Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose.

Von

Dr. Géza Zemplén.

(Aus dem chemischen Institut der Hochschule für Forstwesen in Selmeczbánya.)

(Der Redaktion zugegangen am 17. April 1913.)

Seitdem Skraup und König¹⁾ bei der partiellen Hydrolyse der Cellulose in den Besitz der schön krystallisierenden Cellobiose gelangten, haben sich mehrere Forscher²⁾ mit den Bildungsbedingungen und mit den Eigenschaften dieses interessanten Disaccharids beschäftigt. Dabei wurde die partielle Hydrolyse der Cellulose immer durch gleichzeitige Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid ausgeführt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie sich die Cellulose verhält, wenn man sie der getrennten Einwirkung der beiden Agentien aussetzt. Demnach wollte ich die durch Schwefelsäure allein gebildeten Abbauprodukte der Cellulose mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Bei der letzteren Operation war mir die Anwendung der konzentrierten Schwefelsäure wieder unvermeidlich, und deshalb hat sich die Frage wie folgt modifiziert:

Wie verhält sich die mit Schwefelsäure zuvor partiell hydrolysierte Cellulose unter den Bedingungen der Acetolyse, die aus normalen Cellulosen zur Bildung von Oktacetylcellobiose führen?

Bei der Einwirkung der starken Schwefelsäure werden gewisse Bindungen im Cellulosemolekül langsam gelöst und es entsteht eine Reihe von Produkten, deren erstes, faßbares Glied Amyloid genannt wird. Diese Substanz bildet sich auf der Ober-

¹⁾ Zd. Skraup und J. König, Monatshefte für Chemie, Bd. 22, S. 1011 (1901).

²⁾ Maquenne und Goodvin, Bulletin de la société chimique [3], Bd. 31, S. 854 (1907). — Zd. Skraup, Über Stärke, Glykogen und Cellulose. — E. Geinsperger, Monatshefte für Chemie, Bd. 26, S. 1415 (1905). — Emil Fischer und Géza Zemplén, Liebigs Annalen, Bd. 365, S. 1 (1909); Bd. 372, S. 254 (1910). — Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 43, S. 2536 (1910). — W. Schliemann, Liebigs Annalen, Bd. 378, S. 366 bis 381 (1911). — Friedrich Klein, Zeitschrift f. angewandte Chemie, Bd. 25, S. 1409 (1912).

fläche der Pergamentpapiere und wird von einigen Forschern mit der Hydrocellulose identisch gehalten.¹⁾ Die Hydrocellulose gibt bei der Acetolyse ebensoviel Oktacetylcellobiose, wie die typische Cellulose, und so ist man imstande, durch Anwendung der Acetolyse zu entscheiden, ob die Identifikation des Amyloid mit der Cellulose begründet ist oder nicht. Meine Versuche zeigen, daß das von mir untersuchte Amyloid tatsächlich bei der Acetolyse Oktacetylcellobiose liefert, ihre Menge ist aber viel geringer als diejenige, die aus Hydrocellulosen gewöhnlich entsteht. Demnach ist das Amyloid mit der Hydrocellulose nicht identisch. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch aus verschiedenen depolymerisierten Produkten, unter denen vielleicht auch Hydrocellulose vorkommt. Das Resultat stimmt mit den Untersuchungen von C. Schwalbe²⁾ überein, der einen Unterschied zwischen Amyloid und Hydrocellulose auf Grund des Reduktionsvermögens feststellte. Allerdings scheint das nach dem Verfahren von Flechsig dargestellte Amyloid tiefer abgebaut zu sein, als die Hydrocellulose.

Zur Untersuchung gelangten zwei weitere Produkte, die ich bei einer längeren Einwirkung (2 bzw. 6 Stunden nach völliger Lösung der Cellulose) von Schwefelsäure auf Cellulose erhielt. Ich war bereit, bei der Acetolyse dieser tiefer abgebauten Präparate³⁾ entweder kleine krystallisierte Acetylde-
rivates, oder vielleicht α -Pentacetylglukose zu erhalten. Die Versuche verliefen aber ganz anders. In beiden Fällen gewann ich Oktacetylcellobiose, und die Menge derselben war nahezu gleich derselben, die aus Amyloid gebildet war.

Die Untersuchung zeigt demnach, daß durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus Cellulose Pro-

¹⁾ Diese Ansicht wird durch Girard vertreten. Weiteres über die Abbauprodukte der Cellulose durch Schwefelsäure siehe Carl Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, 1911—1912.

²⁾ C. Schwalbe, Zeitschr. f. angewandte Chemie, Bd. 20, S. 2166 bis 2172 (1907).

³⁾ Max König und Stanislaw Schubert, Über Ätherschwefelsäuren einiger Kohlenhydrate, Monatshefte für Chemie, Bd. 6, S. 708 (1885); Bd. 7, S. 474 (1886).

dukte entstehen, die auch nach längerer Einwirkung der Säure noch nicht gespaltene Cellobiosekomplexe enthalten.

Meine nächste Aufgabe wird es sein, die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine noch längere Zeit auszudehnen und die erhaltenen Präparate der Acetolyse zu unterwerfen.

Ich will noch bemerken, daß ich die Acetolyse von verschiedenen Polysacchariden versuchte, um irgend welche kristallisierte Produkte der partiellen Hydrolyse zu erhalten, jedoch ohne guten Erfolg. Ich unterwarf der partiellen Hydrolyse Xylanpräparate aus Buchen und aus Robinienholz, das Mannan der Samen von *Phytelephas macrocarpa* (Steinnuß) und das Chitin. Obschon ich die Versuchsbedingungen variierte, ergaben die Acetolysen unbefriedigende amorphe Produkte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

In ein Gemisch aus 1800 g konzentrierter Schwefelsäure und 600 g Wasser, das auf 20° abgekühlt war, trug ich unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung durch zweckmäßige Kühlung in kleinen Portionen unter ständigem Rühren 250 g reinste Watte ein. Die Operation bis zur vollständigen Lösung der Watte dauerte 1 Stunde und 40 Minuten. Um das Amyloid nach dem Verfahren von Flechsig¹⁾ zu erhalten, ließ ich das Reaktionsgemisch noch $\frac{5}{4}$ Stunden bei 20° stehen, dann filtrierte ich 500 ccm der Flüssigkeit durch Glaswolle in dünnem Strahle in 4 l Wasser, unter lebhaftem Umrühren. Der flockige Niederschlag wurde mit immer stärkerem Alkohol durch Dekantation gewaschen, abgesaugt, dann in heißem Alkohol suspendiert, $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, abgesaugt, das Auskochen wiederholt und das Produkt nach vollständigem Auswaschen mit Alkohol unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 54 g.

Um die tieferen Abbauprodukte zu gewinnen, ließ ich das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 20° stehen, und da die

¹⁾ E. Flechsig, Über Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers, Diese Zeitschrift, Bd. 7, S. 523 (1883).

Flüssigkeit beim Eingießen in Wasser sich teilweise löste, rührte ich 500 ccm derselben in 3 l 96%igen Alkohol ein, dann wurde das Produkt wieder so behandelt, wie es bei der Darstellung des Amyloids erfolgte. Das über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck getrocknete Präparat ließ sich leicht zerreiben und bildete ein farbloses Pulver. Ausbeute 71 g.

Nach weiterem vierstündigen Stehen bei 20° wurde eine dritte Portion von 500 ccm des Reaktionsgemisches in 3 l Alkohol eingetragen und 54 g eines ebenfalls farblosen Pulvers gewonnen.

Der Kürze halber bezeichne ich die drei erhaltenen Präparate, die verschiedene Stufen der partiellen Hydrolyse darstellen mit I, II und III. Die Präparate I und II lösten sich nur teilweise in Wasser.

Die Acetolysen.

Die Acetolysen wurden nach zwei verschiedenen Verfahren ausgeführt. Zunächst acetylierte ich nach einer Modifikation der ursprünglichen Methode von Skraup und König, später führte ich Versuche nach dem Verfahren von Klein¹⁾ aus. Letztere Methode gab viel eindeutigere Resultate, sodaß der Vorzug der Kleinschen Methode gegen die ältere sehr in Vordergrund tritt.

Die Acetolysen nach Skraup und König wurden wie folgt ausgeführt:

Das Ausgangsmaterial (12 g) wurde mit einem Gemisch aus 48 ccm Essigsäureanhydrid, und 6,4 ccm konzentrierter Schwefelsäure abgegossen. Das Acetylierungsgemisch wurde ohne Temperaturerhöhung bereitet. Jetzt wird die Reaktionsmasse geschüttelt und die Temperatur derselben unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade so geregelt, daß die Temperatur von 105° möglichst bald erreicht wird. Die gelbbraune Flüssigkeit wird auf etwa 60° abgekühlt und in dünnem Strahle in 1 l kaltes Wasser gegossen. Der ausge-

¹⁾ Friedrich Klein, Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose, Zeitschrift f. angewandte Chemie, Bd. 25, S. 1409 (1912).

schiedene Niederschlag wird wiederholt durch Dekantation mit Wasser gewaschen, wobei er krystallinisch wird. Das abgesaugte Produkt wird zwischen gehärtetem Filtrierpapier einem Druck von 50 Atmosphären ausgesetzt, dann zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Präparate wurden analysiert, ihr Schmelzpunkt und Drehungsvermögen bestimmt, verseift und das Osazon des gebildeten Zuckers dargestellt.

Bei der Verseifung und Osazondarstellung verfuhr ich wie folgt.¹⁾

0,5 g des Acetylproduktes wurden in 40 ccm heißem Alkohol suspendiert, rasch abgekühlt, sofort 1,5 ccm 33%iger Kalilauge zugesetzt, 5 Minuten geschüttelt, und langsam, in kleinen Portionen Wasser zugesetzt, bis völlige Lösung eintrat. Man erhält ungefähr 45 ccm Flüssigkeit, die zur Vervollständigung der Verseifung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden. Man neutralisiert jetzt mit Essigsäure und verdampft die Lösung unter vermindertem Druck auf etwa 6 ccm. Nach Zusatz von 0,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat wird 1½ Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erwärmen schieden sich in keinem Falle Krystallmassen aus, sondern die Flüssigkeit nahm eine tiefgelbe Färbung an. Dies beweist, daß d-Glukose in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden war. Beim Erkalten begann die Ausscheidung von Phenylcellobiosazon. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde der Schmelzpunkt des Präparates genommen.

Um mich über die Zusammensetzung der Mutterlaugen des Cellobioseoktacetats zu orientieren, bestimmte ich das Drehungsvermögen der auf 250 ccm mit Alkohol verdünnten Proben. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde aus dem Gewichte von 100 ccm der Flüssigkeit, und der Prozentgehalt durch Eindampfen derselben in einer Platinschale auf dem Wasserbade ermittelt.

Hier sollen die Ergebnisse der Acetolysen folgen:

¹⁾ Emil Abderhalden und Géza Zemplén, Partielle Hydrolyse der Tunicatencellulose. Bildung von Cellobiose. Diese Zeitschrift, Bd. 72 S. 58—62 (1911).

Präparat I.

Ausbeute nach dem Auspressen unter 50 Atmosphären Druck: 20 g. Das erste Umkrystallisieren geschah aus 120 ccm, das zweite aus 200 ccm 96 %igem Alkohol. Erhalten 1,9 g Substanz. Aus farblosen Nadeln bestehende homogene Masse. Das Präparat sintert bei 225° und schmilzt bei 228° zu einer farblosen Flüssigkeit.

0,2062 g gaben 0,3769 g CO₂ und 0,1088 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29):

49,54 % C; 5,65 % H

Gefunden: 49,85 % C; 5,90 % H.

0,2945 g in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 12,4373 g spezifisches Gewicht bei 20°: 1,472; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr um + 1,37° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 39,4^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Präparat gab 0,06 g Phenylcellobiosazon, das beim raschen Erhitzen gegen 195° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmolz.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

4,138 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 83,19 g; spezifisches Gewicht 0,8338 g; drehte Natriumlicht in 1 dm-Rohr + 1,55° nach rechts; mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 37,4^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Präparat II.

Das Rohprodukt nach dem Auspressen unter 50 Atmosphären Druck betrug 20 g. Das erste Mal wurde aus 70 ccm, das zweite Mal aus 120 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0,94 g einer krystallinischen Substanz, die unter dem Mikroskop die deutliche Form der einzelnen Krystalle nicht erkennen ließ. Das Produkt sinterte gegen 200° und schmolz gegen 215° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit.

0,2354 g gaben 0,4334 g CO₂ und 0,1242 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29 g):

49,54 % C; 5,65 % H

Gefunden: 50,21 % C; 5,90 % H.

0,3340 g in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 12,2847 g; spezifisches Gewicht 1,471; drehte bei 20° Natriumlicht im 1 dm-Rohr um + 1,06° nach rechts; mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 26,4^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Produkt lieferte 0,05 g unreines Phenylcellobiosazon, das beim raschen Erhitzen gegen 180° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmolz.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

2,388 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 82,16 g, spezifisches Gewicht 0,8231; drehte bei 20° Natriumlicht im 1 dm-Rohr um 0,74° nach rechts; mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 30,9^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Präparat III.

Rohprodukt nach dem Auspressen unter 50 Atmosphären Druck: 20 g. Das erste Umkrystallisieren geschah aus 70 ccm, das zweite aus 120 ccm Alkohol. Erhalten 0,70 g an krystallisierte Substanz. Die verschiedene Größe der langen Prismen läßt erkennen, daß die Masse nicht vollkommen einheitlich ist. Das Produkt sintert bei 215° und schmilzt vollständig bei 221° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0,1966 g gaben 0,3597 g CO₂ und 0,1029 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29):

49,54% C; 5,65% H

Gefunden: 49,90% C; 5,86% H.

0,3614 g in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht 11,9806 g, spezifisches Gewicht 1,470; drehte Natriumlicht bei 20° in 1 dm-Rohr um + 1,41° nach rechts; mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 31,8^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Produkt lieferte 0,05 g Cellobiosazon, das beim raschen Erhitzen gegen 190° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmolz.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

3,008 g in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 83,06 g, spezifisches Gewicht 0,8321 g; drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um + 0,81° nach rechts; mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 26,9^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Das Ergebnis der Versuche ist nicht ganz befriedigend. Zwar gaben alle drei acetylierte Präparate bei der Verseifung Cellobiose bezw. Phenylcellobiosazon, die Menge und der Reinheitsgrad des letzteren waren aber sehr verschieden. Die reinste Oktacetylverbindung wurde aus Präparat I erhalten, dann folgte Präparat III, endlich Präparat II.

Dieselbe Reihenfolge tritt klar hervor bei der Betrachtung der Schmelzpunkte, und der Ergebnisse der Analysen und der Bestimmungen des Drehungsvermögens. Die Versuchsreihe zeigt, daß in allen drei Fällen Cellobiose gebildet wurde.

Dasselbe Ergebnis wird verstärkt und mit aller Strenge bewiesen durch die Acetolysen nach Klein, wobei die Mengenverhältnisse der gebildeten Cellobiose ebenfalls vergleichbar werden.

10 g des Ausgangsmaterials werden mit 50 g eines Acetylierungsgemisches übergossen, das 80% Essigsäureanhydrid und 20% konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die Bereitung der Acetylierungsflüssigkeit geschah ohne merkliche Temperaturerhöhung. Das Reaktionsprodukt wird unter fortwährendem Rühren und Kühlung unter 30° gehalten, bis die Masse zu einem homogenen Öl umgewandelt wird. Jetzt werden die Proben mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehen 10 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wird das Reaktionsgemisch mit einem Glasstabe tüchtig umgerührt. In jeder Probe erschien nach etwa 7 Tagen eine krystallisierte Ausscheidung, die der Reaktionsmasse eine dünne, breiartige Konsistenz verlieh. Der Inhalt der Gefäße wurde mit je 20 ccm Eisessig verrührt und in 1 l Wasser gegossen, wobei ein nahezu farbloser, flockiger Niederschlag ausfiel. Durch Dekantation wurde derselbe ausgewaschen, dann abgesaugt, gepreßt und zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Präparat I.

Die Ausbeute nach dem Auspressen unter 50 Atmosphären Druck betrug 10 g. Bei der ersten Krystallisation wurden 200 ccm, bei der zweiten 280 ccm Alkohol verbraucht.

Erhalten 2,01 g einer sehr einheitlichen, aus langen, mit freiem Auge sichtbaren, farblosen Nadeln bestehenden Substanz. Das Produkt sintert bei 220° und schmilzt vollständig bei 224° zu einer farblosen Flüssigkeit.

0,2102 g gaben 0,3838 g CO₂ und 0,1094 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29):

49,54% C; 5,65% H.

Gefunden: 49,80% C; 5,82% H.

0,4189 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 13,4011 g; spezifisches Gewicht 1,470; drehte Natriumlicht bei 20° in 1 dm-Rohr um +1,92° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +41,8^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Produkt liefert 0,07 g Phenylcellobiosazon, das bei raschem Erwärmen gegen 198° unter Braunfärbung und Gasentwicklung sich zersetzt.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

1,468 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 81,52 g; spezifisches Gewicht 0,8166; drehte Natriumlicht bei 20° in 1 dm-Rohr um +0,59° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +40,30^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Präparat II.

Rohausbeute nach dem Pressen unter 50 Atmosphären Druck: 8 g. Das erste Umkrystallisieren geschah aus 150 ccm, das zweite aus 250 ccm Alkohol. Gewonnen 1,41 g einer absolut einheitlichen, aus langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln bestehenden Substanz. Das Präparat sintert bei 220° und schmilzt bei 225° zu einer farblosen Flüssigkeit.

0,2365 g Substanz gaben 0,4322 g CO₂ und 0,1266 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29):

49,54% C; 5,65% H.

Gefunden: 49,84% C; 5,99% H.

0,4979 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 13,1572 g; spezifisches Gewicht 1,470; drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um +2,32° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +41,7^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Produkt liefert 0,07 g Phenylcellobiosazon, das beim raschen Erwärmen gegen 196° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

1,168 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 81,28 g; spezifisches Gewicht 0,8142; drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um + 0,49° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 41,9^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Präparat III.

Rohausbeute nach dem Pressen unter 50 Atmosphären Druck: 10 g. Bei der ersten Krystallisation wurden 170 ccm, bei der zweiten 260 ccm Alkohol verbraucht. Gewonnen 1,92 g einer Substanz, die in Krystallform und Schmelzpunkt völlig mit dem aus Präparat II erhaltenen Acetylderivat übereinstimmte.

0,2466 g gaben 0,4508 g CO₂ und 0,1274 g H₂O.

Berechnet für Oktacetylcellobiose C₂₈H₃₈O₁₉ (676,29):

49,54% C; 5,65% H.

Gefunden: 49,86% C; 5,78% H.

0,3982 g Substanz in Chloroform gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 13,1722 g; spezifisches Gewicht 1,470; drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um + 1,90° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 42,7^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Das Produkt lieferte 0,065 g Phenylcellobiosazon, das beim kurzen Erwärmen gegen 198° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmolz.

Drehungsvermögen der ersten Mutterlauge:

1,818 g Substanz in Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 81,40; spezifisches Gewicht 0,8155; drehte Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr um + 0,77° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = + 42,3^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Die charakteristischen Konstanten der Oktacetylcellobiose, sowie des Phenylcellobiosazons zeigen bei der zweiten Versuchsreihe sowohl untereinander, als mit den in der Literatur befindlichen zuverlässigen Werten eine sehr gute Übereinstimmung.

mung. Demnach beweist diese zweite Versuchsreihe, daß aus den drei untersuchten Präparaten bei der Acetolyse Oktacetylcellobiose entstanden ist, und zwar in Mengen, die sich der Hälfte derjenigen aus normalen Cellulosen oder aus Hydrocellulosen erreichbaren Oktacetylcellobioseausbeuten nähern. Während Watte und Hydrocellulosen bei der Acetolyse nach Klein 50—55% Oktacetylcellobiose liefern, entstand aus meinen Präparaten 15—20% der Acetylverbindung auf das Ausgangsmaterial berechnet. Es ist sehr auffallend, daß das Amyloid und das dritte Präparat, das bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure (6 Stunden) entstand, nahezu dieselben Cellobioseausbeuten lieferten. Der Befund spricht dafür, daß die Einwirkung der Schwefelsäure unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen sich nicht auf die Hydrolyse der Cellobiose erstreckt. Diese Vermutung wird durch das optische Verhalten der ersten Mutterlaugen nach der Ausscheidung der Oktacetylcellobiose aus der heißen, alkoholischen Flüssigkeit verstärkt. Das Drehungsvermögen der Mutterlaugen ist nämlich nie hoch genug, um auf die Anwesenheit größerer Mengen von α -Pentacetylglukose schließen zu können. Wenn bei der längeren Einwirkung der starken Schwefelsäure d-Glukose gebildet wäre, so müßte diese unter den Bedingungen der Acetolyse in α -Pentacetylglukose umgewandelt werden. Um die Grundlage dieses Gedankenganges zu verstärken, habe ich besondere Versuche mit d-Glukose ausgeführt, um zu erfahren, welche der beiden Isomeren der Pentacetylglukose dabei entsteht.

5 g d-Glukose werden mit 20 ccm eines Acetylierungsgemisches übergossen, das aus 150 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung bereitet war. Die Mengen der in Reaktion tretenden Substanzen sind so gewählt, daß beim Eintreten der Reaktion die Erwärmung der Masse auf 100°, aber nicht höher, erfolgt. Der in Lösung gegangene Zucker wird in 150 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene hellgelbe Öl erstarrt rasch zu einer harten, kristallinischen Masse, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gepreßt und aus 40 ccm heißem Alkohol umgelöst wird. Ausbeute 4,2 g; Schmelzpunkt 112°; $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$ in Chloroform.

Diese Konstanten sind für die α -Pentacetylglukose charakteristisch. Wenn diese Verbindung in erheblichen Mengen bei der Acetolyse der untersuchten Produkte entstanden wäre, so müßte dies in dem Drehungsvermögen der ersten Mutterlaugen der Oktacetylcellobiose Ausdruck finden. Das Drehungsvermögen der alkoholischen Mutterlaugen ist aber ungefähr dasselbe als dasjenige der reinen Oktacetylcellobiosen. Man muß aber nicht vergessen, daß das Drehungsvermögen der Oktacetylcellobiosen in Chloroformlösung ermittelt wurde. Eine Bestimmung des Drehungsvermögens in alkoholischer Lösung war aber wegen der Schwerlöslichkeit des Produktes in diesem Lösungsmittel nicht ausführbar. Deshalb blieb nichts anderes übrig, als das Drehungsvermögen der in Alkohol bzw. Chloroform gelösten Substanzen zu vergleichen. Dadurch habe ich keinen so groben Fehler begangen, daß die daraus gefolgerten Schlüsse illusorisch werden.