

Nachschrift bei der Korrektur (14. Juli 1935): In seiner soeben erschienenen Arbeit „Zur Kenntnis der Ascorbinsäure (Vitamin C) und der Oxy-tetronsäure“¹⁰⁾ macht Micheel leider keine Angaben darüber, ob bei der Einwirkung von Diazo-methan auf die Oxy-tetronsäure bzw. deren 2-Methyläther¹¹⁾ neben dem 2,3-Dimethyläther noch ein isomerer, unserem obigen Produkt IV entsprechender Dimethyläther entsteht. Es wäre für das Tautomerie-Problem der En-diol-Systeme von großem Interesse gewesen, wenn Hr. Micheel diese Möglichkeit, auf die er kurz nach Erscheinen seiner Mitteilung über die Oxy-tetronsäure¹²⁾ brieflich aufmerksam gemacht wurde, in den Kreis seiner Betrachtungen einbezogen hätte (vergl. die beiden isomeren Dimethyläther der Ascorbinsäure bei Haworth und Fußnote 4 zu S. 1573).
Eistert.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., im Juni 1935.

314. R. S. Hilpert und O. Peters: Die direkte Umwandlung der Gerüstsubstanz des Strohes in ein acetyliertes Kohlehydrat.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Juli 1935.)

Die bis auf geringe Reste durchgeführte Auflösung des Strohes mit kalten Säuren hat bewiesen, daß Lignin im bisherigen Sinn im Stroh nicht vorhanden ist¹⁾. Damit fällt die dualistische Auffassung, nach der die Gerüstsubstanz der Pflanzen aus Kohlehydraten der Entwässerungsstufe $C_6H_{10}O_5$ und dem kohlenstoff-reichen Lignin zusammengesetzt sei. Für die Elementar-zusammensetzung des Strohes, dessen Kohlenstoffgehalt mit 48—49% weit über dem der Cellulose mit 44.5% C liegt, muß also eine neue Erklärung gegeben werden. Einen Hinweis, in welcher Richtung sie gefunden werden kann, gibt das Cellulose-anhydrid $2C_6H_{10}O_5-H_2O$, das im Hydrolysat des Strohes festgestellt worden ist. Wenn es sich hier und auch im Stroh um solche Anhydride handelte, so müßten sie durch Überführung in Derivate weiter charakterisiert werden können.

Wir versuchten das durch Acetylierung, und es zeigte sich auch, daß feingepulvertes Stroh mit dem üblichen Acetylierungs-Gemisch unter Verwendung von Schwefelsäure in ein Acetylderivat überging. Es gelang uns aber bisher noch nicht, Stroh vollständig umzusetzen. Augenscheinlich ist primär eine Quellung notwendig, die nicht in allen Teilen rasch genug einsetzt. Wir gingen daher von einem Stroh aus, das durch Alkali bei niedriger Temperatur vorbehandelt war. Hierbei gehen je nach der Temperatur und dem Mengen-Verhältnis 20—30% der Strohs substanz in Lösung. Gleichzeitig wird Wasser aufgenommen, und man erhält eine Substanz, welche die Zusammensetzung eines partiell methylierten Cellulose-anhydrids $2C_6H_{10}O_5-H_2O$ besitzt. Diese Stufe wird mit geringen Abweichungen immer wieder erhalten, wenn man Stroh mit Alkali bei nicht zu hoher Temperatur behandelt. Sie

¹⁰⁾ F. Micheel u. W. Schulte, A. **519**, 70 [1935].

¹¹⁾ Die Bezifferung der Oxy-tetronsäure und der Ascorbinsäure weicht, bei der üblichen Auffassung dieser Körper als Lactone, von der sonst bei heterocyclischen Systemen üblichen Zählweise (Hetero-Atom = 1), wie wir sie bei unseren Diolen anwandten, ab.

¹²⁾ F. Micheel u. F. Jung, B. **67**, 1660 [1934].

¹⁾ Hilpert u. Littmann, B. **68**, 16 [1935].

ist also leichter darzustellen als das Anhydrid aus dem sauren Hydrolysat. Gleichzeitig finden gewisse Verschiebungen statt; der nach der üblichen Bestimmung nach Tollens berechnete Pentosan-Gehalt steigt etwa von 24% im ursprünglichen Stroh auf 29%, woraus man eigentlich den Schluß ziehen müßte, daß wesentlich nur Hexosen in Lösung gegangen sind. Dagegen sind die Träger des Methoxyls zum Teil gelöst, was aus dem Fallen von 4% auf 3.1% OCH_3 hervorgeht. Äußerlich unterscheidet sich das mit Alkali behandelte vom ursprünglichen Material nicht.

Die Acetylierung ließ sich mit 8% Schwefelsäure in dem üblichen Eisessig-Anhydrid-Gemisch leicht bei 15–20° durchführen. Als Produkt wurde mit 83% Ausbeute ein Acetat erhalten, das nach dem Ausfällen in Wasser durchaus die Eigenschaften eines normalen Cellulose-Acetats besaß. Das Auftreten eines Triacetats war nicht zu erwarten, da in einem Cellulose-anhydrid nicht die genügende Anzahl freier Hydroxylgruppen zur Einführung von 3 Essigsäure-Resten vorhanden sein konnte, zumal auch ein kleiner Teil der Hydroxyle durch Methoxyl ersetzt war. Das Ergebnis der Analyse war insofern ganz überraschend, als entgegen dieser Voraussetzung wirklich soviel Essigsäure eingeführt worden war, daß die Bestimmung nahezu den Wert eines normalen Cellulose-triacetats ergab. Hiermit stimmen auch die bei der Elementar-analyse erhaltenen Zahlen überein. Man kann also primär eine Aufspaltung durch Schwefelsäure annehmen, so daß tatsächlich nicht das Anhydrid, sondern bereits das Produkt einer Hydrolyse acetyliert wurde.

Ganz ungeklärt ist aber vorläufig noch das Verhalten der Pentosane, die scheinbar fast ein Drittel der Ausgangs-Substanz bilden. Daß sie bei der Acetylierung nicht verschwinden, geht daraus hervor, daß auch das Acetat bei der Pentosan-Bestimmung eine Zahl ergab, nach der die gesamten Pentosane des Ausgangs-Materials im Acetat vorhanden sind.

Wir müssen also entweder annehmen, daß unsere heutige Auffassung der freien Hydroxylgruppen in der Cellulose sich auf die Pentosane nicht übertragen läßt, oder aber, was wir vorläufig als wahrscheinlich annehmen, daß die Pentosan-Bestimmung hier unrichtige Werte ergibt. Daß die Bestimmung der Pentosane noch sehr unbefriedigend ist, geht aus der großen Zahl von Abänderungs-Vorschlägen hervor, die immer wieder gemacht werden.

Ebenso wie die Pentosane findet sich aber die gesamte Methoxylzahl des mit Alkali vorbehandelten Strohes in dem Acetat wieder. Damit ist der Beweis geliefert, daß diese Gruppe an ein Kohlehydrat gebunden ist.

Das von uns verwandte Weizenstroh lieferte bei der Lignin-Bestimmung mit 72-proz. Schwefelsäure, entsprechend der relativ hohen Versuchs-Temperatur, etwa 30% an scheinbarem Lignin, mit 7.8% OCH_3 . Hierbei ist also etwa die Hälfte des Methoxyls entweder abgespalten oder in dem nicht verharzten Anteil verblieben. Das mit Alkali vorbehandelte Stroh ergab etwa die gleiche Menge scheinbaren Lignins, das 73% des ursprünglich vorhandenen Methoxyls enthielt. Ganz ähnliche Zahlen fanden wir nun bei der Verseifung des Acetyl-strohes. Bei der Ausführung der Lignin-Bestimmung wurden 12% scheinbares Lignin erhalten, also mengenmäßig genau der gleiche Anteil wie aus der nicht acetylierten Substanz, und von dem Methoxyl des Acetats fanden wir 60% im scheinbaren Lignin wieder. Bei der Verseifung mit 4-proz. Salzsäure war die Menge des scheinbaren

Lignins etwas geringer, dafür aber der Methoxylgehalt um so höher, so daß 68% des in dem Acetat vorhandenen Methoxyls in dem Abscheidungsprodukt wiedergefunden wurden. Diese scheinbaren Lignine sind bereits vollständig verändert und lassen sich auch nicht durch das beim Stroh verwandte Acetylierungs-Gemisch wieder in ein Acetat zurückverwandeln. Dadurch ist jetzt endgültig nachgewiesen, daß die durch Säuren abgeschiedenen Substanzen nur Reaktionsprodukte von Kohlehydraten sind.

Gegen die Annahme, daß die Gesamtsubstanz des Strohes im wesentlichen aus Kohlehydraten besteht, spricht die Tatsache ihrer leichten Oxydierbarkeit. Stroh reagiert bekanntlich mit Chlor oder Hypochlorit sofort, was sich äußerlich in starker Orangefärbung zeigt. Sowohl Chlor als auch Hypochlorit werden sofort reduziert oder gebunden, was man auf das Lignin zurückführte. Die Reaktionsfähigkeit geht nun bei der Acetylierung vollständig verloren. Das Acetat gibt mit Chlor oder Hypochlorit weder die Orangefärbung, noch irgendwelche Anzeichen einer raschen Reaktion, und es ist auch indifferent gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung. Daraus kann man den sicheren Schluß ziehen, daß weder der Träger des Methoxyls, noch die mit Säure verharzenden Teile den Charakter ungesättigter Verbindungen besitzen.

Man muß daher annehmen, daß die Eigenschaften des Strohes wesentlich durch die Kohlehydrate selbst und ihre gegenseitige Bindung bedingt sind. Die Frage, wie man sich den Einbau der Pentosane in das Gesamtmolekül denken kann, oder ob tatsächlich hier eine unrichtige Zahlen-Feststellung vorliegt, wird weiter verfolgt werden.

Der Drehungswert des acetylierten Strohes liegt verhältnismäßig niedrig, nämlich bei -9° , so daß man annehmen kann, daß die Substanz bei der Acetylierung verhältnismäßig wenig abgebaut worden ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

100 g Weizenstroh-Häcksel wurden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd (10%) in 800 ccm Wasser 3 Tage lang bei 15—20° in der Kugelmühle behandelt. Das feinerfaserte Stroh wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 66 g hellgelbe, luft-trockne Substanz.

Die analytischen Daten sind folgende: a) Ausgangs-Stroh: Wasser 7.5%, Asche 3.3%. Auf asche- und wasser-freie Substanz umgerechnete Werte: C 48.5%, H 6.5%; C 48.7%, H 6.2%. Methoxyl-Zahl²⁾: 4.0%, Lignin-Zahl: 31%, Methoxyl-Zahl dieses Lignins 7.8%, b) mit Alkali vorbehandeltes Stroh: Wasser 8.6%, Asche 2.0%. Auf asche- und wasser-freie Substanz berechnete Werte: C 47.3%, H 6.3%, Methoxyl-Zahl 3.1%, Pentosan-Gehalt 29%, Lignin-Zahl 29.0%, Methoxyl-Zahl des Lignins 7.8%.

Acetylierung des mit Alkali vorbehandelten Strohes: 36 g luft-trocknes Stroh wurden mit einem Gemisch von 180 ccm Eisessig, 360 ccm Essigsäure-anhydrid und 2.9 g (8%) konz. Schwefelsäure 42 Stdn. bei 15—20° in der Porzellan-Kugelmühle acetyliert. Das sirupöse Reaktionsgemisch wurde durch Zentrifugieren von ungelöst gebliebenen Anteilen getrennt und dann unter kräftigem Rühren in Wasser eingetragen. Es resultierten 46 g faserige, weiße Substanz. (Die Prüfung auf Schwefel

²⁾ Methoxyl-Zahlen nach Vieböck u. Schwappach, B. 63, 2818 [1930], Lignin-Zahlen mit 72-proz. Schwefelsäure bei 20—30°.

zeigte nur Spuren an.) Rückstand: 4.8 g mit 46.5% Asche. Ausbeute: 83%, ber. auf ein Triacetat.

Die analytischen Daten sind: Wasser 2.0%, Asche 1.8%.

Auf asche- und wasser-freie Substanz berechnete Daten: 0.1070 g Sbst.: 0.1943 g CO₂, 0.0579 g H₂O.

Ber. (für ein Triacetat) C 50.0, H 5.6.

Gef. „ 49.5, „ 6.0.

Methoxyl-Zahl 1.3%.

Pentosan-Bestimmung: 2 g Acetat, 0.2809 g Phloroglucid-Niederschlag, entspr. 13% Pentosan.

a) $[\alpha]_D^{20} = -0.1^{\circ} \times 6.4450/0.0762 \times 1 \times 0.94 = -9^{\circ}$ (in Pyridin: Aceton, 4:1),

b) $[\alpha]_D^{20} = -0.08^{\circ} \times 3.8064/0.0313 \times 1 \times 1.47 = -6.6^{\circ}$ (in Chloroform).

Bestimmung der Essigsäure nach Hess und Weltzien³⁾: 0.1512 g Sbst. verbraucht. 31.0 ccm n_{20} -Ba(OH)₂, entspr. 61.6%, 0.1561 g Sbst. verbraucht. 32.0 ccm n_{20} -Ba(OH)₂, entspr. 61.6%.

Hrn. Prof. K. Hess, der die Bestimmungen in seinem Laboratorium hat ausführen lassen, sprechen wir auch hier unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuche zur Verseifung des Acetats.

1) Unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung: 5 g Acetat wurden bei 20—30° mit 72-proz. Schwefelsäure in der üblichen Weise wie zur Lignin-Bestimmung behandelt, allmählich deutliche Dunkelfärbung. Nach 48 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, aufgeköcht, abfiltriert, ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Ausbeute: 12%.

2) Hydrolyse mit 4-proz. wäßriger Salzsäure: 5 g des Acetats wurden 40 Stdn. mit 150 ccm 4-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Von dem braunen Produkt wurde abfiltriert. Ausbeute: 0.49 g lignin-artige Substanz.

Das Filtrat wurde auf 200 ccm aufgefüllt; 12.5 ccm dieser Lösung wurden mit 1-n. Natronlauge auf 25 ccm aufgefüllt ($p_H = 5.0$) und in einem geeichten Gärapparat vergoren; abgelesen $0.35\% \times 2 = 0.7\%$ (20°, 757 mm).

Ausbeute: an vergärbaren Hexosen: 1.4 g, an lignin-artiger Substanz (auf die acetyl-freie Verbindung ber.): 25%, an vergärbarem Zucker: 72%.

Auf asche- und wasser-freie Substanz berechnete Daten des lignin-artigen Produktes: 0.1476 g Sbst.: 0.3096 g CO₂, 0.0803 g H₂O. Gef. C 57.2, H 6.1. Die Methoxyl-Zahl ist 9.0%.

Reacetylierung des aus dem Acetat gewonnenen „Lignins“: 0.3 g „Lignin“ wurden mit 1.5 ccm Eisessig, 3 ccm Anhydrid und 0.03 g konz. Schwefelsäure bei 15—20° geschüttelt. Es trat keine Reaktion ein.

Zum Vergleich werden nachstehend folgende Zahlen (auf asche- und wasser-freie Substanz berechnet) angegeben:

	Methoxyl-Zahl	Lignin-Zahl	Methoxyl-Zahl des Lignins	Essigsäure
Weizen-Stroh ..	4.0%	31%	7.8%	—
(Alkali-)Stroh ..	3.1%	29%	7.8%	—
Acetyl-Stroh ...	1.3%	12.0%	6.6%	61.6%
Acetyl-Stroh, mit 4-proz. HCl hydrolysiert	1.3%	9.8%	9.0%	61.6%

³⁾ vergl. K. Hess, Chemie d. Cellulose [Leipzig 1928], S. 417f.