

deutlich, Yttria aber nur schwach inducirt werden konnten. Von den alkalischen Erden liessen sich, ausser Baryum-Oxyd, auch Calcium- und Strontium-Oxyd activiren, wenn diese vom Uran durch Fällung mit Ammoniumoxalat getrennt wurden. Beryll- und Zirkon-Erde erhielten wir nach der Scheidung durch überschüssige Lauge resp. durch Natriumthiosulfat neben dem activen Uran in unwirksamen Zustände zurück.

Gewöhnliches Blei lässt sich mit activem Uran schwach induciren, wenn es aus dem Lösungsgemisch mit Schwefelsäure herausgefällt wird, nicht aber, wenn die Trennung durch Kalilauge bewirkt wird. Das aus dem alkalischen Filtrate abgeschiedene Bleisulfat war inactiv.

### 235. C. A. Browne jr. und B. Tollens<sup>1)</sup>: Ueber die Bestandtheile des Mais-Marks und des Hollunder-Marks und das gleichzeitige Vorkommen von Araban und Xylan in den Pflanzen.

(Eingeg. am 1. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

#### A. Einleitung und Uebersicht.

Interessant war es, der Untersuchung auf Pentosane, welche in dem hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium seit längerer Zeit ausgeführt wird, zwei Substanzen zu unterwerfen, welche in dieser Hinsicht bisher wenig bearbeitet worden waren.

Es sind dies das allbekannte Hollundermark von *Sambucus nigra* L. und das Mark von Maisstengeln.

Das Mark der getrockneten Stengel von *Zea Mais* L. bildet nach Wiley<sup>2)</sup> ungefähr  $\frac{1}{5}$  des Gewichts der Stengel und hat ausser dem botanischen und chemischen Interesse in neuerer Zeit noch dadurch an Wichtigkeit gewonnen, dass es in grob gemahlenem und dann zu Platten zusammengepresstem Zustande zur Füllung der doppelten Wände von Kriegsschiffen empfohlen wird, weil es als Stosskissen wirken soll, und weil durch Projectile hervorgebrachte Löcher der Schiffe sich durch Aufquellen des Marks im eindringenden Wasser wieder schliessen sollen.

Unsere Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich auf die etwaigen Pentosane der beiden Markarten.

Browne prüfte die Marke mit den in der Pflanzenanalyse gebräuchlichen Reagentien auf allgemeine Bestandtheile, und wir unterwarfen sie dann der Hydrolyse. Es gelang uns, in den hierbei er-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. C. A. Browne jr. 1901.

<sup>2)</sup> Bulletin Nr. 50 des U. S. Department of Agriculture.

haltenen Producten aus beiden Marken sowohl Xylose (in grösseren Mengen), als auch Arabinose und folglich beide Pentosen zugleich nachzuweisen.

Nachdem wir in den Markarten beide Pentosen nachgewiesen hatten, haben wir zwei andere Substanzen, aus denen bisher nur eine der genannten Pentosen gewonnen worden war, auf die Gegenwart der anderen Pentose untersucht, und es ist uns gelungen, in dem Arabinose liefernden und folglich Araban enthaltenden Kirschgummi etwas Xylan und in dem Holzgummi, welches das Material zur Gewinnung der Xylose ist, etwas Araban nachzuweisen.

Mit den beiden Marken haben wir, ausser der gewöhnlichen Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure, noch Hydrolysen mittels sauren schwefligsauren Calciums, sowie eine Reihe anderer Versuche ausgeführt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

## B. Qualitativ und quantitativ analytische Operationen.

Vom Hollundermark wurde uns durch Hrn. Dr. Apel eine grössere Menge in den bekannten, weissen Stäbchen verschafft, und vom Maismark sind uns drei Proben gütigst von Hrn. Dr. Wiley in Amerika geschickt worden:

- I. Eine kleinere Probe war fein gemahlen.
- II. 1000 g nicht zerkleinerte, nur von der äusseren Wand befreite Markstäbe.
- III. 5000 g grob gemahlenes Mark, wie es beim Schiffsbau benutzt wird.

Die mikroskopische Untersuchung von Dünnschnitten, welche von Browne mit gütiger Unterstützung von Hrn. Prof. Dr. Berthold ausgeführt wurde, ergab in beiden Marken die Abwesenheit von Stärke und von freier Cellulose und die Gegenwart von geringen Mengen Fehling'sche Lösung reducirender Substanz, sowie im Hollundermark die Gegenwart von Tannin in den Canälen.

Beide Marke geben lebhaftes Lignin- oder Hadromal-Reactionen mit Phloroglucin und Salzsäure, sowie mit Anilinsulfat, hierbei färbte sich das Hollundermark gleichmässig, im Maismark der Gefässantheil lebhaft, das Parenchym blass. Mäule's Permanganat-Reaction (s. u.) auf verholztes Gewebe färbte das Hollundermark gleichmässig roth, beim Maismark den Gefässantheil tief roth, das Grundgewebe rosa.

Als kleine Mengen beider Marke zehn Minuten mit verdünnter Salzsäure erhitzt waren, gaben die Filtrate mit Phloroglucin und concentrirter Salzsäure lebhaftes Pentosen-Spectral-Reaction.

Die mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht erhaltenen Destillate gaben mit Anilinetat starke Furfurol-Röthung, und das vom

Hollundermark erhaltene gab eine sichtbare Spectralreaction nach Oshima und Tollens auf Methyl-Furfurol.

Nach der Henneberg'schen Weender-Methode gaben:

	Hollundermark		Maismark		Eine v. Wiley unters. Probe hatte gegeben
	Lufttrocken	Trockensubst.	Lufttrocken	Trockensubst.	
Wasser	11.28 pCt.	—	9.81 pCt.	—	7.01 pCt.
Rohfaser	61.26 »	69.05 pCt.	38.24 »	42.41 pCt.	41.44 »
Asche	1.71 »	1.93 »	4.04 »	4.48 »	2.80 »
Fett	1.06 »	1.19 »	1.26 »	1.40 »	1.17 »
Protein	2.22 »	2.50 »	2.99 »	3.31 »	3.50 »
Stickstofffreie Extractstoffe	22.47 »	25.33 »	43.66 »	48.40 »	44.08 »

Die Destillation mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht gab bei Anwendung von 1 g und Berechnung nach Kröber's Tabelle<sup>1)</sup>

		Furfurol	Pentosan i. Allg.
bei 100° ge- trocknet	Maismark I.	14.35 pCt.	24.45 pCt.
	do. II.	15.87 »	27.04 »
	do. III.	15.44 »	26.29 »
	Hollundermark I.	11.02 »	18.81 »
	do. II.	10.76 »	18.40 »
Wiley fand im lufttr.	Maismark	12.98 »	21.29 »
Rimbach im	Hollundermark	—	18.51 »
Storer dagegen nur		0.68 »	1.25 »

Von Interesse war es und möglich schien es, das Grundgewebe des Maismarks von den Gefässbündeln zu trennen und gesondert zu untersuchen; dies gelang Browne, wenn auch mit Mühe, nachdem die Maismarkstücke in Streifen geschnitten und einige Tage in Wasser geweicht waren, auf mechanische Weise. Die Gewichte der wieder getrockneten Bestandtheile, Gefässbündel, Grundgewebe verhielten sich wie 27:73 und 27.8:72.2, sodass das Grundgewebe circa  $\frac{3}{4}$  des Markes ausmacht.

Die Analysen beider Bestandtheile des Markes zeigten jedoch in Hinsicht der Procente an Pentosen, Rohfaser und stickstofffreien Extractstoffen kaum Differenzen, Fett und Protein waren dagegen in den Gefässbündeln etwas höher als im Grundgewebe.

Da, wie oben angegeben ist, die Dünnschnitte der Marke etwas Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung besaßen, haben wir je 200 g der Marke mit 2 Litern 2-procentiger Schwefelsäure 24 Stdn. an einem gelinde warmen Orte digerirt, die Flüssigkeiten abgepresst, mit Calciumcarbonat von Schwefelsäure befreit, im Vacuum eingedampft und die Syrupe mit Alkohol möglichst von Gummi befreit.

<sup>1)</sup> Journal für Landwirtschaft 1900, 379.

Die geringen Mengen der schliesslich erhaltenen Syrupe (3 g von 200 g Maismark) wurden durch Oxydation mit Salpetersäure von 1.15 spezifischem Gewicht auf Schleimsäure- und Zuckersäure-Bildung untersucht.

Schleimsäure wurde nicht erhalten, jedoch sehr kleine Mengen von Krystallen, welche sich wie saures, zuckersaures Kalium verhielten und mit Silbernitrat Niederschläge lieferten. Dextrose oder Aehnliches wird also von der verdünnten Schwefelsäure extrahirt worden sein.

### C. Hydrolyse des Maismarks mit Schwefelsäure.

#### a) Methode der Hydrolyse.

Sie geschah (des grossen Volums des sehr porösen Materiales halber) mit der 20-fachen Menge 6-procentiger Schwefelsäure durch 10-stündiges Erhitzen in grossen, mit Deckel und Steigrohr versehenen Porzellantöpfen im kochenden Wasserbade. Die mit kohlen saurem Calcium entsäuerten Flüssigkeiten wurden im Vacuum eingedampft, wobei stets der von Widtsoe und Tollens<sup>1)</sup> beschriebene Apparat benutzt wurde. Die Syrupe wurden dann stets wiederholt mittels Alkohol und zuletzt Alkohol und Aether von Gummi möglichst befreit und zum Krystallisiren bei Seite gestellt.

75 g (Probe I), 200 g (Probe II), 400 g (Probe III) wurden verarbeitet, und zwar wurden vor der Hydrolyse die 75 g durch Digestion mit 2-procentigem Ammoniak und Auswaschen mit Wasser, und die 400 g durch Digestion mit 2-procentiger Salzsäure und Auswaschen gereinigt.

#### b) Isolirung und Nachweis der Xylose.

Alle Syrupe krystallisirten nach dem Einimpfen von sehr geringen Spuren Xylose. Die aus den Proben II und III durch Absaugen und Umkrystallisiren erhaltenen Zucker wurden auf ihre Polarisation untersucht:

$$\text{II. } [\alpha]_{\text{D}} = \frac{3.1 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.5966 \cdot 2} = + 18^{\circ} \text{ (bei } 10^{\circ}\text{),}$$

$$\text{III. } [\alpha]_{\text{D}} = \frac{10.65 \cdot 0.346 \cdot 30}{2.9984 \cdot 2} = + 18.4^{\circ} \text{ (bei } 7^{\circ}\text{),}$$

sie waren folglich Xylose.

Aus dem Syrup der Probe I wurde der Zucker nicht isolirt, sondern es wurden 5 g Syrup, 15 g Wasser, 6 g Cadmiumcarbonat, 3 g Brom gemischt, nach 20 Stdn. erwärmt, siedend filtrirt und ausgewaschen. Aus dem abgedampften, dann mit Alkohol vermischten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 135 [1900].

Filtrat wurden die hübschen bootförmigen Krystalle des Bertrand-schen Cadmiumbromxylonates erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren Folgendes ergab.

$C_5H_9O_6.CdBr + H_2O$ . Ber. Br 21.32, Cd 29.86.  
Gef. » 21.12, 21.19, » 29.76.

Eine Polarisation ergab

$$[\alpha]_D = \frac{1.3 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.605 \cdot 2} = + 7.4^{\circ}$$

10.828 g der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung liessen beim Verdunsten 0.4044 g Rückstand, was einer Löslichkeit des Salzes von 1 : 26 entspricht.

### c) Isolirung und Nachweis der Arabinose.

Nach vergeblichen Versuchen, aus den von der krystallisirten Xylose abgesogenen Muttersyrupen durch erneutes Reinigen mittels Alkohol und Aether, Stehenlassen und Impfen mit Spuren von Zucker — sei es Xylose oder Arabinose — neue Krystalle zu erhalten, haben wir die von Ruff und Ollendorf<sup>1)</sup> angegebene Methode der Trennung von Arabinose und Xylose, welche sich darauf gründet, dass Arabinose mit Benzylphenylhydrazin ein in 75-procentigem Alkohol schwerlösliches, bei 174° schmelzendes Hydrazon liefert, auf diese Syrupe angewandt.

5 g Syrup wurden in 14 g 70-procentigen Alkohol gelöst und mit 4 g Benzylphenylhydrazin, welches in 6 g absolutem Alkohol gelöst war, verrührt. Nach 1/2 Stunde begann die Flüssigkeit trübe zu werden, und nach 3 Stunden war sie ganz dick krystallinisch geworden.

Durch Umkrystallisiren des durch Absaugen von Flüssigkeit befreiten Hydrazons aus 95-procentigem Alkohol erhielten wir 1.02 g weisses, bei 169—170° (ohne Correction) schmelzendes Hydrazon. Eine andere grössere Menge des Syrups lieferte 2.38 g des Productes.

Die spec. Drehung einer Lösung von 0.2276 g in Methylalkohol zu 40 ccm gab im 400 mm-Rohr des Quarzkeil-Polarisationsapparates 0.8 Scalentheile Linksdrehung:

$$[\alpha]_D = \frac{0.8 \cdot 0.346 \cdot 40}{0.2276 \cdot 4} = -12.1^{\circ} \text{ (bei } 10^{\circ}\text{),}$$

während v. Ekenstein und Lobry de Bruyn — 14.6° angeben. Die Löslichkeit in 80-procentigem Alkohol erwies sich wie 1 : 370.

Zur Isolirung der Arabinose aus dem Hydrazon haben wir sowohl Benzaldehyd als auch Formaldehyd angewandt und mit beiden Erfolg gehabt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3234 [1899].

2 g Hydrazon, 14 g 95-procentiger Alkohol, 1.6 g Benzaldehyd, 10 g Wasser brauchten ein 5-stündiges Erhitzen im Fläschchen mit Rückflusskühler im Wasserbade, bis das Hydrazon völlig zersetzt war.

Das abgeschiedene Oel erstarrte krystallinisch und lieferte nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 111°, d. h. dem Schmelzpunkt des Benzal-Benzylphenyl-Hydrazons.

Aus der abgegossenen, mehrmals durch Schütteln mit Aether gereinigten, wässrigen Flüssigkeit erhielten wir durch Eindunsten einen leicht krystallisirenden Syrup, und aus diesem einen reinen Zucker von der Polarisation der Arabinose:

$$[\alpha]_D = \frac{6.0 \cdot 0.346 \cdot 10}{0.2012 \cdot 1} = +103.2^\circ.$$

Mit Formäldehyd geht, wie Ruff und Ollendorf<sup>1)</sup> angeben, die Zersetzung des Hydrazons schneller vor sich als mit Benzaldehyd, es ist jedoch, wenn man die Vorschrift der Genannten, welche einen grossen Ueberschuss an Formaldehyd anwenden, befolgt, schwer, den Letzteren zu beseitigen. Wir wenden deshalb wenig Formaldehyd an und setzen zur Verdünnung Alkohol zu.

1.37 g Hydrazon aus dem Syrup der Maismarkprobe III, 12 g Alkohol von 75 pCt., 1 g Formaldehyd von 40 pCt. wurden in einem Kölbchen erhitzt, bis das Volumen auf circa  $\frac{1}{3}$  reducirt war. Nach 2-stündigem Erhitzen im Wasserbade, jetzt am Rückflusskühler, hatte sich ein dickes Oel abgeschieden. Mit 10 ccm Wasser wurde das Fläschchen ausgewaschen, die Flüssigkeit und das Kölbchen wurden mit Aether ausgeschüttelt, worauf der Aether ein nach einigen Wochen krystallisirendes Oel hinterliess, aus diesem wurden nach dem Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 41°, d. h. dem Schmelzpunkt des Formaldehyd-Benzylphenyl-Hydrazons, erhalten.

Die wässrige Lösung gab nach dem Verdampfen sehr bald Krystalle, aus welchen 0.354 g Arabinose erhalten wurden:

$$[\alpha]_D = \frac{5.3 \cdot 0.346 \cdot 10}{0.3528 \cdot 0.5} = +104^\circ.$$

Aus dem Angegebenen folgt, dass es gelungen ist, Xylose und Arabinose aus dem Maismark zu erhalten, und dass im Maismark gleichzeitig Xylan und Araban vorhanden sind.

#### D. Hydrolyse des Hollundermarks mit Schwefelsäure.

200 g Hollundermark wurden (nach vorherigem Extrahiren mit 2-procentiger Salzsäure) auf dieselbe Weise, wie es beim Maismark

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3236 [1899].

beschrieben ist, mit 4000 g 6-procentiger Schwefelsäure hydrolysiert. Proben des mit Alkohol von (weiss ausfallendem) Gummi befreiten Syrups gaben beim Impfen sowohl mit Xylose als auch mit Arabinose Krystalle.

Aus dem mit einer Spur Xylose geimpften, nach einer Woche erstarrten Syrup wurde reine Xylose gewonnen:

$$[\alpha]_D = \frac{8.1 \cdot 0.346 \cdot 30}{2.2678 \cdot 2} = +18.5^\circ \text{ (bei } 12^\circ\text{)}.$$

Aus dem abgesogenen Syrup wurde ein bei  $170^\circ$  schmelzendes Benzylphenylhydrazon und aus 1.46 g desselben durch Zersetzung mit 12 g 75-procentigem Alkohol und 1 g 40-procentigem Formaldehyd reine Arabinose gewonnen:

$$[\alpha]_D = \frac{9.4 \cdot 0.346 \cdot 10}{0.3126 \cdot 1} = +104^\circ.$$

Folglich enthält auch Hollundermark beide Pentosane zugleich.

Die beim Reinigen des Syrups aus Mais- und Hollunder-Mark mittels Alkohol erhaltenen, z. Th. weissen, gummiartigen Fällungen haben wir untersucht, soweit es möglich war. Sie gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure Schleimsäure, und beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht erhebliche Mengen Furfurol; sie entbielten also Galactan und Pentosan oder aber Reversionsproducte aus den betreffenden Zuckerarten, und ferner ziemlich viel an organischen Calciumsalzen.

E. Extraction von Mais- und Hollunder-Mark mit Natronlauge, sowie Hydrolyse des so erhaltenen Gummis.

Nach der Methode, mittels welcher man aus dem Buchenholz das Holzgummi oder Xylan herstellt, stellten wir aus den beiden Markarten die betreffenden Gummi dar, indem wir je 100 g mit je 2 L 5-procentiger Natronlauge in gelinder Wärme digerirten, die geklärten Auszüge mit Alkohol fällten, mit Alkohol und Salpetersäure möglichst von Natron befreiten usw.

Das Holzgummi aus Maismark (17.4 pCt.) enthielt 4.16 pCt. Asche und 60.75 pCt. Pentosan i. Allg., es polarisirte, mit etwas Natronlauge gelöst, nach links:

$$[\alpha]_D = \frac{-1.5 \cdot 0.346 \cdot 40}{0.6132 \cdot 0.5} = -68.8^\circ.$$

Das »Holzgummi« aus Hollundermark (5.5 pCt.) enthielt 15.55 pCt. Asche und 55.93 pCt Pentosan.

$$[\alpha]_D = \frac{1.3 \cdot 0.346 \cdot 20}{0.4886 \cdot 0.5} = -36.8^\circ.$$

Aus dem nach Counciler's<sup>1)</sup> Vorschrift mit Salzsäure hydrolysierten Maismark-Holzgummi wurde Xylose von  $[\alpha]_D = +18.7^0$  und Arabinose-Benzylphenylhydrazon vom Schmp.  $170^0$  erhalten.

Aus der kleineren Menge »Holzgummi« aus Hollundermark wurde ebenfalls Xylose ( $[\alpha]_D = +17.6^0$ ) gewonnen; es gelang jedoch nicht, das Arabinose-Hydrazon zu erhalten.

#### F. Hydrolyse von Mais- und Hollunder-Mark mittels Calciumdisulfit (Sulfitflüssigkeit oder Sulfitlauge).

Die im grössten Maassstabe zur Gewinnung von fast reiner Cellulose (Sulfit-Cellulose der Papierfabriken) aus Holz benutzte sogenannte Sulfitlauge wirkt nach den Untersuchungen besonders von Lindsey und Tollens<sup>2)</sup>, sowie von Streeb<sup>3)</sup> auf die Weise, dass sie die Ligninstoffe des Holzes als Sulfonsäuren in Lösung führt; gleichzeitig wirkt sie auf die Pentosane und z. Th. auch auf die Hexosane des Holzes hydrolysirend, denn man findet in der Holzsulfitflüssigkeit Mannose und Pentosen.

Dies veranlasste uns, die Wirkung von Calciumbisulfit auf die Marke zu prüfen.

Sulfitflüssigkeit stellten wir uns durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemenge von 50 g Calciumcarbonat und 1500 ccm Wasser, bis alles gelöst war, dar.

50 g Maismark und 50 g Hollundermark wurden in einem Müncke'schen Autoclaven mit je 1500 ccm Sulfitflüssigkeit 4 Stunden auf  $125^0$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Flüssigkeiten vom ungelösten Rückstande abgossen und abgepresst, und die beiden Rückstände ausgewaschen und getrocknet.

Die Flüssigkeiten wurden nach Zusatz von Calciumcarbonat aufgekocht und filtrirt; sie waren stark gefärbt, reducirten Fehling'sche Lösung stark und gaben mit Phloroglucin und Salzsäure starke Pentosen-Spectral-Reaction; dagegen liess sich, entgegen der beim Holze gemachten Beobachtung, keine Mannose nachweisen.

Aus der vom Hollundermark erhaltenen eingedampften Flüssigkeit zog Aether kleine Mengen einer öligen, nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit und einer wachsartigen, mit Phloroglucin und Salzsäure sich in der Kälte röthenden Substanz aus, welche vielleicht dem Czapek'schen Hadromal nahe steht.

Die getrockneten und gewogenen Rückstände verhielten sich in ihrer Menge zu einander wie die nach dem Weender-Verfahren aus den gleichen Marken gewonnenen Rohfasern.

1) Chemiker-Zeitung 1892, 719.

2) Ann. d. Chem. 267, 341.

3) Göttinger Dissertation 1892.

	Maismark	Hollundermark
Weender-Verfahren (s. S. 1459)	38.24 pCt.	61.26 pCt.
Sulfit-Zersetzung . . . . .	45.45 »	72.72 »

Sie bestanden nicht aus reiner Cellulose, denn sie gaben, obgleich Befeuchten mit Phloroglucin und Salzsäure keine Rothfärbung verursachte, doch erhebliche Mengen Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht.

	Furfurol	Pentosan <sup>1)</sup>
Maismark-Sulfit-Cellulose . . . . .	6.13 pCt.	circa 10.44 pCt.
Hollundermark-Sulfit-Cellulose . . . . .	7.20 »	» 12.26 » .

Durch Zersetzung von je 2 g beider Sulfit-Cellulosen mittels je 50 ccm 80-procentiger Schwefelsäure, Verdünnen der nach 24 Stunden dunkel gefärbten Massen mit 500 ccm Wasser, 5-stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade, Entsäuern mit Calciumcarbonat, Eindampfen im Vacuum, Reinigen der Syrupe mit Alkohol etc. gelang es schliesslich, aus beiden Stoffen Krystalle zu gewinnen, welche sich wie *d*-Glucose verhielten und  $[\alpha]_D = +52.8^0$  und  $52.6^0$  zeigten. Mannose liess sich nicht nachweisen.

Durch diese Untersuchungen ist erwiesen, dass die beiden Marke viel Cellulose enthalten, welche jedoch, da, wie eingangs dieser Abhandlung erwähnt ist, die Marke keine Cellulose-Reaction geben, nicht frei, sondern in Verbindung mit Ligninstoffen, Pentosanen, Galactan etc. ist.

#### G. Darstellung von »Cellulose« aus den Rohfasern aus Mais- und Hollunder-Mark.

Es schien interessant, zu versuchen, ob es gelingen würde, aus den nach dem Weender-Verfahren aus Mais- und Hollundermark hergestellten Rohfasern reine Cellulose zu gewinnen und zwar mittels der Chlor-Methode von Cross und Bevan<sup>2)</sup>.

Je 2 g der Rohfasern wurden im feuchten Zustande 1 Stunde mit Chlor behandelt, darauf mit Wasser gewaschen, mit Natrium-Sulfit und -Hydroxyd, mit Kaliumpermanganat und später mit schwefliger Säure behandelt.

So wurden rein weisse Producte erhalten. Auf die ursprünglichen Marke berechnet, haben wir erhalten:

	Maismark	Hollundermark
Rohfaser . . . . .	42.50 pCt.	69.13 pCt.
Cellulose . . . . .	39.93 »	41.96 »

<sup>1)</sup> Nach 0.518:0.882 berechnet, s. die Factoren zu Kröber's Tabelle.

<sup>2)</sup> Cross und Bevan, Cellulose, an Outline u. s. w., London 1895, S. 94, 95.

Diese »Cellulosen« gaben weder die Phloroglucin-Lignin-Reaction, noch Mäule's Permanganatreaction<sup>3)</sup>, auch zeigten Flüssigkeiten, welche durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erhalten waren, keine rothe Phloroglucin-Spectral-Reaction (eine grüne Färbung trat hierbei auf).

Obgleich hiernach Pentosane nicht vorhanden waren, wurden doch beim Destilliren der Producte mit Salzsäure von 0.06 spec. Gewicht erhebliche Mengen Furfurol erhalten, und zwar aus Maismark-Cellulose 5.53 pCt., aus Hollundermark-Cellulose 5.39 pCt., und es ist wahrscheinlich, dass das Furfurol aus Oxy-cellulose entstanden ist, welche ursprünglich in den Marken vorhanden gewesen oder aber wahrscheinlicher durch die Behandlung mit Oxydationsmitteln gebildet worden ist.

#### H. Wahrscheinlicher Nachweis von Arabinose in den Producten der Hydrolyse des Buchenholzgummis.

Nachdem es gelungen war, in den Syrupen aus Mais- und Hollunder-Mark neben Xylose auch Arabinose nachzuweisen, haben wir dieselben Methoden auf das Holzgummi aus Buchenholz, welches als Material zur Xylose-Bereitung dient, angewendet, und es ist uns gelungen, aus den Hydrolysations-Syrupen, welche von der krystallisirten Xylose abgesogen waren, mittels Benzylphenylhydrazin geringe Mengen von Krystallen zu erhalten, welche bei 166°, also nahezu wie Arabinose-Benzylphenylhydrazon, schmolzen. Eine weitere Reinigung war der geringen Menge halber nicht möglich.

Folglich ist wahrscheinlich, dass das Buchenholz nicht nur Xylan, sondern auch etwas Araban enthält.

#### I. Nachweis von Xylose in den Producten der Hydrolyse des Kirschgummis.

Um zu sehen, ob das Kirschgummi, das bekannte Material zur Darstellung von Arabinose, neben Araban auch Xylan enthält, haben wir 500 g Kirschgummi hydrolysirt, hieraus 80 g weisse Arabinose gewonnen und die abgesogenen Syrupe der Bertrand'schen Reaction auf Xylose unterworfen.

<sup>3)</sup> Die sogenannten Lignin-Reactionen beruhen nicht auf der Gegenwart von Pentosan im Holz oder in den Geweben, sondern sie werden durch andere Stoffe, und zwar nach Czapek durch Hadromal bewirkt; die eigentlichen Lignin-Stoffe werden durch die Permanganatreaction Mäule's angezeigt. Das Nähere über diese Reaction findet sich in Browne's Dissertation S. 50.

40 g Syrup, 100 g Wasser, 50 g Cadmiumcarbonat, 20 g Brom gaben das krystallisirte Cadmium-Brom-Xylonat.

$C_5H_9O_6 \cdot Cd \cdot Br + H_2O$ . Ber. Br 21.32, Cd 29.86.

Gef. » 21.28, » 29.58.

Hieraus ist zu schliessen, dass im Kirschgummi neben Araban auch etwas Xylan enthalten ist. Zu den beiden Materialien, von welchen schon früher bekannt war, dass sie zugleich Arabinose und Xylose liefern, den Biertrebern<sup>1)</sup> (Gerste) und (vielleicht) der Weizenkleie<sup>2)</sup>, sind demnach durch unsere Untersuchungen Maismark, Hollundermark, Kirschgummi und (wahrscheinlich) Holzgummi getreten.

### 236. Carl Neuberg: Ueber die Constitution der Pankreasproteid-Pentose.

(Aus dem chemischen Labor. des Patholog. Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung am 10. März; eingegangen am 12. April 1902.]

Bis vor einigen Jahren war man der Meinung, dass ein Vorkommen von Zuckern der Fünf-Kohlenstoff-Reihe allein auf das Pflanzenreich beschränkt sei, und es hat nicht an Autoren gefehlt, die in der Fähigkeit der Pflanzenzelle, Pentosen zu produciren, einen charakteristischen Unterschied derselben von der thierischen Zelle haben erblicken wollen. Diese Unterscheidung fiel, als vor nunmehr 10 Jahren E. Salkowski Pentosen unter den Producten des thierischen Stoffwechsels entdeckte.

Salkowski<sup>3)</sup> fand eine Pentose zunächst im Harn, wo ihr Auftreten die Folge einer eigentümlichen Stoffwechsel-Anomalie — der sogenannten Pentosurie — ist; Letztere ist der gewöhnlichen Zuckerharnruhr vergleichbar, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass bei ihr kein Traubenzucker, sondern Pentose zur Ausscheidung gelangt.

Bald nach E. Salkowski's Entdeckung der Pentosurie fanden andere Autoren in verschiedenen thierischen Organen und niederen Lebewesen Substanzen, die bei der Destillation mit Mineralsäuren Furfurol liefern, so A. Kossel<sup>4)</sup> in der Nucleinsäure aus Hefe,

<sup>1)</sup> Stone und Tollens, Ann. d. Chem. 249, 243.

<sup>2)</sup> Steiger und E. Schulze, diese Berichte 23, 3112 [1890].

<sup>3)</sup> E. Salkowski, Centralblatt für die medicin. Wissenschaften 1892, No. 19 u. 35.

<sup>4)</sup> A. Kossel, Archiv f. Physiologie 1893, 159 u. 350.