

Viscositäts-Bestimmungen.

Durchlaufzeiten gleicher, abgemessener Volumina 1-proz. Lösungen in Acetylen-tetrachlorid, dividiert durch den entsprechenden Wert für reines Acetylen-tetrachlorid t_a , durch ein und denselben Capillarquerschnitt.

T	t_a	t_1	t_1/t_a	t_2	t_2/t_a
30°	19''	47.6''	2.50''	45.5''	2.39''

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Hilfe unseren ehrerbietigsten Dank aus. Auch danken wir der Justus-Liebig-Gesellschaft, die dem einen von uns (Kasten) ein Stipendium bewilligte.

315. Hans Pringsheim, Klara Weinreb und Erich Kasten: Über die Gerüstsubstanz der Blätter des Weißkohls.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. August 1928.)

Bekanntlich hat Rubener¹⁾ festgestellt, daß die in den Spargelspitzen vorhandene Cellulose vom menschlichen Darmtraktus relativ gut verdaut wird. Nachdem wir kürzlich erwiesen haben, daß dispergierte Cellulose von der schwachen, im Auszug des Gerstenmalzes vorhandenen, die native Cellulose nicht angreifenden Cellulase fermentativ gespalten wird²⁾, nahmen wir an, daß die für Ernährungszwecke verwandten Gemüse die Cellulose in einem geringeren Ballungszustand als z. B. Baumwolle, Holz, Stroh usw. enthalten. In der Absicht, eine solche Cellulose in größerem Maßstabe zu gewinnen, untersuchten wir den Weißkohl. Wir kamen jedoch zu einem ganz unerwarteten Ergebnis, das wir mit Rücksicht auf die Abwesenheit des ersten von uns während des kommenden Winters unter Zusage späterer Ergänzungen mitteilen.

Unser Arbeitsgang zur Befreiung des Kohls von den Inkrusten und Hemi-cellulosen entsprach dem für andere Gerüststoffe üblichen. Um für unsere Versuche genügend gleichartiges Material zur Verfügung zu haben, wurde $\frac{1}{2}$ Zentner Kohl in 4 großen, 25 l fassenden Steingut-Gefäßen in 6–8-proz. Natronlauge eingeweicht, wobei die Blätter von den Strünken getrennt worden sind. Die Strünke betragen 5% des Materials und wurden noch nicht untersucht. Bei Zimmer-Temperatur verwandelte sich der Kohl nach ein paar Tagen in eine weiße, gequollene Masse, die wir dann je nach Bedarf aus der Lauge entnehmen und von ihr durch langes Waschen mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von Essigsäure, befreien. In diesem Zustand war die Substanz, wie zu erwarten, noch nicht frei von Inkrusten. Sie wurde deshalb nach der Methode von Erich Schmidt 2-mal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt, wonach der Lagerversuch anzeigte, daß schon 1-malige Behandlung mit Chlordioxyd hierzu genügt hätte. Dann suchten wir den Rest der evtl. noch vorhandenen Pentosane, die uns die Furfurol-Destillation anzudeuten schien, mit 5-proz. Natron-

¹⁾ Berl. Klin. Wochschr. 1916, Nr. 24.

²⁾ H. Pringsheim, H. Baur, Ztschr. physiol. Chem. 173, 188 [1928].

lauge zu entfernen³⁾. Doch ließ sich hierdurch ebensowenig wie beim Behandeln mit 18-proz. Natronlauge, wie sie zur Gewinnung reiner α -Cellulose verwandt wird, das Ausbleiben eines deutlichen Phloroglucin-Furfurol-Niederschlags im Salzsäure-Destillat erreichen.

Die übrigbleibende Gerüstsubstanz enthielt Cellulose sicher nur zum kleinen Teil und stellte ein Polysaccharid oder Polysaccharid-Gemisch von bemerkenswerter Resistenz gegen hydrolytische Agenzien dar; es wurde von überkonzentrierter 41-proz. Salzsäure nicht wie Cellulose gelöst, sondern erst nach mehreren Tagen unter Zersetzung in eine braune, z. T. verkohlte Masse verwandelt; ähnlich verhielt sich das Material in 70-proz. Schwefelsäure. Erst in 80-proz. Schwefelsäure trat in 24 Stdn. Lösung zu einer dunklen braunen Flüssigkeit ein. In Schweizerischem Reagens ließ sich nur geringe Löslichkeit der festen getrockneten Masse erzielen. Bei Zusatz von Natronlauge war die Löslichkeit größer. Aus der filtrierten Lösung konnten mit Essigsäure Flocken gefällt werden, die wir noch nicht auf ihre Cellulose-Natur untersucht haben. Wir werden prüfen, ob die Löslichkeit des gequollenen Materials vor der Trocknung in der Kupfer-ammin-Lösung größer ist.

Einen Schritt zur Aufklärung machten wir durch Verwandlung der Substanz in ihr Acetat, wozu weit größere Mengen Essigsäure-anhydrid und Eisessig als nach den Ostschen Vorschriften zur Acetylierung der Cellulose verwandt werden, nötig sind. Wenn man das restliche Wasser in der gequollenen Masse nach dem Auswaschen der Natronlauge durch Eisessig verdrängt — nicht aber bei Anwendung der getrockneten, entquollenen Masse —, so gelingt die Umwandlung in ein Triacetat. Das Acetat zeigte den einem Triacetyl-hexosan entsprechenden Acetylgehalt von 44.8%. Da einem Diacetyl-pentosan nur 39.8% Acetyl zukommen, kann eine Pentose als Grundstoff des Polysaccharides nicht in Frage kommen. Das Acetat zeigte in Chloroform in scharfer Unterscheidung vom Cellulose-acetat, das -23° dreht, eine Drehung von nicht ganz $+1^\circ$. Nach dem Verseifen lieferte es das Polysaccharid zurück, das beim Kochen mit 2-proz. Salzsäure immer noch nicht hydrolysiert wurde, nunmehr aber nur noch 4% Pentosan, berechnet aus dem Phloroglucin-Furfurol-Niederschlag, enthielt.

Natürlich besteht keine Sicherheit, daß das Polysaccharid oder sein Acetat einheitliche Körper sind, aber wir halten sie der Hauptsache nach für frei von Pentosen. Den positiven Ausfall der Furfurol-Destillation erklären wir uns dadurch, daß der beim Kochen mit 12-proz. Salzsäure zum Teil verkohlende Körper reichliche Mengen Oxymethyl-furfurol liefert, das sich unter dem Einfluß der Salzsäure teilweise zu Furfurol zersetzt. Dafür spricht, daß wir mit Phloroglucin eine wesentlich höhere Ausbeute an Furfurol als auch der Barbitursäure-Fällung erzielten. Im Phloroglucid war also Oxymethyl-furfurol vorhanden, welches durch Barbitursäure nicht gefällt wird⁴⁾.

Nach der Methode, die wir eben für den Abbau der Cellulose beschrieben haben⁵⁾, ließen wir unser Acetat, zu 4% in Chloroform gelöst, in Gegenwart von 0.2% entwässerter Benzol-sulfonsäure 3 Tage lang am Rück-

³⁾ vergl. E. Hägglund, Holzchemie, Akad. Verlags-Ges. m. b. H., Leipzig 1928.

⁴⁾ W. Gierisch, Cellulose-Chemie **6**, 140 [1926].

⁵⁾ H. Pringsheim, E. Kasten und E. Schapiro, B. **61**, 2019 [1928].

flußkühler sieden, wobei eine weiße Masse ausflockte, die 25.5% Acetyl enthielt und wasser-löslich war. Wir hydrolysierten sie in 2-proz. Salzsäure und stellten fest, daß die Reduktionskraft nach 7-stdg. Kochen ihr Maximum erreicht hatte. Jedoch ergaben sich nach dem Entfernen der Salzsäure mit Silbercarbonat in der eingedampften Lösung keine Werte für Reduktionskraft und Drehung, deren Verhältnis in guter Übereinstimmung mit einer der in der Natur verbreiteten Hexosen steht. Aus dieser Lösung stellten wir ein Osazon her, das sich in seinen Löslichkeits-Verhältnissen vom Glucosazon unterschied und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol im Zersetzungspunkt Übereinstimmung mit dem Galaktosazon zeigte.

Von anderer Seite sind aus Geweben anderer Organe derselben Pflanzenart, nämlich den verbildeten Blütenständen des Blumenkohls⁶⁾ und dem Marke der Stengel von Kohlpflanzen⁷⁾, Polysaccharide isoliert worden, die auf Grund ihrer Löslichkeit in Schweizers Reagens, im zweiten Falle allerdings nach besonders energischer Vorbehandlung, als Cellulose angesprochen wurden. Wenn der Gegensatz dieser Ergebnisse darauf beruhen sollte, daß verschiedene Teile derselben Pflanze verschiedene Polysaccharide im Zellbaugerüste aufweisen, so würde darin ein fruchtbares botanisches Problem vorhanden sein.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung der Gerüstsubstanz des Kohls.

25 kg Kohl wurden geschnitten und die Blätter in 4 Töpfe mit 6–8-proz. Natronlauge gelegt. Nach 14 Tagen wuschen wir die Blätter zuerst gründlich mit Wasser und zuletzt mit 2-proz. Essigsäure aus. Die feuchte weiße Substanz, die nach dem Pressen auf der Handpresse noch 85% Wasser enthielt, wurde unter Berücksichtigung ihres Wasser-Gehaltes in 0.2-n. Chlordioxyd-Lösung gelegt. In der Chlordioxyd-Lösung blieb sie unter gelegentlichem Umschütteln 5 Tage. Dann wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, 8 Tage lang in 6-proz. Natronlauge gelegt und die Natronlauge wieder mit Wasser, zuletzt mit Essigsäure ausgewaschen. Man kann den Arbeitsgang dadurch abkürzen, daß nach dem Behandeln mit Chlordioxyd direkt mit 6-proz. Natronlauge ausgezogen wird. Die luft-trockene Substanz ist sehr hart und nur in der Stahlmühle pulverisierbar. Deshalb wurde die Substanz in 5-proz. Essigsäure aufgehoben, wenn sie in das Acetat umgewandelt werden sollte.

Gewinnung des Acetats.

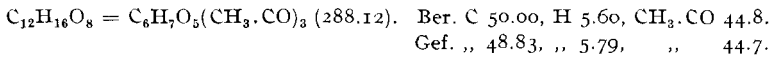
Die stark gequollene, nasse Masse wurde auf der Handpresse abgepreßt und zum Acetylieren z. B. 60 g abgepreßte Substanz (8.7 g Trockensubstanz) angewandt. Das Wasser wurde durch 2-maliges, je 24 Stdn. dauerndes Einlegen in 200 ccm Eisessig verdrängt. Dann verrührten wir eine Mischung von 1.4 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Eisessig mit der Substanz und gossen hierauf unter Kühlung 200 ccm Essigsäure-anhydrid darauf. Als bald begann die Masse stark zu quellen. Nach 70 Stdn. hatte sich bei Zimmer-Temperatur eine dicke Gallerte gebildet, die wir in 3 l eiskaltes Wasser gossen.

⁶⁾ Tollens und Dmochowski, Journ. Landwirtsch. 1910, 27.

⁷⁾ Gilson, La Cellule 9, 397 [1893].

Das Acetat fiel in Flocken, aber nicht quantitativ, aus. Ein beträchtlicher Teil blieb als Emulsion in der Essigsäure. Die Ausbeute an Acetat war 8.5 g, d. h. 60% d. Th. Das Acetat ist zu etwa 90% in Chloroform löslich. Zur Reinigung wurde 1 g in 25 ccm Chloroform gelöst, von ungelösten Teilchen abgesaugt, auf 10 ccm eingengt und mit 50 ccm Äther gefällt.

4.635 mg Sbst.: 8.295 mg CO₂, 2.40 mg H₂O. — 0.131 g Sbst. verbrauchten 13.6 ccm 0.1-n. NaOH.



Gef. „, 48.83, „, 5.79, „, 44.7.

0.1716 g Sbst. in 9.7 ccm Chloroform + 0.3 ccm Methylal, $\alpha = 0^\circ$,

0.2556 g Sbst. in 9.7 ccm Chloroform + 0.3 ccm Methylal, $\alpha = 0.02^\circ$.

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ bis $+0.8^\circ$.

Furfurol-Destillation: Es wurden nach Tollens mit 12-proz. Salzsäure destilliert: 1. gereinigte und getrocknete Substanz, deren Destillat in zwei Hälften geteilt und a) mit Barbitursäure, b) mit Phloroglucin gefällt wurde; 2. verseiftes Acetat.

1. 1.600 g Sbst.: a) 0.1336 g Furfurol-barbitursäure, entspr. 0.0650 g = 8.12% Furfurol, b) 0.1563 g Furfurol-phloroglucid, entspr. 0.0900 g = 11.25% Furfurol.

2. 0.7270 g Sbst.: 0.0491 g Furfurol-phloroglucid, entspr. 0.0286 g = 3.93% Furfurol.

Abbau zum wasser-löslichen Körper: 4 g Acetat wurden mit 100 ccm Chloroform 5 Stdn. lang geschüttelt. Zur durch ungelöste Partikel ein wenig getrübbten Lösung fügten wir 0.2 g entwässerte Benzol-sulfonsäure und hielten die Lösung im Schliffkolben auf einem elektrisch geheizten Sandbad am Rückflußkühler 72 Stdn. im Sieden. Nach 24 Stdn. begann die Substanz, sich aus der Lösung in gallertigen Perlen abzuschneiden, nach 3 Tagen war die Abscheidung beendet. Die Ausbeute betrug 3 g. Die Substanz war zum größten Teil wasserlöslich.

0.1606 g Sbst. verbrauchten 9.5 ccm 0.1-n. NaOH, entspr. 25.5% Acetyl.

2.7 g wurden mit 193 ccm Wasser und 15.4 ccm einer 24-proz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade 7 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach der Bestimmung der Reduktionskraft nach Bertrand enthielt die Lösung nunmehr 1.8 g Zucker, berechnet auf Glucose. Die Lösung war hellgelb; sie wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat geschüttelt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und im Vakuum auf 60 ccm eingengt.

40 ccm der Lösung wurden, mit 2.2 g Phenylhydrazin und 2.2 g 50-proz. Essigsäure versetzt, im Wasserbade erhitzt, wobei die Abscheidung gelber Osazon-Flocken nach 20 Min. begann. Nach Verdünnung der Lösung auf 300 ccm und weiterem 1-stdg. Erhitzen schied sich ein hellgelbes Osazon in Nadelchen aus, die warzenförmig gruppiert waren. Es war leicht löslich in Aceton, 30–85-proz. Alkohol, Äther-Alkohol, Benzol, Pyridin. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol lag der Zers.-Pkt. bei 192–196°.

2.611 mg Sbst.: 0.331 ccm N (20°, 761 mm).

Hexosazon. Ber. N 15.6. Gef. N 14.8.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unsern verbindlichsten Dank aus.