

562. R. Hauers und B. Tollens: Ueber die Hydrolyse Pentosan-haltender Stoffe mittels verdünnter Säuren und mittels Sulfitflüssigkeit, sowie über die Isolirung von Pentosen¹⁾.

(Eingegangen am 1. October 1903.)

I. Hydrolyse des Kirschgummis.

Wenn auch mit Rohrzucker und Stärke viele systematische Versuchsreihen mit verdünnten Säuren zum Zwecke des Studiums des Verlaufes der hydrolytischen Zerlegung dieser Stoffe in einfachere ausgeführt sind, so ist dies doch wenig der Fall mit den Stoffen der Natur, welche Pentosen liefern und folglich Pentosan enthalten.

Meistens hat man sich begnügt, diese Stoffe, z. B. Kirschgummi, Holzgummi (Xylan), Traganth etc. mit Schwefelsäure oder Salzsäure von willkürlich gewählter Concentration während kürzerer oder längerer Zeit zu erhitzen, und die entstandenen Pentosen zu isoliren und zu studiren.

Ob 3-, 5-, 10-procentige Säure, ob Salzsäure oder Schwefelsäure bessere Resultate liefern, war nur in wenigen Fällen untersucht (s. u. Counciler's Versuche mit Holzgummi).

Um Beiträge zu dem Verhalten der in der Natur vorkommenden Pentosan-haltenden Polysaccharide zu den bei der Hydrolyse gebräuchlichen Säuren zu liefern, haben wir das Material zur Gewinnung der Arabinose, das Kirschgummi, mit Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Stärke während verschiedener Zeiten im kochenden Wasserbade erhitzt und dann auf die entstandene Menge von Umwandlungsproducten geprüft, und zwar durch Untersuchung des Verhaltens der entstandenen Flüssigkeiten gegen alkalische Kupferlösung.

Zur Anwendung kam ein von uns zu grobem Pulver gemahlenes Kirschgummi, aus welchem mehrfach gute Ausbeute an Arabinose im agricultur-chemischen Laboratorium erzielt worden war.

Die angewandten verdünnten Schwefelsäuren enthielten auf 100 ccm 4, 8, 12, 20 g concentrirte, reine Schwefelsäure, also annähernd 4, 8, 12, 20 pCt. Schwefelsäure; die verdünnten Salzsäuren waren mittels des spec. Gewichts 4-, 8-, 12-procentig hergestellt.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Dr. Rudolf Hauers, Göttingen 1902. Ein ausführlicherer Auszug erscheint in der »Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie«.

Je 25 g Kirschgummipulver und 200 ccm der Säuren (Verhältniss 1:8) mischten wir in Erlenmeyer'schen, mit Kork und Steigrohr versehenen Kolben; eine Anzahl solcher Kolben wurde neben einander in einem grossen Wasserbade erhitzt, und nach je 2, 4, 6, 8, 10 Stunden Kochens wurden je 2 Kolben herausgenommen.

Die Inhalte der einzelnen Kolben wurden je in Literflaschen gespült, mit Natriumhydroxyd und zuletzt Natriumcarbonat vorsichtig neutralisirt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt.

Je 10 ccm der Filtrate (= 0.25 g Kirschgummi) wurden nach Soxhlet gewichtsanalytisch untersucht.

Die reducirten Kupfermengen wurden nach Allihn's Tabelle auf Dextrose (Glucose) bezogen, da für Arabinose keine ausführliche Tabelle existirt, und da in den Flüssigkeiten ausser Arabinose auch Galactose, ferner Xylose¹⁾ und vielleicht auch andere Hexosen und Pentosen sich finden, deren Reduktionskraft nicht viel von derjenigen der Glucose abweichen wird²⁾.

In der Dissertation sind die Einzelheiten der Versuche aufgeführt; hier begnügen wir uns mit der Angabe der Gesamtresultate:

Mit Schwefelsäure wurden bei den angegebenen Kochdauern folgende, auf das angewandte Gummi berechnete Mengen Glykosen erhalten:

Gehalt an H ₂ SO ₃	Kochdauer				
	2 Std.n.	4 Std.n.	6 Std.n.	8 Std.n.	10 Std.n.
4 pCt.	38.24 pCt.	51.20 pCt.	55.90 pCt.	59.32 pCt.	60.88 pCt.
8 »	47.24 »	60.36 »	63.44 »	67.12 »	67.84 »
12 »	62.56 »	66.12 »	69.24 »	70.04 »	70.84 •
20 »	68.68 »	72.60 »	73.04 »	73.60 »	72.80 »

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass der Grad der Hydrolyse sowohl mit der Stärke der Säure als mit der Zeit des Erhitzens wächst.

4-procentige Säure wirkt augenscheinlich etwas schwach, denn nach 10 Stunden war die Reduktionskraft nur 60.88 pCt., während 8-procentige Säure nach 4 Stunden schon 60.36 pCt. und nach 10 Stunden 67.84 pCt. Glykosen geliefert hat. 12-procentige und 20-procentige Säuren wirkten noch etwas stärker; bei der 20-procentigen Säure trat

¹⁾ Diese Berichte 35, 1466 [1902].

²⁾ Ganz vor kurzem haben Weiser und Zaitscheck durch Versuchsreihen bewiesen, dass die Unterschiede zwischen der Reduktionskraft der Glucose, Arabinose und Xylose unbedeutend sind (Landw. Vers.-Stationen 58, 219).

jedoch bei langem Kochen keine Vermehrung mehr ein; im Gegentheil war bei 10 Stunden eine kleine Verminderung sichtbar, was auf Zersetzung der schon gebildeten Pentosen oder Hexosen durch die sogen. »Reversion«¹⁾ beruhen mag.

Die mit Salzsäure gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Gehalt an HCl	Kochdauer				
	2 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.	8 Stdn.	10 Stdn.
4 pCt.	58.68 pCt.	67.96 pCt.	69.44 pCt.	70.32 pCt.	71.28 pCt.
8 »	69.28 »	72.48 »	74.32 »	74.76 »	75.12 »
12 »	73.76 »	73.48 »	70.00 »	65.04 »	58.20 »

Man sieht, dass bei gleicher Procentstärke die Salzsäure bedeutend stärker als die Schwefelsäure gewirkt hat, so sind z. B. bei 2-stündigem Kochen die entsprechenden Zahlen die folgenden:

Stärke der Säuren	Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Salzsäure
4 pCt.	38.24 pCt.	58.68 pCt.
8 »	47.24 »	69.28 »
12 »	62.56 »	73.76 »

Wenn man die Stärke der Säuren auf Moleküle im Liter berechnet (4-procentige Schwefelsäure = 40 g H₂SO₄ = 0.41 Mol. H₂SO₄ im Liter; 4-procentige Salzsäure = 40 g HCl = 1.096 Mol. HCl im Liter), dann stellt sich die Sache anders, dann ist in gleichprocentigen Lösungen der Molekular-Gehalt an Salzsäure 2.7 Mal grösser als derjenige an Schwefelsäure, und so muss, da nach Ostwald²⁾ schon bei gleichen Molekular-Gehalten die Salzsäure gegen Rohrzucker (in verdünnten Lösungen) gegenüber der Schwefelsäure eine Inversionsconstante 100 gegenüber 53.6 besitzt, 4-procentige Salzsäure sehr viel stärker als 4-procentige Schwefelsäure wirken.

Auch in Betreff der »Reversion« hat die Salzsäure viel stärker als die Schwefelsäure gewirkt, denn diese ist bei der 12-procentigen Salzsäure schon nach gegen 4 Stunden sichtbar, und bei noch 6-stündigem Kochen ist der Procentsatz an reducirender Substanz von 73.48 pCt. auf 58.20 pCt. gesunken.

¹⁾ s. Wohl, diese Berichte 23, 2084 [1890].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 29, 385 (s. a. Kablukoff und Zacconi, diese Berichte 25, Ref. 499 [1892].

In den beschriebenen Versuchen ist, wie angegeben, das Verhältniss von Gummi zur Säure stets wie 1:8 gewesen (25 g Gummi, 200 ccm Säure). Um zu prüfen, wie sich die Hydrolyse bei geringeren Mengen der sauren Flüssigkeiten stellen würde, haben wir auf ganz dieselbe Weise einige Versuchsreihen mit 8-procentiger Salzsäure angestellt, in denen wir auf je 25 g Kirschgummi nur je 150 ccm und 100 ccm Säure, also die Verhältnisse 1:6 und 1:4 anwandten.

Verhältniss zwischen Gummi und Säurelösung	Reductions-kraft, auf Gummi berechnet, nach				
	2 Stunden	4 Stunden	6 Stunden	8 Stunden	10 Stunden
1:8 (s. o)	69.28 pCt.	72.48 pCt.	74.32 pCt.	74.76 pCt.	75.12 pCt.
1:6	—	71.64 »	72.08 »	72.92 »	71.76 »
1:4	—	70.88 »	68.36 »	66.04 »	62.68 »

Bei kleineren Mengen Flüssigkeit ist also die Umwandlung geringer gewesen.

In Betreff der Ermittlung der für die Darstellung der Arabinose besten Verhältnisse der Agentien kann man aus den beschriebenen Versuchen die folgenden Schlüsse ziehen.

Die Salzsäure wirkt stärker als die Schwefelsäure, und man könnte ihr deshalb den Vorzug bei der Hydrolyse geben; die Schwefelsäure bietet der Salzsäure gegenüber jedoch den grossen Vorzug, dass man sie durch Fällung mittels Baryum- oder Calciumcarbonat sehr leicht wieder aus den Flüssigkeiten entfernen kann, und es ist besonders die Sättigung und Fällung mit (magnesiumfreiem) Calciumcarbonat eine sehr einfache, schnell vor sich gehende Operation, welche dem auch kostspieligeren Arbeiten mit Baryumcarbonat vorzuziehen ist.

Zur Darstellung von Arabinose mittels Schwefelsäure möchten nach der oben gegebenen Tabelle 12—16-procentige Schwefelsäure und 8—10-stündiges Kochen im Wasserbade das Wirksamste sein; da jedoch durch die nothwendige Absättigung der grossen Menge Schwefelsäure unbequem grosse Mengen Gyps entstehen, wählt man besser einen Mittelweg, und man wird bei 1 kg Kirschgummi, 500 g concentrirter Schwefelsäure, 7½ L Wasser und 10-stündigem Kochen im Wasserbade gute Resultate erhalten.

Die Salzsäure lässt sich zwar mit Silber-Oxyd oder -Carbonat vollständig, mit Bleicarbonat dagegen nur annähernd entfernen, und das Arbeiten mit den erforderlichen Mengen Bleicarbonat ist bei grösseren Darstellungen nicht angenehm. (S. u. über Operationen mit Baryumcarbonat.)

Wir denken jedoch, noch weiter hierüber zu arbeiten, und dies um so mehr, da die Hydrolyse des Holzgummis mit Salzsäure¹⁾, wie wir bestätigen können, sehr gute Resultate giebt, und da wir das Myrrhengummi ebenfalls gut mit Salzsäure haben aufschliessen können (s. u.).

II. Ueber die Hydrolyse einiger Gummiarten mittels verdünnter Schwefelsäure.

Ehe wir die im vorigen Abschnitt beschriebenen systematischen Versuche ausgeführt hatten, haben wir einige Gummiarten mit Schwefelsäure hydrolysirt und die hierbei entstandenen Glykosen studirt.

1. Gummi von La Plata.

Dies Gummi haben wir durch die Gefälligkeit der HHrn. Worlée & Co. in Hamburg erhalten, und wir sprechen diesen Herren unsern besten Dank für die mehrfachen freundlichen Sendungen von Gummi-producten aus.

Die hellen, glasigen, dünnen Stücke enthielten wenig Rinden- und Holz-Theile.

Pentosanbestimmungen mittels der Tollens-Kröber'schen²⁾ Salzsäure-Destillationsmethode gaben im Mittel so viel Furfurol, wie 55.31 pCt. Pentosan entspricht, und Oxydationsversuche mit Salpetersäure von 1.15 spec. Gewicht so viel Schleimsäure, wie 0.62 pCt. Galactan³⁾ entspricht.

Das Gummi ist also recht reich an Pentosan, aber arm an Galactan.

Zur Hydrolyse wurden 400 g des gemahlene Gummi, 3200 ccm Wasser und 100 g concentrirte Schwefelsäure nach 12-stündigem Stehen in gelinder Wärme in einem Porzellantopf 8 Stunden im Wasserbade gekocht.

Nach dem Sättigen mit Calciumcarbonat und Beseitigen des Gypses brachten wir zur Zerstörung der etwa vorhandenen Hexosen 30 g Presshefe ein, welche gelinde Gärung veranlasste. Nach 2 Tagen wurde eingedampft, wie üblich der Syrup mehrmals mittels Alkohol möglichst von Gummistoffen etc. befreit. Als wieder zum Syrup verdampft war, schieden sich aus diesem bald Krystalle ab,

¹⁾ S. Counciler, Chemiker-Zeitung 1892, 1719.

²⁾ Journ. für Landwirthsch. 1900, 357; s. a. Zeitschr. für physiolog. Chem. 36, 239.

³⁾ Galactose liefert circa 75 pCt. ihres Gewichts an Schleimsäure, und Galactan, $C_6H_{10}O_5$, demzufolge 83 pCt. Schleimsäure.

welche aber nicht die erwartete Pentose waren, sondern sich nach dem Umkrystallisiren als milchsaures Magnesium erwiesen^{1) 2)}).

Aus den vom Magnesiumsalz abgesogenen, von neuem mit starkem Alkohol von Gummisubstanzen befreiten und concentrirten Flüssigkeiten schieden sich nach dem Impfen mit Arabinose bald Krystalle ab, deren Polarisation ($[\alpha]_D$ zuerst = + 63.2° und nach dem Umkrystallisiren = + 92.7°) zwar auf Arabinose ($[\alpha]_D$ = + 104°) deutete, aber auch die Gegenwart eines niedriger drehenden Zuckers anzeigte; aus den Mutterlaugen wurden Krystalle von $[\alpha]_D$ = + 57° und + 34° erhalten.

Es fand also dasselbe statt, was Stone und Tollens³⁾ beim Krystallisiren des aus Biertrebern hydrolytisch erhaltenen Zuckergemenges gefunden haben, und wie in jenem Falle sind die beiden Zuckerarten Arabinose und Xylose zugegen gewesen, welche, wenigstens wenn es sich um kleine Mengen handelt, schwierig durch Krystallisation sich trennen lassen.

Die Arabinose haben wir durch Ausfällen nach Ruff und Ollendorff⁴⁾, sowie Lobry de Bruyn und Ekenstein⁵⁾ mittels Benzyl-Phenyl-Hydrazin⁶⁾ und nach E. Fischer⁷⁾ mit Bromphenylhydrazin nachgewiesen, denn die Schmelzpunkte der Hydrazone waren bezw. 173° und 162°.

Die Xylose haben wir mittels der Bertrand'schen Reaction und durch Gewinnung des Xylose-Benzyl-Phenyl-Hydrazons vom Schmp. 99° nachgewiesen.

Das La Plata-Gummi enthält somit wie das Kirschgummi die beiden Pentosane, aber im Gegensatz zu dem Kirschgummi, welches neben viel Araban nur sehr wenig Xylan enthält, sind im

¹⁾ S. die gut zu der Formel $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3H_2O$ stimmenden Analysendaten in der Dissertation.

²⁾ Das Magnesium stammt jedenfalls aus dem damals von uns angewandten Magnesiumcarbonat enthaltenden Calciumcarbonat; ob die Milchsäure aus dem Gummi stammt oder durch die (unreine?) Presshefe gebildet worden ist, wollen wir nicht entscheiden.

Jetzt beziehe ich magnesiumfreie *Calcaria carbonica praec.* von der Firma Dr. L. C. Marquart in Beuel bei Bonn. Tollens.

³⁾ Ann. d. Chem. 249, 243

⁴⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 15, 97, 227.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 3235 [1899].

⁶⁾ Neuberg's Methode der Fällung mit Diphenylhydrazin (diese Berichte 33, 2243 [1900]; Zeitschr. für physiolog. Chem. 35, 37) konnten wir damals noch nicht anwenden.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 4211 Anm. [1891]; 27, 2490 [1894].

La Plata-Gummi die beiden Pentosane in annähernd gleichen Mengen (neben sehr wenig Galactan) enthalten.

2. Ostafrikanisches Gummi.

Dies Gummi, welches wir ebenfalls den HHrn. Worlée & Co. verdanken, ist ein noch reineres Product, als das La Plata-Gummi; es hat einen Pentosan-Gehalt von 29.53 pCt. und besitzt daneben nach der Schleimsäure-Methode 22.58 pCt. Galactan, es enthält also viel mehr Galactan, als das La Plata-Gummi.

Die genau wie beim La Plata-Gummi ausgeführte Hydrolyse gab Syrupe, welche nach dem Impfen mit Arabinose sehr bald Krystalle gaben, aus denen durch Umkrystallisiren Arabinose von $[\alpha]_D = +102.26^\circ$ und Arabinose-*p*-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 162° gewonnen wurden. Aus den Muttersyrupen liessen sich noch Krystalle von $[\alpha]_D = +101.3^\circ$ und Fällungen von bei 172° schmelzendem Arabinose-Benzyl-Phenyl-Hydrazon erhalten.

Xylose aufzufinden, gelang uns auf keine Weise, und ebenso wenig haben wir Galactose erhalten; diese ist zum grossen Theil durch die Gährung zerstört worden und wird, wenn sie noch vorhanden gewesen ist, durch die energische Behandlung der Syrupe mit starkem Alkohol in die Gummifällungen übergeführt worden sein.

Ob Araban und Galactan im ostafrikanischen Gummi getrennt oder zu Galacto-Araban verbunden vorhanden sind, ist nicht zu entscheiden.

3. Myrrhen-Gummi.

Das in Alkohol unlösliche und folglich beim Extrahiren der Myrrhe mit Alkohol zurückbleibende Gummi ist von Köhler¹⁾ auf die darin vorhandenen Kohlenhydrate untersucht worden, indem er die zum Theil von mir angegebenen Proben²⁾ zur Prüfung auf Dextrose-, Galactose-, Pentose-Gruppen angewandt hat. Köhler hat alle diese Stoffe gefunden, und er schliesst aus den Farbenreactionen mit Phloroglucin und aus der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt eines der von ihm erhaltenen Osazone, dass Arabinose bei der Hydrolyse entstanden ist.

Da nun die Farbenreactionen und die Osazon-Schmelzpunkte der Arabinose und der Xylose dieselben sind, war es interessant, die Hydrolyse des Myrrhen-Gummis zu wiederholen, um zu sehen, welche der beiden Pentosen wirklich entsteht.

¹⁾ Neue Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie 24, 29.

²⁾ S. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Breslau 1895, 2. Bd., S. 52.

Wir benutzten zu unseren Untersuchungen Rückstände von der Bereitung von alkoholischer Myrrhen-Tinctur. Diese enthielten im Mittel mehrerer Bestimmungen des Hrn. Dr. Hauers 14.44 pCt. Pentosan und 12.14 pCt. Galactan.

Die Hydrolyse von 400 g Myrrhen-Gummi, welche ebenso wie mit den Gummis von La Plata und Ostafrika, nur mit Unterlassung der Hefebehandlung, ausgeführt wurde, gab augenscheinlich recht unreine Flüssigkeiten und Syrupe, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, jedoch mit Wasser und Phenylhydrazin eine allmählich erstarrende Fällung gaben, aus welcher ein bei 157°, und ein anderes Mal bei 158—159° schmelzendes Hydrazon erhalten wurde. Der aus dem Hydrazon durch Zersetzen mit Benzaldehyd isolirte Zucker zeigte $[\alpha]_D = +80.9^\circ$, lieferte ein bei 194° schmelzendes Osazon, gab mit Salpetersäure bei 215° schmelzende Schleimsäure und war also Galactose.

Aus den Fällungsflüssigkeiten des Galactose-Phenylhydrazons erhielten wir durch Erhitzen mit noch etwas Phenylhydrazin ein bei 159° schmelzendes Osazon.

Mit Benzyl-Phenyl-Hydrazin lieferte der Syrup Krystalle, welche nach dem Reinigen bei 166° schmolzen und, mit Formaldehyd zersetzt, schliesslich einen mit Arabinose-Impfung schnell krystallisirenden Syrup gaben.

Die vom Benzyl-Phenyl-Hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten schieden mit Wasser ein Hydrazon aus, aus welchem ein mit Xylose schnell krystallisirender Syrup sich erzielen liess.

Hiernach war die Entstehung von Arabinose und Xylose aus Myrrhen-Gummi sehr wahrscheinlich, und durch neue Hydrolyse dieses Gummis mit Salzsäure (s. u.) ist dies zur Gewissheit erhoben worden.

III. Ueber die Hydrolyse einiger Gummiarten mit verdünnter Salzsäure.

Da die Hydrolyse mit Salzsäure u. a. Councler¹⁾ beim Holzgummi sehr gute Resultate gegeben hat, versuchten wir sie bei unseren Gummiarten, und zwar wandten wir annähernd 4-procentige Salzsäure an, welche, wie die oben beschriebenen Versuche gezeigt haben, bei Kirschgummi fast so stark wie 12-procentige Schwefelsäure gewirkt hat.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1892, 1719.

1. Hydrolyse des Myrrhen-Gummi.

300 g Myrrhen-Gummi wurden mit 2200 g Wasser und 240 g Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht (nahe 38 pCt. HCl), folglich mit 2440 g Salzsäure von 3.7 pCt. HCl 6 Stunden im Wasserbade gekocht, dann wurde das Filtrat mit 384 g Bleiweiss und etwas Baryumhydroxyd versetzt, bis Congopapier nicht mehr bräunlich gefärbt wurde. Das wie gewöhnlich eingedunstete und mit Alkohol möglichst von Gummisubstanzen befreite Filtrat lieferte einen Syrup, der nach Impfung mit Xylose schnell, aber nicht nach Impfung mit Arabinose krystallisirte.

Die abgesogenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren $[\alpha]_D = + 18.9^\circ$, waren also unzweifelhaft Xylose.

Aus den Mutterlaugen wurden ein bei 173° schmelzendes Benzyl-Phenyl-Hydrazon, und hieraus ein mit Arabinose schnell krystallisirender Syrup erhalten, und aus den vom Arabinose-Hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten durch Füllen mit Wasser und Zersetzen des Hydrazons ein Syrup, welcher krystallisirte und die Bertrand'sche Reaction auf Xylose zeigte.

Im Myrrhen-Gummi ist also viel Xylan und weniger Araban vorhanden.

2. Hydrolyse von Kirschgummi, Gummi arabicum, La Plata-Gummi unter Anwendung von Baryumcarbonat.

In dem Gedanken, dass es möglich sein werde, die Salzsäure statt mittels Bleicarbonat mit Baryumcarbonat abzusättigen und als in Alkohol schwer lösliches Chlorbaryum aus den Hydrolyseproducten zu entfernen, haben wir einige Versuche mit den oben genannten Gummisarten unternommen, aber ohne Erfolg. Wir erhielten zwar bald krystallisirende Syrupe, die Krystalle hielten jedoch stets viel Unorganisches und waren nicht frei von Chlorbaryum zu bekommen.

Versuche durch Verdampfen von Lösungen von Arabinose und Chlorbaryum zu einheitlichen Verbindungen dieser Stoffe, welche sich dem Dextrose-Chlornatrium oder den von Smith und Tollens¹⁾ untersuchten Verbindungen der Fructose mit Haloidsalzen an die Seite stellen würden, schlugen fehl.

IV. Ueber die Hydrolyse organischer Stoffe mittels Calcium-Bisulfit.

Die energische Wirkung der sogenannten »Sulfitlauge« (welche wohl besser, weil sie nicht alkalisch, sondern sauer ist, »Sulfit-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1277 [1900].

Flüssigkeit« genannt wird), d. h. einer Lösung von Calciumcarbonat in wässriger schwefliger Säure, auf Coniferenholz, und die Reinlichkeit dieses Processes luden ein, diese Methode zur Hydrolyse unserer Gummiarten anzuwenden, wie Browne und Tollens¹⁾ sie zur Isolirung der Cellulose aus Mais- und Hollunder-Mark angewandt haben.

Beim Sulfit-Process werden nach den Untersuchungen von Lindsey und Tollens²⁾, sowie Streeb³⁾ die incrustirenden Stoffe oder das Lignin des Holzes als »Lignin-Sulfonsäuren« gelöst, und die Cellulose bleibt in fast reinem Zustande zurück⁴⁾.

Interessant war, zu untersuchen, ob sich die Pentosane des Holzes sowohl als der Gummiarten auf diese Weise gut hydrolysiren lassen, und ob sich eine gute derartige Darstellungsmethode der Pentosen ausarbeiten lässt.

Wir haben gefunden, dass die Hydrolyse mit der Sulfit-Flüssigkeit ganz ähnlich derjenigen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure vor sich geht, dass sich bei Beobachtung der richtigen Temperatur-Verhältnisse gut krystallisirende Syrupe erhalten lassen, aber auch, dass stets wie bei Salz- oder Schwefel-Säure viel als Gummisubstanzen durch Alkohol fällbare Nebenproducte sich in den Flüssigkeiten der Hydrolyse finden, sodass die Sulfit-Methode, welche durch die Nothwendigkeit der Anwendung des Autoclaven weniger bequem ist als die gewöhnliche Hydrolyse, wohl nur in einzelnen Fällen der Hydrolyse mit Salzsäure oder Schwefelsäure vorgezogen werden wird.

Die Operationen haben wir in dem dem agric.-chemischen Laboratorium gehörenden, ca. 5 L fassenden Müncke'schen Bronce-Digestor mit eingesetztem Bleitopfe ausgeführt. Um Berührung von leicht sich ansetzendem Material mit dem Boden des Apparates zu verhüten, setzen wir einen aus fein durchlöchtem Kupferblech bestehenden Korb ein; bei kleinen Mengen setzen wir in diesen Korb Bechergläser mit den Substanzen und giessen in den Bleitopf 1 L Wasser.

Die Sulfitflüssigkeit stellen wir uns durch Einleiten von aus Holzkohle und concentrirter Schwefelsäure in einem eisernen Apparat bereitetem Schwefeldioxyd in Flaschen, welche auf 3 L Wasser

¹⁾ Diese Berichte 35, 1464 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 267, 341; Diese Berichte 25, Ref. 322.

³⁾ Göttinger Dissertation, 1892.

⁴⁾ S. besonders auch Harpf's zahlreiche Untersuchungen über den Sulfit-Process.

90 g präcipitirtes Calciumcarbonat enthalten, her, indem wir von Zeit zu Zeit gut schütteln, bis Lösung erfolgt ist.

Da im Autoclav zwar eine Röhre zum Einbringen von etwas Glycerin und einem Thermometer, aber kein Thermoregulator vorhanden ist, hat Hr. Dr. Hauers gesucht, durch einen äusseren Thermoregulator die Innehaltung bestimmter Wärmegrade zu ermöglichen, indem er das Gas vor dem Einleiten in die Heizvorrichtung des Autoclaven einen in einem Becherglase mit Glycerin befindlichen Quecksilber-Thermoregulator passiren liess und zwischen diesem Regulator und dem Autoclaven durch eine T-Rohr-Abzweigung eine unter dem Becherglase befindliche Heizflamme speiste.

Nach dem Anzünden brennen die Heizflammen unter dem Autoclaven und dem Becherglase mit Glycerin beide hoch; wenn die Autoclaven-Temperatur die gewünschte ist, senkt man die Glasröhre des Regulators, bis sie das Quecksilber berührt, worauf beide Flammen nur durch die kleine Oeffnung des Regulators gespeist werden und niedrig brennen und ein Ansteigen der Temperatur nicht mehr stattfindet. Sinkt nun die Temperatur, so zieht sich das Quecksilber zusammen und die Flammen brennen wieder hoch.

Diese Einrichtung wirkt zwar weniger gut als ein innerer Regulator, hat aber doch erlaubt, die Temperatur des Autoclaven stundenlang auf 105—115°, 115—125°, 125—135°, 135—145° zu halten.

1. Hydrolyse des Kirschgummis.

Je 50 g des gemahlene Kirschgummis und 250 ccm Sulfitflüssigkeit wurden in Bechergläsern bis zur Umwandlung in eine schleimige Masse zerrührt und dann im Korbe des Autoclaven erhitzt.

Nachher wurde die dünn gewordene Flüssigkeit mit Calciumcarbonat neutralisirt, vom Calcium-Sulfit und -Sulfat abgesogen, zum Syrup eingedunstet und einige Male mit Alkohol versetzt; die hierbei gefällten Gummimassen wurden sorgfältig von jeder Operation für sich gesammelt.

Die decantirten alkoholischen Flüssigkeiten wurden zu Syrupen eingedunstet und krystallisirten meistens zu fast festen Massen aus, welche gewogen wurden. Wir bezeichnen dieselben als »rohe Zuckermasse«, da sie natürlich neben den Pentosen noch mancherlei anderes enthalten.

Um zu sehen, wie viel Araban oder Pentosan sich der Umwandlung in Pentose entzogen hatte, verdünnten wir die von jeder Operation erhaltenen Gummimassen auf 200 ccm, bestimmten in diesen den Gehalt an Trockensubstanz und an Pentosan und berechneten die gefundenen Gramme auf Procente der angewandten 50 g Kirschgummi.

So erhielt Hr. Dr. Hauers folgende Zahlen:

Temperatur des Autoclaven	Erhitzungs- dauer	Rohe Zuckermasse		Im Gummi	
				Trocken- substanz	Pentosan
1. 105—115 ^o	6 Stunden	18.5 g	37 pCt.	60.68 pCt.	15.45 pCt.
2. 115—125 ^o	7 »	20.5 »	41 »	58.58 »	6.46 »
3. 125—135 ^o	6 »	68.0 » ¹⁾	45.3 »	50.36 »	8.82 »
4. 135—145 ^o	7 »	24 »	48 »	26.91 »	4.30 »
5. 115—125 ^o	3 Stunden	—	—	67.76 pCt.	14.85 pCt.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sowohl mit der Temperatur als mit der Dauer des Erhitzens die Umwandlung der durch Alkohol fällbaren Pentosane in Pentosen zunimmt, denn der Pentosangehalt des durch Alkohol noch fällbaren Gummis ist von 15.45 pCt. des Kirschgummis bei 105—115^o auf 4.30 pCt. bei 135—145^o gesunken.

Die »rohen Zuckermassen« sind von 37 pCt. des Kirschgummis auf 48 pCt. gestiegen, aber ihre Reinheit war sehr verschieden, und die Masse von 135—145^o war recht unrein.

Durch Umkrystallisiren der zusammengemischten Zuckermassen erhielten wir fast reine Arabinose ($\alpha_D = + 102.9 - 103.2^\circ$) und aus den Muttersyrupen ein bei 173^o schmelzendes Benzylphenylhydrazon. Xylose war dagegen auf keine Weise zu entdecken.

2. Hydrolyse von Rübenschnitzeln.

Von vorher noch mit Wasser digerirten, dann abgepressten und wieder getrockneten Fabrik-Trockenschnitzeln, welche 23.25 pCt. Pentosan enthielten, wurden je 200 g mit 1400 ccm Sulfitflüssigkeit und (Vers. 4) 270 g mit 2400 ccm Sulfitflüssigkeit erhitzt, dann wurde vom Rückstande abgepresst, und die Flüssigkeit genau so verarbeitet, wie bei der Hydrolyse des Kirschgummis beschrieben worden ist.

In Procenten der Schnitzel wurden erhalten:

Temperatur d's Autoclaven	Erhitzungs- dauer	Rohe Zuckermasse	Im Gummi	
			Trocken- substanz	Pentosan
1. 105—115 ^o	7 Stunden	16 pCt.	30.8 pCt.	4.8 pCt.
2. 110—120 ^o	6 »	17.5 »	27.9 »	4.8 »
3. 115—125 ^o	7 »	18.7 »	28.9 »	3.3 »
4. 125—135 ^o	5 »	14.1 »	—	—

¹⁾ Es war die 3-fache Menge der Materialien (150 g Kirschgummi, 750 ccm Sulfitflüssigkeit) verwandt worden.

In den Rückständen der vier Operationen fand Dr. Hauers resp. 7.4, 8.5, 5.2, 5.3 pCt. der Rückstände an noch vorhandenem Pentosan.

Von 1 und 2 waren die Lösungen hell und krystallisirten die »rohen Zuckermassen« schnell; 3 und 4 lieferten dunkle Lösungen und langsam krystallisirende Zuckermassen.

Arabinose von $\alpha_{(D)} = 103.8^{\circ}$ und Arabinose-Benzylphenylhydrazon vom Schmp. 173° gewannen wir; dagegen war es uns unmöglich, Xylose nachzuweisen.

Eine neue Operation mit 600g Trockenschnitzeln und 4200ccm Sulfid-Flüssigkeit, welche bei $105-115^{\circ}$ ausgeführt wurde, gab mit Leichtigkeit reine Arabinose und ebenfalls keine Xylose.

3. Hydrolyse von Stroh.

Roggenstroh mit 26.43 pCt. Pentosan und Weizenstroh mit 24.43 pCt. Pentosan wurden ebenso verarbeitet wie die Rübenschnitzel.

In Procenten des Strohes wurden erhalten:

Material	Temperatur des Autoclaven	Erhitzungs- dauer	Rohe Zucker- masse	Im Gummi	
				Trocken- substanz	Pentosan
1. Roggenstroh	105—115 ^o	10 Stunden	6 pCt.	—	—
2. do.	115—125 ^o	10 »	8 »	21.30 pCt.	1.22 pCt.
3. Weizenstroh	125—135 ^o	10 »	7.5 »	32.73 »	1.74 »

Versuch 2 hat einen getrockneten Rückstand mit 10.62 pCt. desselben an Pentosan gegeben, der Rückstand von Versuch 3 hielt 8.72 pCt. Pentosan.

Ein neuer, bei $115-125^{\circ}$ ausgeführter Versuch mit 400 g Weizenstroh gab 36 g »rohe Zuckermasse«, welche wie alle übrigen gut auskrystallisirte, als sie mit Spuren Xylose geimpft war.

Durch Umkrystallisiren wurde reine Xylose mit $\alpha_{(D)} = +18.7^{\circ}$ erhalten, und aus den Muttersyrupen ein bei 173° schmelzendes Benzylphenylhydrazon.

Hieraus glauben wir schliessen zu können, dass im Stroh neben viel Xylan auch eine freilich nur kleine Menge Araban vorhanden ist.

4. Hydrolyse von Buchenholz.

Das in dünn gehobelten Spähnen angewandte Holz gab so viel Furfurol, wie 21.98 pCt. Pentosan im Allgemeinen oder 19.99 pCt. Xylan entspricht.

Bei 10-stündigem Erhitzen von je 300 g Buchenholzspähnen mit 3500 ccm Sulfitflüssigkeit wurden folgende auf Holz berechnete Resultate erhalten.

Temperatur des Autoclaven	Rohe Zuckermasse	Im Gummi	
		Trocken- substanz	Pentosan
1. 105—115 ⁰	—	28.81 pCt.	4.58 pCt.
2. 115—125 ⁰	4.9 pCt.	27.55 »	4.67 »
3. 125—135 ⁰	5.1 »	37.47 »	3.90 »
4. 135—145 ⁰	»	56.73 »	2.55 »

Die Rückstände vom Aufschliessen des Holzes enthielten resp. 15.09, 13.44, 12.36, 7.55 pCt. Pentosan.

Von den »rohen Zuckermassen« krystallisirten nur diejenigen der bei 115—125⁰ und 125—135⁰ geleiteten Operationen.

Man sieht, dass bei höherer Temperatur das Holz viel stärker als bei niedriger Temperatur angegriffen wird; so hat die Gummifällung der Operation 4 (135—145⁰) 56.73 pCt. des angewandten Holzes als Trockensubstanz enthalten, diejenige der Operation 1 (105—115⁰) dagegen nur 28.81 pCt. Die Pentosangehalte der Rückstände von der Aufschliessung sind um so geringer, je höher die Temperatur gewesen ist, so hielt der bei 105—115⁰ erhaltene Rückstand 15.09 pCt. und der bei 135—145⁰ erhaltene nur 7.55 pCt. Pentosan.

Bei 105—115⁰ ist offenbar die Aufschliessung der Pentosane (Xylan) des Holzes nicht genügend gewesen, und bei 135—145⁰ haben sich so viele lösliche Stoffe und Zersetzungsproducte gebildet, dass die »rohen Zuckermassen« keine Krystalle von Xylose haben abcheiden können.

Aus den »Zuckermassen« von 2 und 3 haben wir reine Xylose von $\alpha_{(D)} = +17.9^{\circ}$ erhalten. Aus den Syrupen 1 und 4 fiel mit Benzyl-Phenylhydrazin (und Alkohol) kein Arabinose-Hydrazon aus, wohl aber wurde aus dem mit Wasser gefällten öligen Hydrazon noch etwas Xylose gewonnen.

5. Hydrolyse von Kiefernholz.

Auch mit diesem Holz, welches zu den so viel im grössten Maasse zur Herstellung der »Sulfit-Cellulose« benutzten Coniferen-Hölzern gehört, haben wir ähnliche Versuche wie mit dem Buchenholz ausgeführt. Die Spähne hielten 8.88 pCt. Pentosan im Allgemeinen.

Je 300 g fein gehobelte Kiefernholz-Spähne und 3000 ccm Sulfitflüssigkeit wurden 10 Stunden lang erhitzt.

Auf das angewandte Holz berechnet, ergab sich Folgendes:

Temperatur des Autoclaven	Im Gummi	
	Trocken- substanz	Pentosan
1. 105—115 ⁰	19.31 pCt.	2.40 pCt.
2. 115—125 ⁰	34.28 »	2.09 »
3. 125—135 ⁰	43.64 »	1.43 »
4. 135—145 ⁰	60.45 »	1.45 »

Die Flüssigkeiten und auch die mit Alkohol gereinigten Syrupe waren von 1—4 fortschreitend von zunehmend dunklerer Farbe; so war die Flüssigkeit von 1 fast farblos, diejenige von 4 braun. Keiner der Syrupe krystallisirte¹⁾.

Beim Behandeln der gemengten Syrupe mit Benzyl-Phenylhydrazin erhielt Hr. Dr. Hauers helle, runde Krystallmassen, welche nach dem Durchkneten mit Aether und Petroleumäther und dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 173⁰ zeigten, und aus denen durch Zerlegung mit Formaldehyd eine kleine Menge Syrup resultirte, welcher nach der Impfung mit Arabinose schnell krystallisirte.

Hiernach ist durch die Sulfit-Hydrolyse aus Kiefernholz eine recht kleine Menge Arabinose isolirt worden. Xylose liess sich nicht nachweisen.

6. Prüfung einiger Rückstände von der Sulfitbehandlung.

Zu den vielen Reactionen auf verholzte Pflanzenfasern, welche als Lignin-Reactionen zusammengefasst werden, ist von Mäule²⁾ eine neue hinzugefügt worden, welche darauf beruht, dass dünne Schnitte der Substanzen in 1-proc. Lösungen von Kaliumpermanganat, dann nach dem Auswaschen in Salzsäure und schliesslich nach neuem Auswaschen in Ammoniak gelegt werden; die Gegenwart von Lignin veranlasst dann Rothfärbung.

Wir haben dieser Reaction die Materialien Stroh, sowie Buchen- und Kiefern-Holz unterworfen und gefunden, dass die bei Buchenholz sehr starke, bei Kiefernholz und bei Stroh mässig starke Röthung bei den Rückständen der Sulfitbehandlung je nach

¹⁾ In diesen Syrupen ist natürlich, ausser den Pentosen, auch alles andere, in Alkohol Lösliche, was sich aus dem Holze beim Sulfit-Process auflöst.

²⁾ Diese Berichte 35, 1466 [1902]. Göttinger Dissertation von Dr. C. A. Browne jr.

dem Grade der Erhitzung sehr viel schwächer und zuletzt zuweilen garnicht mehr auftritt; käufliche Sulfite-Cellulose giebt sie ebenfalls nicht.

7. Ueber eine aus Rübenschnitzeln erhaltene Säure.

Von Scheibler¹⁾ wurde angegeben, dass bei der Hydrolyse der Metapectinsäure aus Rüben neben Arabinose eine Säure auftritt, und O'Sullivan²⁾ beschreibt die Geddasäure aus Gedda-Gummi.

Hr. Dr. Hauers hat beim Stehenlassen der Gummimassen aus 600 g mit Sulfite aufgeschlossenen Rübenschnitzeln einmal kleine, kugelige Krystalle sich abscheiden sehen, welche nach dem Umkrystallisiren die Zusammensetzung $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$, also diejenige des Calciumsalzes einer Säure $C_5H_{10}O_6$, d. h. der Arabonsäure, Xylonsäure etc. besaßen. Die mit Oxalsäure abgeschiedene Säure krystallisirte nach dem Eindampfen und schmolz bei 118° .

Das Calciumsalz drehte schwach rechts ($[\alpha]_D = +3.1^\circ$), die Säure dagegen links, nach längerer Zeit war $[\alpha]_D = -36.1^\circ$.

Die Säure zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Arabonsäure, doch ist die Linksdrehung der Letzteren, oder vielmehr des Arabonsäurelactons, $C_5H_8O_5$, nach E. Fischer³⁾ stärker ($[\alpha]_D = -73.9^\circ$).

Die von der Polarisations-Bestimmung wiedergewonnene Lösung wurde abgedampft und analysirt; es ergab sich hierbei die Formel $C_{10}H_{18}O_{11}$, also diejenige gleicher Theile der Säure $C_5H_{10}O_6$ und des Lactons $C_5H_8O_5$.

Zu weiteren Untersuchungen fehlte es uns an Material.

8. Allgemeines.

Es folgt aus den beschriebenen Resultaten, dass die Sulfiteflüssigkeit im Allgemeinen auf die Pentosane ähnlich wie verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirkt, und dass Temperaturen von $115-135^\circ$ meistens die geeignetsten sind, indem bei niedrigerer Temperatur die Einwirkung zu gering ist, und bei höherer Temperatur zu viel durch Alkohol nicht zu beseitigende Neben- oder Zersetzungs-Producte entstehen, sodass die Pentosen nicht krystallisiren können, auch mögen die Pentosen bei hohen Temperaturen theilweise zerstört werden. Die günstigsten Temperaturen mögen für verschiedene Stoffe verschieden sein.

Zu der Hydrolyse mit Sulfiteflüssigkeit zum Zweck der Darstellung der Pentosen eignen sich besonders die leicht zu

¹⁾ Diese Berichte 6, 612 [1873].

²⁾ Journ. chem. soc. 59, 1029.

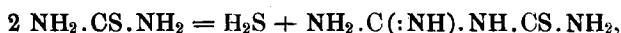
³⁾ Diese Berichte 24, 4219 [1891].

hydrolysirenden Gummiarten, allenfalls auch das Stroh, dagegen waren die Ausbeuten an »roher Zuckermasse« aus Holz unbefriedigend. Jedenfalls ist, wenn es sich um Gewinnung von Xylose aus Buchenholz handelt, die Extraction von Holzgummi (Xylan) mit Natronlauge und Umwandlung des Xylans in Xylose mit Salzsäure nach Counciler vortheilhafter als die directe Hydrolyse des Holzes.

563. H. Klut¹⁾: Ueber das *o*-Dianisylthiodicyandiamin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 1. October 1903).

Analog der von Rathke²⁾ beobachteten Bildung des Thiodicyandamins aus Thioharnstoff:



lässt sich aus *o*-Anisylthioharnstoff das *o*-Dianisylthiodicyandiamin gewinnen:



Zur Schwefelwasserstoffabspaltung benutzte Rathke Phosphorpentachlorid oder besser Thiophosgen; ich habe gefunden, dass sich bei der Darstellung der Anisylbase neben Thiophosgen auch Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , zur Schwefelwasserstoffabspaltung mit Erfolg benutzen lässt.

Das *o*-Dianisylthiodicyandiamin ist eine einsäurige, zur Verharzung neigende Base, welche eine wohlcharakterisirte Monoacetyl-Verbindung, eine Pikrinsäureverbindung, sowie eine Nitrosoverbindung bildet; der Entstehung der Letzteren geht die Bildung eines farblosen, krystallisirten Nitrits voraus, welches bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei Wasserbadhitze sofort in die gelbe Nitrosoverbindung übergeht. Auch verbindet sich das *o*-Dianisylthiodicyandiamin mit einem Molekül Phenylecyanat, sowie mit einem Molekül Phenylsenföl.

Der nach A. W. v. Hofmann³⁾ ans *o*-Anisidinchlorhydrat und Sulfocyanammonium dargestellte *o*-Anisylthioharnstoff (Schmp. 152°) bildet ein noch unbekanntes, bei 158° schmelzendes, salzsaures Salz. Es fällt aus einer mit trockenem Salzsäuregas gesättigten Chloroform-

¹⁾ Klut, Inaug.-Dissert., Basel 1902.

²⁾ Rathke, diese Berichte 11, 962 [1878].

³⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 20, 1796 [1887].