

Zeigt die beiden von Muthmann und Nef erwähnten Formen. Die Lösungen besitzen prächtige blaue Fluorescenz. - Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün. Die nach der Vorschrift von Nef gewonnene Säure besitzt die verlangten Eigenschaften.

Durch Oxydation mittels concentrirter Salpetersäure entsteht, wie schon von Nef beobachtet wurde, Chinontetracarbonsäureester vom Schmp. 149—150°, welcher durch Zinkstaub wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt wird.

Durch Reduction mit Salzsäure und Zinkstaub nach den Angaben Nef's entsteht *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäureester vom Schmp. 142°.

457. H. von Feilitzen und B. Tollens: Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder furfurolgebenden Stoffen und an anderen Kohlenhydraten.¹⁾

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Wie zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, gehören zu den allgemein in der Pflanzenwelt verbreiteten Stoffen die Pentosane, d. h. die Stoffe der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$, aus welchen durch Hydrolyse mittelst kochender verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure Pentosen, $C_5H_{10}O_5$ (Arabinose, Xylose und vielleicht noch andere Pentosen) entstehen.²⁾

Aus vielen Pflanzenstoffen sind Arabinose oder Xylose in Substanz hergestellt worden, und auf die Existenz von Pentosanen in anderen Materialien ist geschlossen worden, weil die betreffenden Pflanzenstoffe beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht Furfurol liefern.

Da aber ausser den Pentosanen und Pentosen (für welche die Furfurolbildung äusserst charakteristisch ist) aber auch andere Stoffe, z. B. die Glucuronsäure und ihre Derivate, sowie einige beim Oxydiren von Cellulose (Oxycellulose) und anderen

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Dr. von Feilitzen, Göttingen 1897, und einer ausführlicheren, im Heft I 1898 erscheinenden Abhandlung im Journal für Landwirthschaft.

²⁾ Eine Uebersicht der bis zum Sommer 1896 über die Pentosane und Pentosen ausgeführten Forschungen findet sich im Journal f. Landwirthsch. 1896, 171. Siehe weitere neue Untersuchungen von König, Tollens und Glaubitz, Düring, Stift, Storer u. A., z. Th. in dem oben genannten Journal. Siehe über die Bestimmung nach der Phloroglucin-Methode Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 33, 194.

Kohlenhydraten entstehende Stoffe beim Destilliren mit Salzsäure erheblich Furfurol geben¹⁾, so kann man streng genommen aus der Furfurolbildung noch nicht auf die Gegenwart von Pentosan in den betreffenden Pflanzenstoffen schliessen, sodass Cross und Bevan deshalb den allgemeinen Namen »Furfuroide oder Furfurosane« vorziehen. Wir möchten, weil in sehr vielen Fällen der auftretenden Furfurolbildung wirklich Pentosen hergestellt worden sind, vorläufig und mit einiger Reserve den einmal eingeführten Namen »Pentosane« beibehalten.

Die Pentosane sind allgemein in verholzten Zellen und dort in Begleitung der sog. Ligninstoffe vorhanden, und bis jetzt ist aus Pflanzenstoffen, welche die sog. Ligninreactionen geben, d. h. welche sich z. B. mit Phloroglucin und Salzsäure roth und mit schwefelsaurem Anilin gelb färben, fast stets Arabinose oder Xylose hergestellt worden.

Von Interesse ist es, dem Werden und Vergehen der Pentosane in den Vegetabilien nachzuforschen, und die Arbeiten von de Chalmot, von Cross und Bevan, von Goetze und Pfeiffer sowie von dem Einen von uns bewegen sich auf diesem Gebiete.

Es scheinen die Pentosane, sobald sie sich gebildet haben, recht wenig zersetzlich zu sein, und hierauf deutet unter Anderem, dass in den Zersetzungsproducten organischer Gewebe, welche als Humus sich in der Erde befinden, noch Pentosane (oder auch Oxycellulose oder dergl.) sich befinden, denn de Chalmot hat durch Destillation von humoser Erde mit Salzsäure Furfurol erhalten, und zwar annähernd im Verhältniss der jeweilig vorhandenen Humussubstanz.

Aus Pflanzenstoffen ist durch Vermoderung der Torf unserer Moore hervorgegangen, und interessant schien es, den Torf auf die Gegenwart von Pentosan zu untersuchen. Der Eine von uns (v. Feilitzen) hat eine Reihe von Proben Torf aus den oberen, mittleren und unteren Schichten verschiedener Torfmoore, sowie von Sphagnum, aus welchem der Torf z. Th. entsteht, genau auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasser, Asche untersucht und diese Resultate ausführlich in seiner Dissertation und in einer im Journal für Landwirtschaft erscheinenden Abhandlung niedergelegt.²⁾ Wir haben uns zu der Untersuchung derselben Torfproben auf den Gehalt an Pentosan sowie an Kohlenhydraten überhaupt vereinigt.

¹⁾ Siehe die Forschungen von Cross und Bevan z. Th. mit Beadle u. Smith (z. B. Chem. News B. 10 v. 11. Dec. 1894; diese Berichte 28, 1943) von Hancock u. Dahl (diese Berichte 28, 1558) und von Krüger u. Tollens (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 44).

²⁾ Ein Theil der Zahlen für die Zusammensetzung des Torfes findet sich in der Tabelle 1 dieser Abhandlung.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass alle Torfproben beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure Flüssigkeiten liefern, in welchen man mittelst Phloroglucin und concentrirter Salzsäure nach der Absatzmethode¹⁾ die charakteristischen Spectralreactionen der Pentosane hervorrufen kann, und, nachdem wir beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht stets Furfurolreaction erhalten hatten, haben wir die Proben nach dem Verfahren von Krüger und Tollens²⁾ systematisch auf den Gehalt an Pentosan untersucht.

In der Dissertation von Dr. von Feilitzen findet man die Einzeldaten der Untersuchung, hier begnügen wir uns mit Anführung der Tabelle, in welcher einerseits die Resultate der von von Feilitzen ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen und andererseits die Ausbeuten an Furfurol und die daraus berechneten Procentgehalte an Pentosan sich befinden.

Tabelle 1.

In der aschenfreien Trockensubstanz sind in Procenten enthalten:

	1	2	3	4
		C pCt.	Furfurol pCt.	Pentosan pCt.
Calluna vulgaris		—	8.35	15.36
Sphagnum cuspidatum		49.80	7.99	14.70
Gereinigte Torfstreu		—	6.20	11.41
Speckener Moor				
a) 20—100 cm Tiefe		51.08	6.93	12.75
b) 100—200 » »		53.52	5.30	9.75
c) 200—300 » »		58.66	3.19	5.87
Ocholter Moor				
a) Oberfl. —20 cm Tiefe		55.47	3.40	6.26
b) 20—60 cm »		55.06	3.48	6.40
c) 60—100 » »		58.25	1.45	2.65
d) 100—120 » »		58.23	1.19	2.18
e) 180—200 » »		57.57	1.8	3.31
Wörpedorfer Moor				
a) Oberfl. —10 cm Tiefe		54.32	4.39	8.08
b) 10—38 cm »		51.92	6.08	11.19
c) 38—98 » »		52.17	5.87	10.80
d) 98—117 » »		54.28	4.74	8.72
e) 117—153 » »		57.41	2.22	4.08
f) 153—183 » »		57.19	2.30	4.23
g) 183—211 » »		58.82	1.44	2.65

¹⁾ Diese Berichte 29, 1202.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 33, 42, 194.

Die angegebenen Zahlen zeigen, dass der Torf ganz beträchtliche Mengen Pentosan enthält, und zwar am meisten in den oberen, weniger zersetzten Schichten; in den tieferen Schichten nehmen die Pentosane ab, und man sieht, dass der Gehalt des Torfes an Kohlenstoff und die Pentosan-Procente sich einander annähernd entgegengesetzt bewegen.

Bei über 2 Meter Tiefe und einem auf ca. 58 pCt. gestiegenen Kohlenstoffgehalt enthielten die Proben noch 2.65 resp. 5.87 pCt. Pentosan, und das letztere ist folglich gegen die zersetzenden Agentien des Bodens sehr resistent, was auch de Chalmot hervor-gehoben hat.

Nach Feststellung dieser Gehalte an Pentosan haben wir uns der Untersuchung der Torfproben auf andere Kohlenhydrate zu-gewandt, und u. A. die Untersuchung auf Cellulose vorgenommen.

Leider fehlt es bis jetzt an einer wirklich vertrauenswerthen Me-thode zur genauen Cellulosebestimmung¹⁾, und wir haben uns mit Untersuchung der Torfproben durch Schmelzen mit Kali nach Lange's Methode begnügt, welche zwar immer zu wenig Cellulose, aber doch voraussichtlich vergleichbare Resultate liefert.

Wir erhielten (s. die Einzeldaten in der Dissertation sowie der grösseren Abhandlung im Journal für Landwirthschaft):

Aus	Im Mittel
Sphagnum cuspidatum	21.11 pCt. Cellulose
Speckener Moor	
a) 20—100 cm Tiefe	15.20 » »
b) 100—200 » »	6.87 » »

Die noch stärker zersetzten Proben aus den allertiefsten Schichten des Moores lieferten beim Schmelzen mit Kali zwar auch Rückstände, diese waren jedoch nicht mehr einigermaassen hell und rein, sondern so schwärzlich, dass man sie unmöglich als annähernd reine Cellulose ansehen konnte.

Ob die oben erhaltenen 6.87—21.11 pCt. wirklich ziemlich reine Cellulose sind, möge dahin gestellt bleiben; jedenfalls ergibt sich aber, dass der Cellulosegehalt des Torfes von oben nach unten schnell abnimmt.

Dass im Torf Cellulose wirklich enthalten ist, haben wir später nachgewiesen (s. u.). Zur Untersuchung des Torfes auf hy-drolysirbare Kohlenhydrate haben wir denselben in einem

¹⁾ Man findet über Cellulosebestimmungsmethoden und über die Kali-Schmelz-Methode Näheres in der Abhandlung von Suringar und Tollens in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 712, 742.

Müncke'schen Autoclaven¹⁾ durch 1½-stündiges Erhitzen mit 1-procentiger Schwefelsäure auf 130—135° aufgeschlossen.

Um das Metall des Digestors zu schützen, haben wir einen Einsatz aus Blei anbringen lassen. Grössere Mengen des Torfes haben wir mit der zugehörigen Säure direct in den Apparat gebracht, kleinere Mengen in eingesetzten Flaschen, und zu diesem Zwecke ist ein Gestell aus durchlochtem Kupferblech in den Apparat gesetzt worden.

Nach dem Erkalten wurden die Flüssigkeiten abgepresst, mit Calciumcarbonat entsäuert, vom Gyps abfiltrirt, eingedampft, mit Alkohol von sich abscheidendem Gummi und Gyps möglichst befreit und die dann durch Verdunsten erhaltenen Syrupe nach den meistens von dem Einen von uns gefundenen und erläuterten Principien auf die etwa entstandenen einzelnen Glycosen geprüft²⁾.

In Hinsicht der Einzelheiten müssen wir auf die Dissertation verweisen und hier nur die allgemeinen Resultate mittheilen.

Zuerst wurden 80 g Sphagnum mit 2000 ccm 1-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt. Aus dem schliesslich erhaltenen Syrup liess sich durch Oxydation mit Salpetersäure 6.12 pCt. Schleimsäure isoliren, was ca. 8 pCt. Galactose in dem Syrup entsprach. Durch Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht und Fällen des Destillates mit Phloroglucin erhielten wir als Phloroglucid so viel Furfurol, wie 19.3 pCt. des Syrups an Pentosen entspricht. Dextrose durch die Zuckersäure-Bildung mittels Salpetersäure nachzuweisen, gelang nicht (wohl, weil zu viel Beimengungen vorhanden waren), ebenso wenig liess sich mit Phenylhydrazinacetat Mannose entdecken, mit Resorcin und Salzsäure zeigte sich dagegen schwache Röthung, was auf Lävulose deutet.

Als 300 g einer gewöhnlichen Torfstreu, welche vorher mit 2-procentigem Ammoniak, Wasser, 2-procentiger Salzsäure, Wasser von Salzen und Sonstigem möglichst befreit worden war, mit 3000 ccm 1-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt waren, erhielten wir auf die oben beschriebene Weise einen Syrup, in welchem wir mit essigsauerm Phenylhydrazin Mannose nachwiesen, und aus welchem wir mit Salpetersäure so viel Schleimsäure erhielten, wie 5.8 pCt. des Syrups an Galactose entspricht, und welcher die Lävulose-Reaction gab.

Zur Prüfung auf Pentosen benutzten wir den Syrup, welchen wir von einem ähnlichen Versuche erhalten hatten, und welchen wir zur Zerstörung von gährfähigen Glycosen mit Hefe und Hefegähr-

¹⁾ Eine zu dem Apparate passende Druckpumpe erlaubt, denselben jederzeit durch Einpressen von Wasser einerseits auf guten Schluss, andererseits auf Widerstandskraft bei höchstem Druck zu prüfen.

²⁾ S. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, II, S. 51 ff.

Lösung hatten gähren lassen. Dieser Syrup gab beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Osazon, von welchem 0.2577 g 37 ccm Stickstoff von 758 mm und 8° gaben, welches also 17.30 pCt. Stickstoff enthielt. Das Pentosazon schmolz bei 130°, also nicht bei gegen 160°, dem Schmelzpunkt von Arabinosazon und Xylosazon, was darauf deutet, dass vielleicht ausser den obigen Pentosen oder statt derselben noch andere Stoffe gegenwärtig gewesen sind.

Die bei diesem Hydrolysiren des Torfes gebliebene braune Masse haben wir durch Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei bekanntlich, falls Cellulose gegenwärtig ist, Dextrose entstehen muss, auf Cellulose geprüft.

Je 20 g des ausgewaschenen, getrockneten und dann fein gemahlten Rückstandes wurden nach Flechsig's Vorschrift mit einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Wasser aufgeschlossen, nach einer Stunde mit 80 g Wasser, am folgenden Tage mit 2½ Liter Wasser verdünnt, 5 Stunden gekocht, dann entsäuert, eingedampft, mit Alkohol behandelt u. s. w.

Es resultirte eine kleine Menge Syrup, welche keine Pentosanreaction gab, wohl aber beim Abdampfen mit Salpetersäure Zuckersäure lieferte, denn es gelang, auf die gebräuchliche Art zuckersaures Kali zu gewinnen. 0.0595 g desselben liessen beim Glühen 0.0301 g Silber oder 50.59 pCt., während $C_6H_8Ag_2O_8$ 50.94 pCt. Ag verlangt.

Durch diese Beobachtung ist die Gegenwart von Cellulose im Torf wenigstens höchst wahrscheinlich geworden, und durch die Untersuchung der hydrolytisch erhaltenen Syrupe sind Mannose, Galactose, Lävulose und Pentosen so gut nachgewiesen, wie es jetzt möglich ist.

Neben den so im Torf nachgewiesenen Stoffen, d. h. Cellulose und den als Muttersubstanzen der eben genannten Glycosen vorhandenen Polysacchariden Mannan, Galactan, Lävulan und Pentosan sind jedoch jedenfalls noch andere zu den Humin- oder auch den Lignin-Stoffen zu rechnende Substanzen vorhanden, und dies erklärt die mannigfachen, bei der Arbeit angetroffenen Schwierigkeiten.