versuche und der dabei entstehenden Körper geben.

Dauer der Einwirkung	Temperatur	Gesättigt mit HCl bei	Cl-Gehalt in Prozenten	Endprodukt
7 Stunden geschüttelt	Zimmertemperatur	0°	0·037	
40 Minuten geschüttelt	40°	0°	0·378	
14 Tage stehen gelassen	Zimmertemperatur	0°	0·49	
14 Tage stehen gelassen	Zimmertemperatur	—20°	1·92	Chloracetylprodukt eines Erythroextrins der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$
6 Tage geschüttelt	40°	0°	5·27	Chloracetylmaltose
4 Monate stehen gelassen	Zimmertemperatur	—20°	9·68	Chloracetylglukose

Gemäßigte Reaktion mit löslicher Stärke

von H. Sirk.

Es handelte sich bei den nun folgenden Versuchen darum, die Chloracetylierung von löslicher Stärke womöglich so zu leiten, daß ein Abbau nicht stattfindet. Anhaltspunkte ergaben sich aus den vorstehend beschriebenen Versuchen von Menter. Da bei den im Versuch IX beschriebenen Bedingungen anscheinend im wesentlichen bloß Acetylierung stattfindet, wurde die Sättigung mit Salzsäure zwar auch bei 0° vorgenommen, die Einwirkung aber einmal durch 14 Tage bei Zimmertemperatur, das andere Mal durch 7 Stunden bei 40° durchgeführt.

Fünf Bombenrohre mit je 10 g löslicher Stärke und 80 g Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit HCl gesättigt war, beschickt, wurden nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur in der Kälte geöffnet und mittels Durchsaugen von trockener Luft möglichst vom HCl-Gas befreit. Dann wurde im Vakuum das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert.

Der Destillationsrückstand wurde in 400 cm^3 Benzol gelöst. In diese Lösung wurde das gleiche Volumen Ligroin eingegossen, wodurch ein Teil der Substanz ausgefällt wurde. Die Fällung wurde durch Abgießen von der Flüssigkeit getrennt und wieder in 400 cm^3 Benzol gelöst. Aus dieser Lösung wurde wieder ein Teil der Substanz durch Eingießen des halben Volumens an Ligroin gefällt. Diese fraktionierte Fällung wurde noch weitere drei Male fortgesetzt.

Die so ausgefällte Substanz wurde in einer kleineren Menge Benzol (zirka 250 cm^3) gelöst und durch überschüssiges Ligroin wieder gefällt.

Von den 7 g der so erhaltenen Substanzmenge (I) wurde eine Chlorbestimmung gemacht.¹ 0·93653 g trockene Substanz ergaben 0·0153 g AgCl, entsprechend 0·39% Cl.

Die übrige Menge der eben erwähnten Substanz wurde in einem Minimum Benzol gelöst und die fraktionierte Fällung in derselben Weise, wie oben erwähnt, dreimal durchgeführt.

Von der so erhaltenen Substanzmenge gaben 0·9062 g (getrocknet) 0·0115 g AgCl, entsprechend 0·31% Cl.

Da dieser Chlorgehalt von dem vorigen (0·39%) nur wenig abweicht, so kann die früher erhaltene Substanzmenge I als einheitlich angesehen werden. Sie stellt, wie sich aus ihrer Darstellung ergibt, den in Benzol schwerst löslichen Anteil der Reaktionsprodukte vor.

¹ Diese und die folgenden zur Analyse verwendeten Substanzen wurden in der von Pregl (Zeitschr. für analytische Chemie, 40, 781 bis 785, Dezember 1901) angegebenen Vakuumtrockenvorrichtung bei einer Temperatur von 80° und einem Vakuum von zirka 15 mm Hg getrocknet. In dem kalten Teile des evakuierten Rohres wurde ein Schiffchen mit geschabtem Paraffin und gekörntem Ätzkali gegeben. Das Trocknen nahm so bis zu 30 Stunden und darüber in Anspruch.

Zu dem beim dritten Umfällen des Rohproduktes erhaltenen Filtrate wurden 200 cm^3 Ligroin hinzugefügt und von den 13 g der so erhaltenen, in Benzol etwas leichter löslichen Substanzmenge *B* ergaben 0.7387 g (getrocknet) 0.0326 g AgCl, entsprechend 1.07% Cl.

Durch dreimaliges Umfällen dieser Substanz, welches in ähnlicher Weise ausgeführt wurde wie bei Substanz I, wurden 5 g einer Substanz *C* erhalten, von der 1.2927 g (getrocknet) 0.0437 g AgCl gaben, entsprechend 0.84% Cl.

Da dieser Chlorgehalt mit dem aus der ersten Substanzmenge erhaltenen nicht übereinstimmt, so läßt sich über diese ihrer Darstellung nach in Benzol leichter lösliche Substanzmenge nichts sagen, als daß sie einen höheren Chlorgehalt als die früher erhaltene Substanzmenge *A* hat. Indem zu dem beim zweiten Umfällen des Rohproduktes erhaltenen Filtrat 200 cm^3 Ligroin hinzugefügt wurden, wurden 18 g einer noch leichter löslichen Substanzmenge erhalten, von der 0.7511 g (getrocknet) 0.0465 g AgCl ergaben, entsprechend 1.21% Cl.

Die übrige Substanzmenge wurde wie bei Substanz I dreimal aus benzolischer Lösung mit Ligroin umgefällt. Von den 10 g der so erhaltenen Substanzmenge ergaben 1.3131 g (getrocknet) 0.0679 g AgCl, entsprechend 1.28% Cl.

Da dieser Chlorgehalt von dem vorigen (1.21%) nur wenig abweicht, so muß diese Substanz *C* als einheitlich angesehen werden.

Es sind also bei diesem Versuch zwei verschiedene Chloracetylprodukte entstanden: das in Benzol schwerer lösliche vom Chlorgehalt $\frac{0.39+0.31}{2} = 0.35\%$ und das in Benzol leichter lösliche vom Chlorgehalt $\frac{1.21+1.28}{2} = 1.25\%$,

während Menter bei seinem Versuch, zu welchem er nur 10 g Stärke verwendet hat, nur ein Chloracetylprodukt vom Chlorgehalt 0.49% fand. Bei diesem Versuch können wir beobachten, daß der Chlorgehalt der Chloracetylprodukte mit der zunehmenden Löslichkeit derselben in Benzol steigt, was auch die Betrachtung einiger Versuche von Menter ergibt.

In der Absicht, für das oben erwähnte Chloracetylprodukt von zirka $0\cdot35\%$ Cl eine bequemere Darstellungsmethode zu finden, wurde die Acetylierung der Stärke bei 40° durchgeführt, statt wie früher bei Zimmertemperatur, wobei die Dauer der Einwirkung von 14 Tagen auf 7 Stunden heruntersetzt wurde.

Es wurden also 10 g löslicher Stärke mit 80 g bei 0° mit HCl gesättigten Essigsäureanhydrids in einem weiten Bombenrohr bei 40° 7 Stunden lang geschüttelt, wobei nach einer halben Stunde Lösung eingetreten war. Dann wurde wie beim früher geschilderten Versuchsverfahren und in ganz derselben Weise wie früher mit den entsprechenden Mengen Benzol und Ligroin fraktioniert. Die fraktionierte Fällung wurde aber hier sechsmal durchgeführt.

Von der auf diese Art dargestellten schwerst löslichen Substanzmenge *D*, zirka 10 g, gaben $0\cdot3740$ g (getrocknet) $0\cdot0041$ g AgCl, entsprechend $0\cdot27\%$ Cl.

Zu dem bei der dritten Fraktion erhaltenen Filtrat wurde ein Drittel seines Volumens an Ligroin hinzugefügt und so 1·1 g einer etwas leichter löslichen Substanzmenge erhalten, von der $0\cdot4585$ g (getrocknet) $0\cdot0126$ g AgCl ergaben, entsprechend $0\cdot67\%$ Cl.

Ebenso wurde zu dem bei der zweiten Fraktion erhaltenen Filtrat ein Drittel seines Volumens an Ligroin hinzugefügt und so 1 g einer noch leichter löslichen Substanzmenge gewonnen, von der $0\cdot4080$ g (getrocknet) $0\cdot0114$ g AgCl ergaben, entsprechend $0\cdot69\%$ Cl.

Wie wir schon bei dem vorigen Versuch gesehen haben, entsteht also auch bei dieser kürzer dauernden, bei höherer Temperatur ausgeführten Acetylierung eine Substanz (*D*) von ähnlichem Chlorgehalt ($0\cdot27\%$) wie beim vorigen Versuch. Ebenso beobachten wir auch hier wieder das Steigen des Chlorgehaltes der Chloracetylprodukte mit ihrer Löslichkeit in Benzol.

Nun wurde eine größere Stärkemenge nach dem beim eben besprochenen Versuch angewandten Acetylierungsverfahren behandelt. Es wurden 90 g lösliche Stärke in drei gleichen Portionen mit je 240 g Essigsäureanhydrid, welches bei 0° mit HCl gesättigt war, in einem weiten Bombenrohr bei 40°

7 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde in ganz derselben Weise wie beim vorigen und vorvorigen Acetylierungsversuch mit den entsprechenden Mengen Benzol und Ligroin fraktioniert, aber die Fraktionierung jetzt nur viermal durchgeführt. Von der so erhaltenen schwerst löslichen Substanzmenge *G* (zirka 90 g) gaben:

- I. 0·2258 g (getrocknet) 0·0059 g AgCl, entsprechend 0·34% Cl.
- II. 0·3915 g (getrocknet) 0·0064 g AgCl, entsprechend 0·40% Cl.

Um zu unterscheiden, ob nicht etwa ein Gemenge von mehreren Chloracetylprodukten verschiedenen Chlorgehaltes vorliegen, wurden 5 g dieser Substanz in 45 cm³ Benzol gelöst und durch Eingießen von 7 cm³ Ligroin ein Niederschlag erzeugt, welcher wieder in derselben Menge Benzol gelöst wurde.

Diese Lösung ließ, mit 3 cm³ Ligroin versetzt, die schwerst löslichen Anteile *A* der verwendeten Substanzmenge ausfallen. Das bei der ersten Fraktionierung der verwendeten Substanzprobe erhaltene Filtrat wurde mit überschüssigem Ligroin versetzt, wodurch die leichtest löslichen Anteile *B* der Probe gefällt wurden.

- 0·5372 g getrockneter Substanz *A* gaben 0·0096 g AgCl, entsprechend 0·44% Cl.
- 0·8094 g getrockneter Substanz *B* gaben 0·0123 g AgCl, entsprechend 0·38% Cl.

Auf Grund der annähernden Übereinstimmung der Chlorgehalte von *A* und *B* wurde das ursprünglich erhaltene Chloracetylprodukt *G* (wie sich später herausstellte. irrtümlicherweise) als einheitlich angesehen und von ihm C-, H- und CH₃CO-Bestimmungen gemacht.

- I. 0·2653 g (getrocknet) gaben 0·4900 g CO₂ und 0·1344 g H₂O.
- II. 0·2185 g (getrocknet) gaben 0·4019 g CO₂ und 0·1064 g H₂O.

Bei der Acetylbestimmung nach Wenzel erforderten 0·2779 g getrockneter Substanz 29·16 $\frac{n}{10}$ KOH, entsprechend 45·14% Acetyl.

Daraus in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{186}H_{217}O_{155}(CH_3CO)_{94}Cl$
C	50·37	50·17	—	49·83
H	5·67	5·45	—	5·56
CH ₃ CO	—	—	45·14	44·89
				Berechnet für
				$C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$
				49·94
				5·64
				44·9

Die Berechtigung der dem Chloracetylprodukt zugeschriebenen Formel $C_{186}H_{217}O_{155}(CH_3CO)_{94}Cl$ ergibt sich aus folgenden Gründen: Aus dem Chlorgehalt¹ von 0·39% folgt bei der Annahme von nur 1 Cl im Molekül für das Chloracetylprodukt ein Molekulargewicht von zirka 9000; denn $0·39:100 = 35:M$, woraus $M = 9000$.

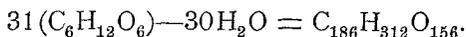
Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß man für die Berechnung der Formel des Chloracetylproduktes ebensogut $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ anwenden kann, da der sich aus ihr ergebende C-, H- und CH₃CO-Gehalt sehr nahe mit dem aus der anderen Formel sich ergebenden übereinstimmt. In erster Annäherung kann man daher das vorliegende Chloracetylprodukt unter Vernachlässigung seines Chlorgehaltes als Polymeres von $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ auffassen und infolgedessen die Anzahl der in ihm enthaltenen Hexosegruppen berechnen.

Da das Chloracetylprodukt, wie eben ausgeführt, 9000, das Triacetylprodukt $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$ 288 zum Molekulargewicht hat, so folgt daraus, daß 31 Hexosegruppen im vorliegenden Acetylprodukt enthalten sind; denn $9000:288 = 31·25$.

¹ Ist das Mittel aus den vier von dem Körper gemachten Chlorbestimmungen. Vergleiche Seite vorher,

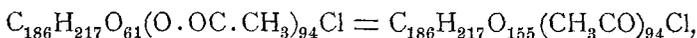
$$= \frac{0·34\% + 0·40\% + 0·44\% + 0·38\%}{4} = 0·39\%$$

In dem dem Chloracetylprodukt zu Grunde liegenden alkoholartigen Körper sind also 31 $C_6H_{12}O_6$ unter Austritt von $30H_2O$ zusammengetreten. Er hat also die Formel



Ein solcher Körper enthält $(3 \times 31 + 2) = 95(OH)$, also kann man seine Formel auch $C_{186}H_{217}O_{61}(OH)_{95}$ schreiben.

Wird 1(OH) durch Cl, die übrigen 94 durch $(O.OC.CH_3)$ ersetzt, so erhält man



welch letztere Formel bei der Berechnung des früher erwähnten Körpers verwendet wurde.

Die früher erwähnte Acetylbestimmung wurde ebenso wie alle folgenden nach der Methode von Wenzel ausgeführt.

Es wurde die acetylhaltige Substanz mit Natriummethylat 1:10 verseift, der Methylalkohol abdestilliert, dann die zur Bindung des Natriums nötige Menge verdünnter H_2SO_4 und unmittelbar nach erfolgter Auflösung des Rückstandes verdünnte NaH_2PO_4 -Lösung zugesetzt und dann im Vakuum abdestilliert. In der Vorlage befand sich $\frac{1}{10} H_2SO_4$ unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Beim Erwärmen sintert das Chloracetylprodukt bei 170° mit beginnender Bräunung, welche zwischen 240 und 250° auffallend stärker wird; bei 270° tritt Zersetzung unter Gasbildung ein. Das Chloracetylprodukt gab, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

Nun wurden Proben des Chloracetylproduktes verseift.

Zu 2 g Substanz, welche in Alkohol suspendiert waren, wurde etwas mehr als die berechnete Menge 2-normal alkoholischer Kalilauge unter Kühlung hinzugefügt und die Emulsion über Nacht stehen gelassen. Dann wurde nach Zusatz von etwas Alkohol abfiltriert, die Substanz in ungefähr 20 cm^3 Wasser gelöst und durch Eingießen in starken Alkohol wieder ausgefällt. Die so erhaltene Substanz reduzierte Fehling'sche Lösung merklich und gab, mit $\frac{1}{100}$ Jodlösung versetzt, eine violette Färbung, welche von der reinen Blaufärbung, die Stärke mit verdünnter Jodlösung gibt, merklich verschieden

war. Diese beiden Versuche wurden ausgeführt unter Vergleich mit solchen, welche mit löslicher Stärke angestellt wurden, die aus wässriger Kalilauge mit Alkohol umgefällt war.

Ein weiterer Versuch, bei dem zirka 1 g Substanz in derselben Weise unter Vermeidung eines Überschusses an Alkali durch nur halbstündiges Stehen unter Eiskühlung verseift wurde, lieferte dasselbe Resultat. Ferner wurde eine Probe der Substanz, welche durch einige Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet worden war,¹ nach der Angabe verseift, die Pregl für sein Triacetylprodukt angegeben hat.²

Die mit Alkohol befeuchtete Substanz wurde mit einem kleinen Überschuß von zirka einfach normaler wässriger Kalilauge unter Umschütteln auf dem Wasserbade stehen gelassen, wobei Lösung eintrat. Dann wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und noch heiß in Alkohol einfiltriert, wodurch das Verseifungsprodukt gefällt wurde. Auch dieser Versuch lieferte das gleiche Resultat wie die beiden vorigen.

Es war also die untersuchte Substanz nicht rein, sondern ein Gemenge eines Chloracetylproduktes der löslichen Stärke und der durch Hydrolyse entstandenen Abbauprodukte, wie sich aus der unreinen Jodreaktion und der Reduktion von Fehling'scher Lösung ergibt.

Um letztere zu entfernen, wurden 20 g des Chloracetylproduktes in 300 cm^3 Benzol gelöst und mit 100 cm^3 Ligroin gefällt, wodurch ein Teil der gelösten Substanz sich ausschied. Wie zu erwarten, war in der so ausgefallenen schwerer löslichen Substanzmenge der Anteil an Stärkeprodukten vergrößert, denn nach der Verseifung war die Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung anscheinend geringer geworden, während die Färbung mit Jod noch die gleiche geblieben war. Das Filtrat dieser Fraktion hingegen enthielt eine Substanz (zirka 2 g), welche, mit überschüssigem Ligroin ausgefällt und dann verseift, Fehling'sche Lösung reduzierte ohne mit J eine Färbung zu

¹ Dieses Trocknen erwies sich als nötig, um das als Fällungsmittel verwendete Ligroin, welches der Substanz hartnäckig anhaftete, zu entfernen und so die vollständige Benetzung mit der wässrigen Kalilauge zu ermöglichen.

² Monatshefte für Chemie (1901), p. 1054.

geben. Der oben erwähnte Niederschlag wurde behufs weiterer Reinigung zweimal aus benzolischer Lösung mit wenig Ligroin teilweise ausgefällt, wobei die Verseifungsprodukte mit J immer reinere Blaufärbung und anscheinend immer geringere Reduktion von Fehling'scher Lösung ergaben. In dem Filtrat der zweiten Fraktionierung fand sich ein Körper, welcher, mit überschüssigem Ligroin gefällt und dann verseift, mit Jod eine weinrote Färbung gab. Gewicht zirka $\frac{1}{2}$ g. Da die zum zweiten Male mit Ligroin zuerst ausgefallene Substanzmenge verseift mit Jod noch einen Stich ins Violette und eine eben merkliche Reduktion von Fehling'scher Lösung gab, so wurde sie in einer größeren Menge (400 cm^3) Benzols gelöst und durch Zusatz von zirka 100 cm^3 absoluten Äthers ein Teil davon ausgefällt. Das Filtrat davon läßt mit überschüssigem Ligroin einen Körper fallen, der verseift mit Jod eine violettrote Färbung gibt. Da der mit absolutem Äther gefällte Körper beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge sich braun färbte, ohne sich zu lösen, also anscheinend nicht verseift wurde, wurde er wieder in Benzol gelöst (minimale Menge) und von dieser Lösung ergaben mit Ligroin gefällte Proben nach der Verseifung keine Reduktion von Fehling'scher Lösung (innerhalb einer halben Stunde auf dem Wasserbad erwärmt) und mit Jod eine reine Blaufärbung. Gleichzeitig wurden die betreffenden Versuche mit löslicher Stärke — welche aus wässriger KOH mit Alkohol umgefällt war — ausgeführt. Das in Benzol gelöste Chloracetylprodukt wurde nun durch Eingießen in überschüssigen absoluten Äther ausgefällt. Gewicht zirka 3 g.

Das Chloracetylprodukt selbst gibt, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

Beim Erwärmen sintert es bei 170° mit beginnender Bräunung, welche zwischen 240 bis 250° stärker wird, bei 270° tritt Zersetzung unter Gasbildung ein.

2·1338 g (getrocknet) 0·0237 g AgCl, entsprechend 0·268% Cl.

Aus diesem Chlorgehalt wurden die im allgemeinen Teil angeführten Folgerungen über die Molekulargröße der Stärke abgeleitet.

Zum Trocknen dieses und aller folgenden, zu quantitativen Bestimmungen verwendeten Substanzen wurde ebenfalls die von Pregl angegebene Vakuumtrockenvorrichtung verwendet, nur wurde ein Ende des im Trockenkasten befindlichen Glasrohres mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens mit dem Ansatzstück eines Absaugkolbens verbunden, der vier Finger hoch mit konzentrierter H_2SO_4 gefüllt war, in welche, durch den Hals des Kolbens luftdicht eingesetzt, eine Kapillare eintauchte. Beim Evakuieren wird durch diese Kapillare ein Luftstrom hineingesaugt und durchstreicht, infolge des Durchperlens durch die konzentrierte Schwefelsäure getrocknet, das Rohr, in welchem sich die Substanz befindet. Dadurch, daß beständig mit einer Bunsen'schen Pumpe gesaugt wurde, konnte ein ebenso gutes Vakuum erzielt werden, als wenn kein Luftstrom den Apparat passierte. Auf diese Weise konnte das Trocknen um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der früher notwendigen Zeit abgekürzt werden.

Eine Lösung dieser Substanz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 2.714$ lenkte die Ebene des polarisierten Lichtes im Mittel um $\alpha = 4.590$ ab, woraus $[\alpha]_D = 169^\circ$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 2.714$ beträgt bei 15° 0.9189 g.

Das Chloracetylprodukt vom Chlorgehalt 0.34 bis 0.40% ist, wie wir gesehen haben, ein Gemenge eines Chloracetylproduktes der Stärke und ihrer Abbauprodukte. Da an ihm der Ersatz des Chlors durch Acetyl ausgeführt wurde, so entstand, wie wir im folgenden sehen werden, durch diesen Ersatz ein Gemenge von Acetylprodukten der löslichen Stärke und ihrer Abbauprodukte, welche letztere ihrer Darstellung nach in Eisessig leichter löslich zu sein scheinen.

Ersatz des Chlors durch Acetyl.

I. Versuch.

20 g des vakuumtrockenen Chloracetylproduktes wurden in 80 cm^3 Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete

Menge Silberacetat in feingepulvertem Zustande zugefügt. Dieses Gemisch wurde so lange am Wasserbade erwärmt, bis in einer abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde nach Zusatz von weiteren 20 cm^3 Eisessig und mehrmaligem Filtrieren behufs Trennung vom entstandenen AgCl und überschüssigem Silberacetat zur Ausfällung von in Lösung gegangenen Teilen letzteren Stoffes H_2S eingeleitet, wobei sich die Lösung durch das entstandene Schwefelsilber bräunte.

Die Entfernung dieses letzteren Stoffes von der Flüssigkeit bot große Schwierigkeiten. Sie wurden überwunden durch längeres Erwärmen der Lösung am Wasserbade, unter Zusatz des halben Volumens Benzol und längeres Absetzenlassen des Schwefelsilbers, welches sich hierauf klar abfiltrieren ließ. Dann wurde durch Eingießen in überschüssiges Ligroin die ganze Substanzmenge ausgefällt. Sie wurde hierauf in Benzol gelöst und durch sukzessiven Zusatz von Ligroin in drei Fraktionen ausgefällt.

Zuerst fiel aus die Anfangsfraction Acetat I (3 g),

dann die Mittelfraction Acetat II (7 g)

und mit überschüssigem Petroläther die Endfraction Acetat III (2 g).

Acetat I (Anfangsfraction).

0·1864 g getrockneter Substanz gaben 0·3423 g CO_2 , 0·0920 g H_2O und 0·0011 g Asche (Ag).

In 100 Teilen auf aschefreie Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_5(OCCH_3)_3$
C	50·33	49·94
H	5·67	5·60

Beim Erwärmen sintert es bei 165°, wird dann allmählich durchsichtiger, bei 235° bemerkt man eine Gasbildung, bei 255° trat zuerst Bräunung und dann lebhaftere Zersetzung unter Aufschäumen ein. Pregl fand, daß sich sein Triacetylprodukt

der löslichen Stärke nach vorhergehendem Sintern bei 260° bräunte und bei noch höherer Temperatur zersetzte.

Das optische Drehungsvermögen wurde an einer durch Lösen in wasserfreiem Essigäther und Ausfällen mit überschüssigem Ligroin gereinigten Substanzmenge bestimmt. Eine Lösung derselben in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 4 \cdot 1992$ lenkte in 100 *mm* langer Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes 18 Stunden nach der Auflösung im Mittel um $\alpha = 6 \cdot 58^\circ$ ab, nach weiteren 6 Stunden war $\alpha = 6 \cdot 88^\circ$ und blieb dann konstant, woraus $[\alpha]_D = 163$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 4 \cdot 1992$ beträgt bei 15° $d = 0 \cdot 9227$.

Pregl fand für sein oben erwähntes Triacetylprodukt $[\alpha]_D = 163 \cdot 6$. Es scheint also mit dem von mir erhaltenen identisch zu sein. Ein weiterer Beweis dafür wurde durch die Verseifung desselben erbracht. Eine Probe (0·5 g) des Acetates wurde mit absolutem Alkohol, welcher zur Entfernung von Aldehyd von KOH gekocht worden war, befeuchtet und unter Eiskühlung ein kleiner Überschuß einer mit ebensolchem Alkohol hergestellten doppelnormalen KOH (welche Menge 0·31 KOH enthielt) zutropfen gelassen, bis sich nach längerem Schütteln eine Probe dieser Substanz in Wasser klar löste; dann wurde das in Alkohol suspendierte Verseifungsprodukt abfiltriert, in 5 *cm*³ Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und durch Eingießen in absoluten Alkohol gefällt. Das Produkt gab dann in wässriger Lösung mit Jod eine reine Blaufärbung, während das Acetat selbst, mit Jodlösung befeuchtet, keine Farbenreaktion gab. Das Verseifungsprodukt reduziert nicht Fehling'sche Lösung nach halbstündigem Stehen auf dem Wasserbade.

Das verseifte Acetat I ist also als das Triacetylprodukt der löslichen Stärke zu betrachten. Es wurde, wie sich aus seiner Darstellung ergibt, aus dem Gemenge der Acetylprodukte der Stärke und ihrer Abbauprodukte als in Benzol am schwersten löslich, durch Zusatz von Ligroin zuerst abgeschieden. Wegen Substanzmangel konnte mit diesem Körper keine Acetylbestimmung gemacht werden, wohl aber mit einem

ähnlichen Körper, dessen Darstellung weiter unten (Versuch II) beschrieben wird.

Acetat III (Endfraktion).

0·1833 g getrockneter Substanz ergaben 0·3376 g CO₂, 0·0934 g H₂O und 0·001 g Asche (Ag).

In 100 Teilen auf aschefreie Substanz:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₇ O ₅ (CH ₃ CO) ₃
C	50·23	49·94
H	5·68	5·64

Es gab also bei der Verbrennung dieselben Zahlen wie Acetat I. Es konnte wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden.

Acetat II (Mittelfraktion).

Von dieser Substanz wurde keine Elementaranalyse gemacht, da Acetat I und Acetat III, welche die Anfangs- und Endfraktion dieses Gemenges vorstellen, übereinstimmende Zahlen ergaben.

Eine Lösung der, wie bei Acetat I beschrieben, gereinigten Substanz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 3·7368$ lenkte nach 24 Stunden die Ebene des polarisierten Lichtes um $\alpha = 6·52^\circ$ ab, woraus $[\alpha]_D = 151^\circ$.

Das spezifische Gewicht dieser Lösung war $d = 0·922$.

Aus dem um $(163^\circ - 151^\circ) = 12^\circ$ kleineren $[\alpha]_D$ folgt, daß dieser Körper mit Acetat I nicht identisch ist.

Dieses Acetat wurde in Benzol gelöst und durch Ausfällen mit Ligroin zwei Fraktionen hergestellt. Die leichter lösliche Fraktion ergab nach der Verseifung mit Jod eine violette und nicht die mit reiner Stärke entstehende indigoblaue Färbung. Es enthält also Acetat II auch die Acetyl-derivate der Abbauprodukte der Stärke.

Beim Erwärmen sinterte es bei 160° , bräunte sich bei 255° und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 266° .

II. Versuch.

40 g vakuumtrockenen Chloracetylproduktes wurden mit Silberacetat in der schon beschriebenen Weise umgesetzt und dann weiter gereinigt. Die Abscheidung des kolloidal ausgefällten Schwefelsilbers gelang beim Filtrieren durch einen mit Asbest gefüllten Goochtiiegel.

Dann wurden durch sukzessiven Zusatz von Ligroin zu der klaren Flüssigkeit zwei Fraktionen des Acetates ausgefällt.

Zuerst fiel aus Acetat I₂ (16 g) Anfangsfraktion, dann Acetat II₂ (zirka 17 g) Endfraktion. Außerdem ergab das klare Filtrat beim Abdestillieren im Vakuum 0·3 g Acetat III₂.

Acetat I₂ (Anfangsfraktion).

0·1770 g getrockneter Substanz ergaben 0·3251 g CO₂ und 0·0950 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$
C	50·08	49·94
H	6·00	5·60

0·2597 g getrockneter Substanz erforderten $27·17 \text{ cm}^3 n_{10} \text{ KOH}$, entsprechend $45·1\%$ Acetyl.

Theoretisch für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3 = 44·9\%$ Acetyl.

Eine Lösung dieser Substanz in wasserfreiem Essigäther von der Konzentration $C = 5·5760$ lenkte in 100 mm dicker Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes im Mittel um $\alpha = 9·28^\circ$ ab, woraus $[\alpha]_D = 166^\circ$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 5·5760$ ist bei $15^\circ d = 0·9273$. Der hier erhaltene Wert von $[\alpha]_D$ ist nur um 3° größer als der bei Acetat I erhaltene.

Es scheinen daher beide der Hauptmenge nach gleich zu sein.

Beim Erwärmen zersetzt es sich nach vorherigem Sintern bei zirka 165° und Bräunen bei 235° , bei 265° unter Gasbildung, verhält sich also ähnlich wie Acetat I. Das Acetat selbst gibt, mit Jodlösung befeuchtet, keine Jodreaktion.

Verseifung des Acetates I_2 .

13.17 g (entsprechend 12.6 g getrockneter Substanz) wurden mit absolutem aldehydfreien Alkohol befeuchtet und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge doppelnormaler Kalilauge (8.2 g KOH enthaltend), welche mit absolutem aldehydfreien Alkohol dargestellt worden war, durch 5 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde mit etwas Alkohol abfiltriert, die Substanz in 140 cm^3 warmen Wassers gelöst und nach dem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure mit Alkohol ausgefällt (zirka 7 g).

0.1806 g getrockneter ¹ Substanz ergaben 0.2861 g CO_2 , 0.1603 g H_2O und 0.0038 g Asche (K_2CO_3), aus dem $KC_2H_3O_2$ herstammend.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44.27	44.42
H	6.66	6.22

Bei der Reinigung solcher mit Kaliumacetat verunreinigten Verseifungsprodukte läßt sich auch beim mehrmaligen Umfällen mit Wasser und Alkohol kein nennenswerter Erfolg erzielen.

Eine wässrige Lösung der Substanz von der Konzentration $C = 3.6727$ lenkte in 100 mm dicker Schicht die Ebene des polarisierten Lichtes um 7.06° ab, daraus $[\alpha]_D = 193^{\circ}$. Nach Pregl ist für lösliche Stärke $[\alpha]_D = 191.27$.

Das spezifische Gewicht einer Lösung von der Konzentration $C = 3.6727$ ist bei 15° $d = 1.0149$.

¹ Beim Trocknen dieses Verseifungsproduktes wurde im Thermostaten bis 105° erwärmt.

Die Substanz gibt in wässriger Lösung mit Jod eine reine Blaufärbung, und zwar wurde beobachtet, daß sie bei sukzessivem Zufügen einer $\frac{1}{100}$ Jodlösung schon in der geringsten Intensität rein blau ist und bei weiterem Zusatz von Jodlösung, ohne ihren Farbenton zu ändern, an Intensität zunimmt.

In konzentrierter wässriger Lösung reduziert die Substanz nach halbstündigem Stehen am Wasserbade eben merklich Fehling'sche Lösung. Gleichzeitig wurde ein ebensolcher Kontrollversuch mit löslicher Stärke gemacht, wobei keine Reduktion eingetreten ist.

Es sind also im Acetate I₂ im Gegensatze zu Acetat I, Spuren von Abbauprodukten der Stärke als Acetylderivate enthalten.

In der in Benzol schwerer löslichen Fraktion Acetat II₂ sind sie in größerer Menge enthalten, denn es ergab, ebenso verseift, mit Jod eine violette Färbung und reduzierte Fehling'sche Lösung stärker. Das, wie sich aus der Darstellung ergibt, in Ligroin lösliche Acetat III₂ enthält noch niedrigere Abbauprodukte, denn nach der Verseifung reduziert es Fehling'sche Lösung, ohne mit Jod eine Farbenreaktion zu geben.

Glykogen

von E. v. Knaffl.

Versuche, das Molekulargewicht des Glykogens zu bestimmen, wurden von Sabannejeff¹ auf dem Wege der kryoskopischen Methode gemacht. Er fand $M = 1545$ und 1625 , woraus er das Molekulargewicht für $(C_6H_{10}O_5)_{10}$ mit 1620 berechnete. In allerjüngster Zeit wurden von Gatin-Gruzewska² äußerst sorgfältige kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichtes des Glykogens ausgeführt. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß die Bestimmungen Sabannejeff's wertlos sind. Als Grenzwert für das Molekulargewicht des Glykogens halten sie 140.000 für nicht unwahrscheinlich.

¹ Sabannejeff, Chem. Zentralblatt 91, p. 10.

² Gatin-Gruzewska, Pflüger's Archiv, Bd. 105, p. 282.

Dieses findet durch vorliegende Arbeit eine Bestätigung.

Wie eingangs erwähnt, wurde das Glykogen ähnlich wie die Stärke der Chloracetylierung unterzogen. Aus dem Reaktionsprodukte wurde der in Benzol schwerst lösliche Anteil isoliert. Trotz der gründlichsten Reinigungsversuche gelang es nicht, daraus einen chlorfreien Körper zu isolieren; auch blieb der Chlorgehalt trotz wiederholter Fraktionierungen konstant, weswegen angenommen werden muß, daß die Substanz einheitlich ist und Chlor chemisch gebunden enthält. Die Chlorbestimmung gab einen Gehalt von 0·15%, die Acetylbestimmung Werte für $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$, also für ein Triacetat. Bei der Annahme, daß nur ein Atom Chlor eingetreten ist, läßt sich das Molekulargewicht bei einem Chlorgehalt von 0·15% auf 23.630 für das Chloracetylprodukt berechnen.

Bei Anwendung der ebullioskopischen Methode ergab sich eine Siedepunktserhöhung von nur einigen Tausendstelgraden, aus welcher sich ein Molekulargewicht von zirka 25.000 im Durchschnitt berechnen ließe. Daraus ergäbe sich eine Übereinstimmung der genannten, nach beiden Methoden erhaltenen Molekulargewichte und somit der Schluß, daß nur ein Atom Chlor in das Molekül eingetreten sei. Wenn man jedoch in Betracht zieht, daß die unvermeidlichen, wenn auch noch so geringen Verunreinigungen der zu bestimmenden Substanz mit Körpern von kleinerem Molekulargewicht schon eine Erhöhung von einigen Tausendstelgraden hervorrufen können und somit bei der Berechnung zu niedrige Werte ergeben würden, so kann man den auf ebullioskopischem Wege ermittelten Molekulargrößen von Körpern mit hohem Molekulargewicht nur insofern Bedeutung beimessen, als man — die Anwendbarkeit der Methode für vorliegenden Fall vorausgesetzt — daraus mit einiger Sicherheit den Schluß ziehen kann, daß die mit dieser Methode ermittelten Zahlen einen Mindestwert ausdrücken.

Aus dem Chloracetylprodukt wurde ein chlorfreies Acetat dargestellt. Als Verseifungsprodukt desselben wurde Glykogen jedoch nicht zurückerhalten, sondern ein Körper, der nach seinen Eigenschaften als ein Dextrin, das dem Glykogen sehr nahe steht, bezeichnet werden muß. Es stimmt mit seinen

Eigenschaften mit keinem der in Beilstein's Handbuch angeführten Dextrine überein, obwohl, wie die Löslichkeitsbestimmungen ergaben, das vorliegende Dextrin sicher rein und einheitlich ist. Es muß daher als ein neues, noch nicht bekanntes Dextrin bezeichnet werden. Es unterscheidet sich dadurch vom Glykogen, daß es sich in Wasser ohne Opaleszenz löst und Fehling'sche Lösung in äußerst geringem Grade reduziert. Mit Jod gibt es eine Färbung, die der des Glykogens äußerst ähnlich ist und sich von ihr nur dadurch unterscheidet, daß sie um eine Nuance lichter ist und einen Stich ins Gelbliche hat. Auch ist die Löslichkeit in 50prozentigem Alkohol ungefähr 40mal größer als die des Glykogens. In seiner elementaren Zusammensetzung entspricht es der Formel $C_6H_{10}O_5$. Das optische Drehungsvermögen ist dem des Glykogens nahezu gleich. Während das des Glykogens $[\alpha]_D = 196 \cdot 63^\circ$ beträgt, beträgt das des vorliegenden Dextrins $[\alpha]_D = 192 \cdot 1$. Mit Phenylhydrazin reagiert es nicht.

Bei der Annahme, daß das Molekulargewicht des Acetates 23.630 beträgt, ergibt sich für das Verseifungsprodukt das Molekulargewicht von 16.350 oder, da $C_6H_{10}O_5 = 162$ ist, die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{100}$. Nach dem früher Bemerkten erscheint es jedoch wahrscheinlich, daß die wirkliche Größe ein Vielfaches davon ist. Da dieses Dextrin ein hydrolytisches Spaltungsprodukt des Glykogens ist, muß das Molekulargewicht des letzteren noch größer sein.

Darstellung des Glykogens.

Das zu der Arbeit verwendete Glykogen wurde aus Pferdeleber nach der von Brücke angegebenen Methode gewonnen. Es wurde die Leber eines 4 bis 5 Tage reichlich mit Hafer und Heu gefütterten Pferdes sofort nach dem Tode in kleine Stücke zerteilt und 10 Minuten in siedendem destillierten Wasser (20 l) gekocht. Die Leberstücke wurden hierauf rasch in einer Wurstpresse zu Brei verkleinert, der in dem Wasser, dem jetzt 200 g KOH zugefügt waren, bis zur vollständigen Lösung der Lebersubstanz weiter gekocht wurde. Die abgekühlte Lösung, die 15 l betrug, wurde durch abwechselnden Zusatz von Quecksilberjodidjodkalium und Salzsäure vom

Eiweiß befreit. Aus der filtrierten Flüssigkeit wurde das Glykogen durch Zusatz des doppelten Volumens 96prozentigen Alkohols ausgefällt, absitzen gelassen, dekantiert, wiederholt mit starkem Alkohol übergossen, auf ein Filter abgesaugt und schließlich mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen.

Obwohl der Stickstoffnachweis mit Na bei dem so dargestellten Glykogen negativ ausfiel, wurde es noch zweimal aus Wasser mit Alkohol umgefällt. Die Menge des so gereinigten Glykogens (vakuumtrocken) betrug aus einer 4 bis 5 *kg* schweren Leber gegen 400 *g*.

Eigenschaften.

Das so gewonnene Glykogen stellt ein feines, weißes, amorphes, geruchloses und geschmackloses Pulver dar, das sich leicht in Wasser mit weißer Opaleszenz löst. Es ist absolut unlöslich in Äther. Die wässrige Lösung färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunrot, beim Erhitzen verschwindet die Farbe und kehrt beim Erkalten zurück. Das Glykogen löst Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung, ohne dasselbe zu reduzieren. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge gibt es einen weißen Niederschlag, der in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Benzol unlöslich ist.

Darstellung des Chloracetylproduktes.

Zur Darstellung eines Chloracetylproduktes wurden 60 *g* vakuumtrockenen Glykogens mit 240 *g* Essigsäureanhydrid, das bei -12° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, in Bombenröhren bei Zimmertemperatur durch 20 Stunden geschüttelt.

Der klare, ein wenig gelb gefärbte Inhalt der Röhren wurde im Vakuum eingedampft.

Der schwach gelb gefärbte Rückstand war chlorhaltig, in Eisessig, Essigäther und besonders leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin.

Um festzustellen, ob die Substanz einheitlich sei oder nicht, wurde sie in 900 *g* Benzol gelöst und einer fraktionierten

Fällung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden zu der Lösung 300 g Ligroin zugesetzt und vom Niederschlage dekantiert, die dekantierte Lösung abermals mit 300 g Ligroin versetzt und vom abgesetzten Niederschlage dekantiert. Auf diese Art wurden vier Fraktionen dargestellt. Aus der im Vakuum eingeengten Mutterlauge wurde durch Zusatz von Ligroin alles noch Gelöste ausgefällt und so eine fünfte Fraktion erhalten. Fraktion I betrug 39 g, Fraktion II 30 g, Fraktion III 14 g, Fraktion IV 6 g, Fraktion V 8 g.

Sämtliche Fraktionen waren chlorhaltig, und zwar stieg der Chlorgehalt mit der Löslichkeit. Die Erreichung der Gewichtskonstanz stieß insofern auf Schwierigkeiten, als im Vakuum über Schwefelsäure sogar nach mehreren Tagen dieselbe nicht vollständig erreicht werden konnte. Es gelang dies jedoch nach 10 bis 12 Stunden, wenn man die Substanz bei einer Temperatur von 80 bis 90° in einem konstanten, durch Schwefelsäure geleiteten Luftstrom von 15 bis 20 mm Quecksilberdruck in einem hiezu zusammengestellten Apparate trocknete.

Die Chlorbestimmungen wurden so ausgeführt, daß eine gewogene gewichtskonstante Menge mit einer stark salpetersauren Silbernitratlösung am Dampfbad erwärmt und das abgeschiedene Chlorsilber im Goochtiigel gewogen wurde.

Fraktion I	hatte	einen	Chlorgehalt	von	0·87	%.
» II	»	»	»	»	1·14	%.
» III	»	»	»	»	1·66	%.
» IV	»	»	»	»	2·06	%.
» V	»	»	»	»	3·41	%.

Die Fraktion I wurde behufs Feststellung ihrer Einheitlichkeit in 100 g Benzol gelöst und dadurch in zwei annähernd gleichgroßen Fraktionen (18 und 19 g) ausgefällt, daß zuerst 60, dann 100 g Ligroin zugefügt wurden. Der Cl-Gehalt war wiederum verschieden, so zwar, daß die Fraktion Ia 0·67% Cl, Fraktion Ib 0·92% Cl hatte.

Da es sich zeigte, daß die beiden Fraktionen aus einem ätherschwerlöslichen und ätherleichtlöslichen Anteil bestehen, wurde Fraktion Ia in 100 g Benzol gelöst und mit Äther

fraktioniert gefällt dadurch, daß zuerst 80, dann 90, endlich 250 g Äther zugefügt wurden.

Aus der Mutterlauge konnte durch weiteren Zusatz von Äther keine Fällung mehr erhalten werden, wohl aber mit Ligroin. Gewicht und Chlorgehalt der ätherschwerlöslichen Fraktionen waren folgende:

Fraktion I a' 6 g.....	0·29%	Cl,
» I a'' 3 g.....	0·49%	Cl,
» I a''' 2 g.....	0·52%	Cl.

Aus der Benzollösung der Fraktion I b wurde alles Ätherunlösliche ausgefällt und behufs Reinigung zehnmal mit Äther aus Benzol umgefällt, bevor die analogen drei Ätherfraktionen dargestellt wurden. Ihr Chlorgehalt war niedriger als der der Fraktion I a. Er betrug für:

Fraktion I b'	0·25%	Cl,
» I b''	0·30%	Cl,
» I b'''	0·37%	Cl.

Die Elementaranalysen gaben Zahlen für ein Triacetat.

- I. 0·2040 g der Fraktion I a' lieferten bei der Verbrennung 0·1007 g H₂O und 0·3754 g CO₂.
- II. 0·2329 g der Fraktion I a''' lieferten bei der Verbrennung 0·1169 g H₂O und 0·4256 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₇ O ₅ (C ₂ H ₃ O) ₃
	I	II	
C	50·18	49·84	50·00
H	5·52	5·61	5·60
Cl.....	0·29	0·52	—

Nachdem die Substanzmengen für eine weitere Fraktionierung zu gering waren, wurden 150 g Glykogen in der früher erwähnten Art in Bombenröhren der Chloracetylierung unterworfen.

Der Inhalt der Röhren wurde im Vakuum eingedampft, in Benzol gelöst und daraus alles Ätherunlösliche ausgefällt. Die Ausbeute betrug zirka 140 g. Behufs Reinigung wurden diese

140 g aus wenig Benzol mit absolutem Äther zehnmal so umgefällt, daß das gereinigte Produkt 110 g betrug, das wiederum aus Benzol mit absolutem Äther in drei Fraktionen ausgefällt wurde, von denen

die I. 50 g betrug und einen Cl-Gehalt von 0·17%,
 » II. 40 g » » » » » 0·13%,
 » III. 20 g » » » » » 0·20%

hatte.

6 g der Fraktion I ergaben nach fünfmaligem Umfällen aus Benzol mit Äther 4 g mit einem Chlorgehalt von 0·13% (Fraktion Ia). 3 g dieser Fraktion nach dreimaligem Umfällen aus Chloroform gaben 2 g mit einem Chlorgehalt von 0·15% (Fraktion Ia'). Die Mutterlaugen der Fraktion Ia wurden im Vakuum auf ein sehr kleines Volumen eingeeengt, mit Ligroin gefällt, mit Äther gewaschen und betragen zirka 2 g mit einem Cl-Gehalt von 0·19%. Für sämtliche Fraktionierungen wurde mit K-Na-Legierung absolut gemachter Äther verwendet.

Da der Chlorgehalt durch diese wiederholten Umfällungen nicht beseitigt werden konnte und konstant blieb — die geringen Schwankungen sind wohl auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen —, mußte angenommen werden, daß die Substanz einheitlich und der geringe Cl-Gehalt keine Verunreinigung ist.

Die Elementaranalysen gaben sehr gut stimmende Zahlen für ein Triacetat.

0·2077 g der Fraktion II lieferten bei der Verbrennung 0·1092 g H₂O und 0·3806 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₇ O ₅ (C ₂ H ₃ O) ₃
C	49·98	50·00
H	5·88	5·60
Cl.....	0·15	—

Die Substanz ist weiß, amorph, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Aceton und unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Darstellung des chlorfreien Acetates.

Zur Darstellung des Acetates wurden 10 g Chloracetylprodukt in 80 g Eisessig gelöst und mit 0.1 g Silberacetat unter öfterem Umschütteln einen Tag lang stehen gelassen. Die mit Benzol verdünnte Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und wiederholt filtriert, ohne daß es dadurch gelang, das kolloidale Chlorsilber ganz zu entfernen.

Um dies zu erreichen, wurde mit Ligroin vollständig ausgefällt und der Niederschlag in wenig heißem Benzol gelöst. Nach dem Erkalten und nach mehrstündigem Stehen hatte sich ein deutlicher Niederschlag gebildet, von dem die darüber befindliche Lösung dekantiert wurde. Erst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, eine chlorsilberfreie Lösung zu erhalten. Das ausgefällte Produkt gab eine negative Beilstein'sche Chlorprobe.

Die physikalischen Eigenschaften des Acetates stimmten mit denen des Chloracetates überein.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

- I. 0.1207 g Acetat lieferten bei der Verbrennung 0.0548 g H₂O und 0.2213 g CO₂.
 II. 0.2141 g Acetat lieferten bei der Verbrennung 0.1046 g H₂O und 0.3932 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$
C	50.01	50.09	50.00
H	5.08	5.47	5.60

Der Nachweis, daß die Substanz ein Triacetat sei, wurde auch noch durch die Acetylbestimmung nach Wenzel mit einer kleinen Modifikation erbracht.

0.5544 g Substanz wurden mit 10 cm³ Methylalkoholatlösung, die 10% Na enthielt, verseift. Die Essigsäure wurde durch Kochen mit 20 cm³ einer Lösung, die im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g trockenes Natriumphosphat enthielt, nach Zusatz von 3 g Schwefelsäure frei gemacht und in 100 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge aufgefangen, wovon 60.40 cm³

neutralisiert wurden, was einem Acetylgehalt von 46·80% entspricht.

Auf analoge Weise wurden 0·3755 g Substanz behandelt, dessen Essigsäure $35\cdot95\text{ cm}^3\text{ }^{1/10}$ normaler Natronlauge neutralisierte, was einem Acetylgehalt von 43·81% entspricht. Der berechnete Acetylgehalt des Triacetats beträgt 44·80.

Das optische Drehungsvermögen wurde an einem Lippichschen Polarisationsapparat mit Natriumlicht bestimmt. Das Acetat war in Benzol gelöst; α gibt das Mittel von zehn gut übereinstimmenden Ablesungen an.

$$C = 6\cdot3824, l = 100\text{ mm}, \alpha = 8\cdot446^\circ, t = 20^\circ, \\ [\alpha]_D = +132\cdot34^\circ.$$

Das Acetat sintert bei 165°, wird bei 180° durchsichtig und fließt bei 240° als zähflüssiger Tropfen zusammen.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Wenn man annimmt, daß in das Kohlehydrat nur ein Atom Cl eingetreten sei, so ergibt sich daraus durch Rechnung bei einem Chlorgehalt von 0·15% ein Molekulargewicht von 23.630.

Die auf physikalischem Wege ermittelte Molekulargröße lieferte insofern eine Bestätigung, als in einem Falle keine Siedepunktserhöhung, in anderen Fällen nur eine Erhöhung von einigen Tausendstelgraden konstatiert werden konnte. Die Bestimmungen wurden ebullioskopisch mit einem Beckmannschen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde reinstes Chloroform (dargestellt aus Salicylidchloroform) benützt.

14·99 g Chloroform (Konstante = 35·9).

Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
0·1812 g	keine	—
0·4250 g	0·004	25940
0·6386 g	0·007	22280

14·12 g Chloroform (Konstante = 35·9).

Substanzmenge	Siedepunkts- erhöhung	Molekulargewicht
0·1968 g	0·003	17045
0·7173 g	0·006	26600

Verseifungsprodukt.

Um zu entscheiden, ob die oben beschriebene Substanz das Triacetat des Glykogens oder das eines hydrolytischen Spaltungsproduktes desselben sei, wurde es verseift.

Zu diesem Zwecke wurden 13 g chlorfreies Acetat mit 130 cm^3 alkoholischer Kalilauge (7%) in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert, mit Tierkohle gekocht und schließlich in absoluten Alkohol hineinfltriert. Der Niederschlag wurde noch fünfmal aus Wasser mit Alkohol umgefällt (5 g).

Dieses so gewonnene Verseifungsprodukt ist ein feines, weißes, amorphes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser mit einer kaum merklichen Trübung löst. Die wässrige Lösung färbt sich mit Jodjodkaliumlösung braunrot, doch unterscheidet sich die Färbung von der des Glykogens dadurch, daß sie etwas mehr ins Gelbe schlägt und vollständig klar ist, während die des Glykogens opalesziert. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung reagiert es nicht. In alkalischer Lösung löst es Kupferoxydhydrat und reduziert dasselbe in sehr geringem Grade.

Zur Reduktionsbestimmung wurden 10 cm^3 einer Lösung, die 0·4756 g vakuumtrockener Substanz enthielt, mit 100 cm^3 Fehling'scher Lösung am Wasserbad erwärmt und das abgeschiedene Kupferoxydul als Kupferoxyd bestimmt. CuO wog 0·0424 g. Bei einer zweiten Bestimmung wurden auf die gleiche Menge Substanz (0·4765 g) nur 10 cm^3 Fehling'scher Lösung verwendet. Die Reduktionsfähigkeit betrug in diesem Falle nur ungefähr den sechsten Teil der früheren, da nur 0·0072 g CuO gebildet wurden. Das Filtrat war kupferhaltig und setzte im Laufe von 36 Stunden kein Oxydul mehr ab.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

- I. 0·1781 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1049 *g* H₂O und 0·2895 *g* CO₂.
 II. 0·2164 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1389 *g* H₂O und 0·3523 *g* CO₂.
 III. 0·2502 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1485 *g* H₂O und 0·4034 *g* CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₆ H ₁₀ O ₅
C	44·33	44·40	43·98	44·43
H	6·59	6·39	6·64	6·22

Sämtliche Verbrennungen wurden mit dem automatischen Verbrennungsofen nach Pregl gemacht.

Das optische Drehungsvermögen des Verseifungsproduktes wurde in wässriger Lösung an einem Lippich'schen Apparat bei Natriumlicht bestimmt. α gibt das Mittel von zehn gut übereinstimmenden Ablesungen an.

$$C = 4\cdot6852, \quad l = 100 \text{ mm}, \quad \alpha = 9^\circ, \quad t = 20^\circ, \quad [\alpha]_D = 192\cdot1^\circ$$

Löslichkeitsbestimmungen.

Schließlich wurden noch Löslichkeitsbestimmungen vom Verseifungskörper und von dem zur Chloracetylierung benützten Glykogen ausgeführt, um zu untersuchen, ob auch hierin ein Unterschied bestehe. Zu diesem Zwecke wurden je 1 *g* vom vakuumtrockenen Verseifungsprodukt und Glykogen in kleinen Fläschchen mit 10 *cm*³ 50prozentigem Alkohol bei 16° C. im Thermostaten durch 4 Stunden geschüttelt. Die Lösungen wurden vollständig dekantiert, filtriert und aus einem Teile derselben der Trockenrückstand bestimmt. Mit dem Ungelösten wurde nach dem Trocknen die Prozedur noch dreimal wiederholt.

Verseifungsprodukt:

- I. Es gaben 3·2770 *g* Lösung
0·0375 *g* Rückstand.

Glykogen:

- I. Es gaben 2·7665 *g* Lösung
0·0028 *g* Rückstand.

Verseifungsprodukt:	Glykogen:
II. Es gaben 4·2623 <i>g</i> Lösung 0·0499 <i>g</i> Rückstand.	II. Es gaben 3·1629 <i>g</i> Lösung 0·0022 <i>g</i> Rückstand.
III. Es gaben 3·2495 <i>g</i> Lösung 0·0379 <i>g</i> Rückstand.	III. Es gaben 3·7709 <i>g</i> Lösung 0·0012 <i>g</i> Rückstand.
IV. Es gaben 5·4317 <i>g</i> Lösung 0·0615 <i>g</i> Rückstand.	IV. Es gaben 4·6933 <i>g</i> Lösung 0·0015 <i>g</i> Rückstand.

Die in Lösung gegangene Menge gibt auf 100 Teile Lösungsmittel berechnet:

	Verseifungsprodukt	Glykogen
I.....	1·14	0·10
II.....	1·17	0·07
III.....	1·17	0·03
IV.....	1·15	0·03

Die Löslichkeit des Verseifungsproduktes blieb, wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich ist, konstant und war 40mal größer als die des Glykogens. Die Abnahme der Löslichkeit des Glykogens spricht für eine geringe Verunreinigung desselben mit Dextrinen. Löslichkeitsbestimmungen des Glykogens konnte ich in der Literatur nicht finden. Pflüger erwähnt, daß Glykogen in 55prozentigem Alkohol unlöslich ist.

Cellulose

von E. Geinsperger.

Die Beschreibung der bei meinen Versuchen erhaltenen Körper zerfällt mit Rücksicht auf die ungleich lange Dauer der Einwirkung in zwei Teile. Die Methode der Acetylierung war jedoch in allen Fällen die gleiche, und zwar folgende:

10 *g* gewöhnliches weißes Filtrierpapier, das sich am besten für die Acetylierung eignete, wurde mit der Schere in Streifen von zirka $\frac{1}{2}$ *cm*² Größe geschnitten, in 80 *cm* lange, weite Glasröhren eingefüllt, dazu 80 *cm*³ mit Salzsäure bei -15° gesättigtes Essigsäureanhydrid unter starker Kühlung gegeben und nach dem Zuschmelzen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald begann sich das Papier zu lösen und nach Ablauf von 48 Stunden war in den Röhren eine braungelbe

Flüssigkeit enthalten, die sich in ihrem Aussehen nicht mehr änderte. Nachdem unter Kühlung geöffnet worden war, wurde der Inhalt in einen geräumigen Kolben gegossen, durch einen trockenen Luftstrom vom überschüssigen Salzsäuregas und durch Destillieren im Vakuum von gleichfalls unverändertem Essigsäureanhydrid befreit; schließlich blieb eine zähflüssige, braune, sirupöse Masse im Kolben zurück.

I. Achtundvierzigstündige Einwirkung.

Erste Darstellung.

Der auf die eingangs beschriebene Art und Weise erhaltene braune sirupöse Destillationsrückstand wurde mit der gerade nötigen Menge Eisessig vermischt, wodurch eine gleichmäßige Lösung entstand, und dann ebensoviel Äther zugegossen. Es setzte sich alsbald ein Niederschlag zu Boden, während der andere Teil in der überstehenden Flüssigkeit gelöst war. Ich saugte über Leinwand ab, was bei der Flüchtigkeit des Fällungsmittels und der Konsistenz der Flüssigkeit mit einiger Mühe verbunden war, verdünnte hierauf das Filtrat wieder mit Eisessig und fällte es durch Zusatz von überschüssigem Äther abermals aus. Das Filtrat dieser zweiten, weißlichen Fällung war bräunlich gefärbt und gab, im Vakuum verdampft, nur einen ganz geringen Rückstand. Beide durch Trennung mit Eisessig und Äther erhaltenen Fällungen waren vollständig amorph und zeigten eine deutliche Chlorreaktion.

Der durch die erste Fällung mit Äther aus der Eisessiglösung erhaltene Körper, den ich *A* nenne, wog nach dem vollständigen Trocknen über CaO im Vakuum 10 g, während der zweite, mit überschüssigem Äther erhaltene Teil *B* in ungefähr derselben Menge (8 g) vorhanden war.

Amorpher Körper *A*.

Dieser wurde am Wasserbade mit reinem trockenen Benzol anhaltend erwärmt, erwies sich jedoch in demselben nur wenig löslich, denn nach dem Abdestillieren und Einengen des Filtrates erhielt ich mit überschüssigem Äther eine rein weiße

Fällung (I), die nach dem Absaugen und Trocknen nur 1·4 g wog und zwischen 150 und 160° schmolz. Die Operation mit Benzol wurde noch zweimal vorgenommen, wodurch nochmals kleine Mengen in Lösung gingen, nämlich bei der zweiten Behandlung 0·3 g (II) und schließlich bei der dritten nur 0·1 g (III), die jedoch zwischen 152 und 210°, beziehungsweise 152 und 212° schmolzen. Der in Benzol unlösliche Rückstand schmilzt nicht, sondern bräunt sich beim Erhitzen auf 220° allmählich und verkohlt bei 240° schließlich vollständig; er ist also von den anderen Substanzen zweifellos verschieden. Die Fällungen I, II und III erschienen, durch das Mikroskop betrachtet, vollständig amorph, obwohl sie makroskopisch kristallinisches Aussehen haben.

Behandlung mit Benzol.

Analyse der Fällung I.

- 0·1465 g Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·2595 g CO₂ und 0·0845 g H₂O.
 0·1415 g Substanz gaben, bei 60° im Vakuum getrocknet, 0·2505 g CO₂ und 0·0745 g H₂O.
 0·4690 g Substanz gaben, in rauchender HNO₃ bei Gegenwart von festem AgNO₃ am Wasserbade gelöst und hierauf mit H₂O verdünnt, 0·0175 g AgCl.

In 100 Teilen:

C	48·31	48·27	—
H	6·41	5·79	—
Cl	—	—	0·91

II und III wurden nicht analysiert, da deren Menge dafür nicht ausreichend war.

Der in Benzol vollkommen unlösliche Rückstand wurde vollständig getrocknet, hierauf mit viel Chloroform am Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die klare Lösung wurde bis auf eine kleine Menge eingeeengt, mit überschüssigem Äther ausgefällt und nach dem Absaugen damit nachgewaschen. Der Körper wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf bei 60° im Vakuum getrocknet und analysiert.

0·1432 g Substanz gaben 0·2570 g CO₂ und 0·0693 g H₂O.

0·3875 g Substanz gaben 0·0062 g AgCl.

In 100 Teilen:

C	48·95
H	5·38
Cl	0·39

Nach dem Abdunsten des Filtrates blieb ein kaum nennenswerter Rückstand.

Um festzustellen, wie weit die Esterifikation in diesem Stadium der Einwirkung bereits vorgeschritten sei, entfernte ich vorerst das Chlor aus der Substanz und verseifte das so erhaltene Acetat mit titrierter alkoholischer Kalilauge.

Die Methode, die ich bei der Entfernung des Chlors in Anwendung brachte, hatten vor mir bereits Skraup und Kremann¹ bei der Gewinnung des α -Glukoseacetates aus der Acetochlorglukose versucht. Die Substanz wurde nach dem Lösen in Eisessig mit feinst gepulvertem trockenen Silberacetat vermischt und so lange am Wasserbad erwärmt, bis eine Probe des klaren Filtrates keine Chlorreaktion mehr zeigte. Es wurde nun von dem gebildeten Chlorsilber und unveränderten Silberacetat abfiltriert und über Ätzkalk abdunsten gelassen, bis schließlich eine amorphe hellbraune Masse in der Schale zurückblieb; es war das Acetat.

Verseifung des Acetates.

1 g des getrockneten und pulverisierten Körpers wurde mit 2 g Alkohol gut durchfeuchtet und hierauf 20 cm³ alkoholischer Kalilauge vom Gehalt 0·032 g festen Ätzkalis in 1 cm³ zufließen gelassen. Ich ließ das Gemisch 2 Tage stehen und filtrierte dann durch einen Goochtiiegel, dessen Boden mit Leinwand anstatt mit Asbest bedeckt war, vom Bodensatz ab. Schließlich brachte ich auch letzteren in den Tiegel, wusch mit Alkohol gut nach und gab den Tiegel samt Inhalt in den Exsikkator zum Trocknen.

Das alkalische Filtrat titrierte ich mit halbnormaler Schwefelsäure zurück und verbrauchte davon 2·2 cm³, was

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 378 (1901).

2 cm^3 der zur Verseifung verwendeten 20 cm^3 alkoholischer Kalilauge entspricht. Es waren also 18 cm^3 zur Verseifung notwendig, die vollständig zu sein schien.

Das Verseifungsprodukt behandelte ich nach dem vollständigen Trocknen im Exsikkator am Wasserbade der Reihe nach mit Eisessig, Nitrobenzol, Benzol und Chloroform, um es auf seine Löslichkeit zu prüfen; es ging aber nur mit Eisessig eine ganz kleine Menge in Lösung, die nach dem Abdunsten des ersteren einen stärkemehlartigen Rückstand hinterließ. Die braun gefärbte Substanz, die am Filter blieb, hatte die Eigenschaften der Cellulose, wie ein Versuch mit Schweizer's Reagens zeigte. Sie löste sich in letzterem so gut wie vollständig auf und war beim Übersättigen mit Salzsäure fällbar.

Die verbrauchte Menge alkoholischer Kalilauge entspricht einer Verbindung von ungefähr der Formel $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

Amorpher Körper B.

Die dreimalige Behandlung mit Benzol wurde auch hier ausgeführt; es gingen kleinere Mengen als wie bei A in Lösung.

Der ungelöste Rückstand wurde nach dem nochmaligen Auflösen in Eisessig mit Äther im Überschuß ausgefällt, abgesaugt, abermals über CaO im Vakuum getrocknet und schließlich mit überschüssigem Chloroform am Wasserbad anhaltend erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgte.

Letztere war vollkommen klar und gelblich gefärbt. Ich destillierte nun den größten Teil des Chloroforms ab, so daß der Körper eben noch gelöst blieb und fällte hierauf mit Äther in zwei ungefähr gleichen Fraktionen aus. Letztere wurden nach dem Absaugen bei 60° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann der Cl-Gehalt bestimmt.

I. Fällung (4 g).

0·3580 g Substanz gaben, mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz festen pulverisierten Silbernitrate im Becherglas bis zur Lösung erwärmt und hierauf mit Wasser verdünnt, 0·0054 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·36.

II. Fällung (3 g).

0·5690 g Substanz gaben, auf gleiche Weise wie I behandelt, 0·0093 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·40.

Wie ersichtlich, stimmen diese Zahlen ziemlich gut untereinander und mit dem bei *A* (in Benzol unlöslichen Rückstand) gefundenen Cl-Gehalt überein.

Zweite Darstellung.

Nach Beendigung der Vakuumdestillation wurde die im Kolben zurückgebliebene braune sirupöse Masse mit etwas Eisessig herausgespült, sehr viel Äther zugegossen und abgesaugt. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers und Eindunsten des Eisessigs einen geringen braunen Rückstand, während die am Filter bleibende gelbliche Masse nun mit überschüssigem Benzol am Rückflußkühler eine halbe Stunde erwärmt wurde.

Es wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und Äther im Überschuß zugefügt; es entstand jedoch nur eine Trübung, keine erhebliche Fällung und beim Absaugen blieb eine minimale Menge Substanz am Filter zurück. Der in Benzol vollkommen unlösliche Rückstand wurde jetzt mit Eisessig-Äther behandelt, wobei ein ganz geringer Teil (1·5 g) *A* ungelöst blieb; die größere Menge (17 g) *B* ging in Lösung.

Amorpher Körper A.

Wurde, da in zu geringer Menge vorhanden, nicht untersucht.

Amorpher Körper B.

Die bei der Trennung mit Eisessig-Äther in Lösung gebliebene Menge wurde wie bei der ersten Darstellung nach dem Absaugen mit etwas Eisessig verdünnt, mit überschüssigem Äther ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und hierauf mit viel Chloroform erwärmt. Die Lösung wurde jedoch selbst nach mehrstündigem Kochen nicht vollständig klar, sondern war durch einen kleinen unlöslichen Rest getrübt, der in derselben

suspendiert und selbst durch wiederholtes Filtrieren nicht zu entfernen war.

Es blieb nichts anderes übrig, als durch fraktionierte Fällung die Trübung von dem in Chloroform löslichen Teile zu trennen, was schließlich folgendermaßen gelang:

Ich setzte zur Chloroformlösung, die ich nicht stark konzentrierte, vorsichtig Äther zu, bis eben ein Niederschlag sich bildete und saugte ab, wobei ich ein klares Filtrat (*a*) erhielt. Da ich annahm, daß trotz des vorsichtigen Ätherzusatzes mit der Trübung, also dem in Chloroform vollständig unlöslichen Teile, auch eine kleine Menge des in Chloroform klar löslichen Anteiles ausgefallen war, so nahm ich den gebildeten Niederschlag abermals in Chloroform auf, erwärmte durch kürzere Zeit und fällte wieder vorsichtig mit Äther.

Nach dem Absaugen erhielt ich ein ebenfalls klares Filtrat (*b*). Als ich den Niederschlag zum dritten Male mit Chloroform erwärmte, ging fast gar nichts mehr in Lösung und das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Chloroforms einen minimalen Rückstand.

Die beiden Filtrate *a* und *b* wurden nach dem Einengen mit überschüssigem Äther gefällt, von der Fällung abgesaugt und gleich dem in Chloroform unlöslichen Teile (*c*) in der bisher üblichen Weise getrocknet und analysiert.

Zu bemerken ist, daß sich die Substanz schwer trocknen ließ, da das Chloroform sehr fest daran zu haften schien. Im trockenen Zustande hat sie das Aussehen einer gelblich gefärbten, krümeligen, leicht zerreiblichen Masse, die beim Befeuchten mit Chloroform gallertartig wird und sich in größeren Mengen desselben in der eben beschriebenen Weise verhält.

Substanz aus dem Filtrat *a* (8 g).

0·1042 g Substanz gaben 0·1919 g CO₂ und 0·0600 g H₂O.

0·3199 g Substanz gaben 0·0022 g AgCl.

In 100 Teilen:

C	50·19
H	6·33
Cl	0·15

Substanz aus dem Filtrat *b* (5 g).0·0945 g Substanz gaben 0·1716 g CO₂ und 0·0573 g H₂O.

0·3359 g Substanz gaben 0·0047 g AgCl.

In 100 Teilen:

C	49·52
H	6·73
Cl	0·36

In Chloroform unlöslicher Teil *c* (2 g).0·1653 g Substanz gaben 0·2993 g CO₂ und 0·0907 g H₂O.

0·5657 g Substanz gaben 0·0052 g AgCl.

In 100 Teilen:

C	49·36
H	6·11
Cl	0·21

Der C-Gehalt dieser drei Fraktionen bewegt sich verhältnismäßig innerhalb enger Grenzen, wie ja auch Hamburger bei der Untersuchung von kompliziert zusammengesetzten Celluloseestern gefunden hatte, und es war nicht vorauszusehen, ob bei neuerlichem Ausfraktionieren und C-Bestimmung der Fraktionen sich in den Analysenzahlen ein besonderer Unterschied zeigen würde. Einen Aufschluß, ob *a*, *b* und *c* einheitliche Körper seien, konnte eher der in den einzelnen Fällungen derselben bestimmte Cl-Gehalt geben, wenn letzterer nicht etwa von einer Acetylchlorverbindung eines bereits in kleiner Menge entstandenen Abbauproduktes der Cellulose herrührt, die dem Acetat möglicherweise beigemischt ist. Ich vermutete, daß letzteres eher bei niedrigerem Cl-Gehalt der Fall sein könne und untersuchte daher nur *b* und *c*, die beide am meisten Cl enthielten, in ähnlicher Weise wie früher.

Ich löste *b* durch Erwärmen abermals in Chloroform, *c* in Eisessig, fällte mit Äther fraktionell aus und ermittelte in den erhaltenen Fällungen nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum in der bisher üblichen Weise die Cl-Mengen.

Substanz aus dem Filtrat *b* (5 g).

I. Fällung, 1·5 g.

0·2325 g Substanz gaben 0·0042 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl	0·43.
----------	-------

II. Fällung, 3 g.

0·2984 g Substanz gaben 0·0039 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·30.

Niederschlag *c* (2 g).

I. Fällung, 0·7 g.

0·2100 g Substanz gaben 0·0026 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·28.

II. Fällung, 1 g.

0·3511 g Substanz gaben 0·0031 g AgCl.

In 100 Teilen:

Cl.....0·20.

Wie man sieht, ist der Cl-Gehalt der beiden Fraktionen des Filtrates *b* und des Niederschlages *c* jenem annähernd gleich, der bei der ersten Darstellung für die analogen Fraktionen gefunden wurde.

Nimmt man als Mittel der Chlorbestimmungen 0·36%, so berechnet sich für die Chloracetylverbindung die Formel $[(C_6H_7O_2)_{34}(CO_2CH_3)_{101}Cl]$, woraus man schließen kann, daß analog im Cellulosemolekül mindestens 34 Atomgruppen $C_6H_{10}O_5$ enthalten sind.

Es wäre daher die Formel für Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_{34}$, was mit den Angaben von Tollens (Handbuch der Kohlehydrate) ungefähr übereinstimmt.

II. Längere Einwirkung.

Bleiben die wie früher beschrieben hergerichteten Einschmelzröhren länger stehen, so entsteht eine kristallisierte Substanz, die aber erst nach etwa 14 Tagen in reichlicher Menge vorhanden ist.

Als nach 14tägiger Einwirkung geöffnet und der Rohrinhalt in der bisher üblichen Weise von Salzsäure und Essigsäureanhydrid befreit wurde, zeigte sich nach dem vollständigen Erkalten im Fraktionierkolben ein reichlicher dunkelbrauner

Brei von Kristallen. Die dickflüssige Masse wurde mit etwas Benzol angerührt, auf ein Filter gegossen und mit Benzol nachgespült, hierauf abgesaugt und mit Äther gewaschen, wodurch die teerige Masse, in der die Kristalle eingebettet waren, in Lösung ging. Der so erhaltene Körper war von schmutzigweißer Farbe und deutlich kristallisiert. Zum Umkristallisieren löste ich ihn in heißem Benzol und ließ die Lösung im Vakuumexsikkator über Paraffin einfach langsam abdunsten, was 3 bis 4 Tage in Anspruch nahm. Während dieses Zeitraumes hatten sich an den Wänden der Schale große weiße Nadeln festgesetzt, während am Boden noch etwas braune Mutterlauge war. Diese wurde abgegossen und lieferte nach dem Fällen mit Äther noch eine geringe Menge des Produktes, die ebenfalls umkristallisiert wurde.

Der Körper bildet, wie gesagt, schöne, weiße, sehr weiche Nadeln, die teilweise in Drusen vereinigt sind und zwischen 182 und 190° schmelzen.

Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 195° stehen. Die Ausbeute betrug jetzt zirka 5% des Ausgangsmaterials.

Es war nun sehr wichtig, zu ermitteln, wie lange die Einwirkung höchstens dauern dürfe, um möglichst viel reines Produkt zu bekommen. Während ich bis jetzt immer mit dem Inhalt zweier Rohre gearbeitet hatte, ließ ich nun, um Material für die folgenden Untersuchungen zu gewinnen, gleich 12 Rohre durch 3 Wochen stehen.

Da die Gewinnung der Substanz in größerem Maßstabe durch Waschen mit Äther und darauffolgendes Umkristallisieren, durch Abdunsten des Benzols als Lösungsmittel im Exsikkator sehr langsam von statten ging, versuchte ich, die Reinigung gleich von Anfang an ohne vorherige Anwendung von Äther durch Lösen des Destillationsrückstandes in heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle vorzunehmen, was sehr gut gelang. Ich filtrierte die heiße Lösung im Dampftrichter von der Kohle ab und erhielt ein fast klares Filtrat, aus dem beim Abkühlen alsbald reichliche Mengen von Kristallen anschossen.

Nach dem Absaugen und Einengen der Mutterlauge war noch ein erheblicher Teil reinen Produktes zu gewinnen. Die

Ausbeute betrug jetzt ungefähr 10% des Ausgangsmaterials und dies war auch die höchst erreichbare Menge. Bei noch längerer Einwirkung zeigte sich nicht nur keine Zunahme des Körpers, sondern eher fortschreitende Zersetzung. Ein durch 3 Monate geschlossenes Rohr enthielt nur wenige Kristalle, die in einer schwärzlichen sirupösen Masse verteilt waren.

Die durch Reinigen mit Tierkohle gewonnene Substanz wurde noch einmal in der gleichen Weise, wie eben besprochen, gelöst und umkristallisiert und hatte darauf schon den Schmelzpunkt 195°. Sie wurde nun analysiert.

0·1515 g Substanz gaben 0·2635 g CO₂ und 0·0720 g H₂O.

0·4063 g Substanz gaben 0·0903 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₆H₃₅O₁₈Cl</u>	Gefunden
C	47·63	47·43
H	5·39	5·19
Cl.....	5·42	5·49

Diese Zahlen stimmen sehr genau auf die von Skraup und König dargestellte Acetochlorcellobiose.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde diese aus Cellobioseacetat dargestellt. Ich fand die Angaben bestätigt und erhielt die Acetochlorcellobiose als weißes Pulver, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nadeln, welches nach oftmaligem Umkristallisieren sehr genau bei 195° schmolz und dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkristallisieren nicht mehr steigt. Skraup und König haben den Schmelzpunkt 178° angegeben. Die Substanz ist ebenso wie der von mir dargestellte Körper in heißem Benzol und Alkohol leicht, in Chloroform und Essigäther schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Drehungsvermögen der Cl-Verbindung aus Cellulose.

Die Chloroformlösung, die zur Bestimmung verwendet wurde, enthielt 2·75% des Körpers und drehte bei $t = 20^\circ$

und 1·48 spezifischem Gewicht im Eindezimeterrohr um den Winkel $\alpha = +2\cdot99^\circ$, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = +75\cdot21^\circ.$$

Der Körper ist also rechtsdrehend.

Drehungsvermögen der Acetochlorcellobiose aus Cellobioseacetat.

Sowohl dieses als das des Acetates war bisher nicht bestimmt worden. Um die Größe der Drehung zu ermitteln, stellte ich eine gleich starke Lösung wie von der Chlorverbindung her und fand eine Rechtsdrehung von $\alpha = +2\cdot99^\circ$ bei $t = 20^\circ$ und 1·47 spezifischem Gewicht im Eindezimeterrohr, somit:

$$[\alpha]_D = +74\cdot87^\circ.$$

Die beiden Substanzen sind also auch bezüglich des Drehungsvermögens übereinstimmend und, obwohl auf verschiedenen Wegen hergestellt, zweifellos identisch.

Darstellung des Acetates aus der Cl-Verbindung (Schmelzpunkt 195°).

Je 5 g, in 50 cm^3 Eisessig gelöst und mit 2·5 g feinst gepulvertem Silberacetat vermischt, setzten sich beim Erwärmen im Wasserbade rasch um. Eine Probe des Filtrates zeigte nach Verlauf einer halben Stunde keine Cl-Reaktion mehr. Die in eine flache Schale filtrierte Lösung des Acetates lieferte nach dem Eindunsten des Eisessigs über CaO im Vakuumexsikkator Kristalle, die aus Chloroform umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt stellte sich konstant auf 200° . Der Schmelzpunkt ist demnach verschieden von dem des Cellobioseacetates (228°) und, da auch das Drehungsvermögen beider Stoffe ungleich ist, ist auf ein Isomeres zu schließen.

0·1500 g Substanz gaben, im Vakuum getrocknet, 0·2723 g CO_2 und 0·0747 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C	49·46	49·55
H	5·51	5·60

Drehungsvermögen des Acetates (Schmelzpunkt 200°) vom spezifischen Gewicht 1·47.

Eine 1·21prozentige Lösung in Chloroform drehte im Mittel um den Winkel $\alpha = -0·52^\circ$, $t = 20^\circ$ und $l = 1 \text{ dm}$:

$$[\alpha]_D = -30·05^\circ.$$

Drehungsvermögen des Acetates der Cellobiose (Schmelzpunkt 228).

Auch für diese Bestimmung wurde eine Chloroformlösung von 2·47% hergestellt; die mittlere Drehung betrug bei 1·48 spezifischem Gewicht, $t = 20^\circ$ und $l = 1 \text{ dm}$: $\alpha = +1·55$; daher war:

$$[\alpha]_D = +43·64^\circ.$$

Verseifung des Acetates (Schmelzpunkt 200°).

Wird das feingepulverte Acetat mit Alkohol gut durchfeuchtet und mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge übergossen, so geht es unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Essigäthergeruch in eine amorphe, schwere, stark alkalisch reagierende Masse über. Nach mehrstündigem Stehen wird diese rasch abgesaugt, da sie an der Luft sehr zerfließlich ist, und mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie gibt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure genau neutralisiert, eine gelbliche Lösung, die ich durch Einimpfen von einigen Kristallen der von König dargestellten Cellobiose zur Kristallisation zu bringen versuchte. Diese Versuche gelangen jedoch schlecht und es bildeten sich nur spärliche Kristalle. Es zeigt sich also auch hierin ein Unterschied von der Cellobiose, deren wässrige Lösung nach dem Neutralisieren des stark alkalisch reagierenden Verseifungsproduktes den Kristallisationsversuchen wenig Widerstand entgegengesetzte.

Ich versuchte auch, die Verseifung bei Wasserbadwärme vorzunehmen; es trat aber sogleich Gelbfärbung ein und nach dem Neutralisieren erhielt ich einen braunen Sirup, den ich nicht zur Kristallisation zu bringen vermochte.

Behufs Feststellung der vollständigen Verseifung wurde 1 g Acetat mit 2 g Alkohol befeuchtet, mit titrierter alkoholischer Kalilauge in geringem Überschuß verseift und nach 24stündigem Stehen mit halbnormaler Schwefelsäure zurücktitriert.

Nach dem Zurücktitrieren wurden 5.51 cm^3 Kalilauge zur Verseifung verbraucht, während theoretisch 5.7 cm^3 erforderlich wären.
