

128. Hans Pringsheim und Charles R. Fordyce: Über die Gerüstsubstanz der Kohlarten (II. Mittel.).

[Aus d. Baker Laboratorium d. Cornell Universität.]

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Kürzlich wurde gezeigt¹⁾, daß die Cellulose in den Blättern des Weißkohles durch eine Gerüstsubstanz anderer Eigenschaften vertreten wird. Wir isolierten dieselbe Substanz nun aus dem Rotkohl und dem Blumenkohl: in den Blättern des Rotkohls war sie zu erwarten, da Weiß- und Rotkohl ja nur Varietäten derselben Pflanzenart sind. Aber auch die Strünke der Rotkohl-Köpfe, deren Untersuchung beim Weißkohl noch aussteht, enthielten dasselbe Polyhexosan.

Tollens²⁾ gewann aus den verbildeten Blütenständen des Blumenkohls ein Polysaccharid, das er auf Grund der Chlorzink-Jod-Reaktion, wie der Löslichkeit in Schweizers Reagens für Cellulose ansprach. Diese beiden Eigenschaften sind aber zur Charakterisierung der Cellulose nicht ausreichend, auch unser Polysaccharid zeigt die dunkelblaue Chlorzink-Jod-Färbung, und für das Mannan B wurde kürzlich dasselbe beobachtet³⁾.

In unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ gaben wir für unser Polysaccharid in getrocknetem Zustande nur geringe Löslichkeit in Schweizer-Lösung an; sie wurde durch Zusatz von Natronlauge erhöht. Wir stellten die Prüfung der Löslichkeit des gequollenen Materials vor der Trocknung in Aussicht. In der Tat ist der Einfluß der Entquellung bei unserem Polysaccharid ganz besonders groß: es sintert gewissermaßen zu einer zähen, fast unzerreiblichen Masse zusammen, wie wir das in dem Maße noch bei keinem andern Polysaccharid angetroffen haben. Damit im Zusammenhang dürfte eine Capillarverminderung gehen, die dem Eindringen von Reagenzien wie Acetylierungsgemischen, Schweizerischer Lösung und konzentrierten Säuren großen Widerstand entgegensetzt. Das gequollene Polysaccharid hingegen, wie es nach der Befreiung von den Inkrusten anfällt, zeigt ganz gute Löslichkeit in Kupfer-ammin-Lösung. Durch Zusatz von Natronlauge wurde sie so gesteigert, daß zweimalige Behandlung zur Lösung genügte.

Schließlich haben wir unser Polysaccharid auch in den Blättern aufgefunden, die den eßbaren Teil des Blumenkohls umhüllen. In den fünf bisher geprüften Fällen, Blätter des Weißkohls, Blätter des Rotkohls, Strünke des Rotkohls, verbildete Stände des Blumenkohls und Blätter des Blumenkohls gewannen wir das Polysaccharid in guter Ausbeute; wir stellten wieder das Triacetat dar und fanden seine Drehung in Chloroform übereinstimmend um 0° , d. h. 23° abweichend vom Cellulose-acetat.

Ferner behandelten wir die Substanz fraktioniert mit mit Natronlauge versetzter Kupfer-ammin-Lösung; zuerst brachten wir $\frac{2}{3}$ und dann den Rest in Lösung. Die mit Essigsäure ausgefällten Präparate gaben wieder Acetate vom Null-Drehwert. Bei der Drehungs-Bestimmung in Kupfer-ammin-Lösung bei einer Kupfer-Konzentration von 7,2 MMol war die Drehung wesentlich niedriger als die der Cellulose. Diese Daten bedeuten eine Abgrenzung gegenüber der Cellulose. Andererseits teilt uns Hr. J. R. Katz, der die Röntgen-

¹⁾ H. Pringsheim, Klara Weinreb und E. Kasten, B. 61, 2025 [1928].

²⁾ Tollens und Dmochowski, Journ. Landwirtsch. 1927, 27.

³⁾ M. Lüdtkke, A. 456, 201, u. zw. 204 [1927].

Untersuchung der Präparate begonnen hat, mit, daß das Diagramm der Gerüstsubstanz aus den Kohlrarten fast mit dem der Cellulose übereinstimmt, mit ein paar Abweichungen von unsicherer Bedeutung. Wir vertragen daher alle Schlußfolgerungen, bis wir genauere Ergebnisse in Händen haben.

Trotzdem die gequollene Substanz auch in überkonzentrierter Salzsäure besser löslich ist, gelang uns die Abklärung des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckers noch nicht, da wieder starke Zersetzung eintrat. Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte keine Schleimsäure, da die Lösung des Polysaccharides nur bei so energischer Einwirkung stattfand, daß auch Galaktose zu Oxalsäure oxydiert wurde.

Die Abtrennung der Inkrusten und Hemi-cellulosen geschah wieder in größerem Maßstabe durch auf einander folgende Behandlung mit 6-proz. Natronlauge, mit Chlordioxyd und Nachbehandeln mit 6-proz. Natronlauge.

Zur Acetylierung verwandten wir die gequollene Substanz, aus der wir das Wasser durch Eisessig verdrängt hatten; auch sonst waren die Bedingungen die gleichen wie früher. Nur die Substanz aus den Blättern des Blumenkohls reagierte mit dem Gemisch von Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Schwefelsäure von selbst, in den anderen Fällen mußte die Reaktion durch Erwärmung auf 60° unterstützt werden. Es wurden gewonnen:

	angewandt	erhalten	Ausbeute
Rotkohl, Blätter	118 g mit 6.5 g Trockensbst.	5.8 g Acetat	52.5 % d. Th.
„ , Strünke	200 g „ 6.7 g „	5.9 g „	51.8 % „ „
Blumenkohl, verbildete Stände	152 g „ 7.6 g „	6.0 g „	46.5 % „ „
„ , Blätter	200 g „ 10.0 g „	9.5 g „	55.9 % „ „

Zur Drehungs-Bestimmung wurde 0.1 g Acetat in Chloroform gelöst und im 1-dm-Rohr polarisiert:

Acetat der Gerüstsubstanz		% C	% H	α	α_D^{20}
aus	ber.	50.0	5.6		
Rotkohl, Blätter	gef.	49.3	5.8	-0.02°	-2°
„ , Strünke	„	49.3	6.0	-0.01°	-1°
Blumenkohl, verbildete Stände . .	„	48.2	5.7	-0.02°	-2°
„ , Blätter	„	48.8	5.7	+0.02°	+2°

Die verwandte Schweizersche Lösung enthielt je Liter 25-proz. Ammoniak 15 g Kupferhydroxyd. Die Verstärkung der Lösungswirkung geschah durch Zugabe von 100 ccm 8-proz. Natronlauge.

Acetat der aus der Kupfer-ammin-Lösung ausgefällten Substanz:	α	α_D^{20}
Rotkohl, Blätter	0°	0°
Blumenkohl, verbildete Stände	-0.04°	-4°
Rotkohl, Blätter, gelöst unter Zusatz von Natronlauge		
Erster Teil $\frac{2}{3}$ der Substanz	+0.01°	1°
Zweiter „ $\frac{1}{3}$ „ „	0°	0°