

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 12. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 2345–2566 — 1. Dezember.

395. Erich Schmidt, Wilhelm Jandebaur, Margarete Hecker, Eduardo Coffari und Ernst-Joachim Stoetzer: Zur Kenntnis des Buchenholzes (*Fagus silvatica*). (Mitbearbeitet von Karl Meinel.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 26. August 1937.)

I.

Nach unseren Untersuchungen¹⁾ ist die native Cellulose der Baumwolle eine Carbonsäure mit 0.282% Carboxyl²⁾. Aus diesem Befund haben wir abgeleitet, daß jede Kette der nativen Baumwoll-Cellulose aus 96 C₆-Einzelgliedern besteht³⁾. Die Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse bestätigten wir durch Beobachtungen an der nativen B-Cellulose⁴⁾, welche aus Rohrzucker mittels *Bacterium xylinum* dargestellt wird⁵⁾.

Die chemischen Befunde an der nativen Cellulose berechtigen nur zur Angabe ihres Äquivalentes. Demnach können wir die Annahme, daß die wirkliche Anzahl der C₆-Einzelglieder in der nativen Cellulose-Kette ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl 96 beträgt⁶⁾, bisher nicht mit Sicherheit ausschließen.

Unsere Ergebnisse (vergl. XII.) machen jedoch die einheitliche chemische Zusammensetzung der nativen Cellulose-Ketten sehr wahrscheinlich und stützen unsere Annahme, daß die Ketten der nativen Cellulose unter sich gleich lang sind⁷⁾.

II.

Der Wert 0.282% Carboxyl ist nach unseren bisherigen Befunden ein chemisches Merkmal jeder Cellulose nativer Zusammensetzung. Die allgemeine Gültigkeit dieser Aussage können wir durch den übereinstimmenden Nachweis von 0.282% Carboxyl an der Cellulose der Baumwolle¹⁾, an der Cellulose aus dem Holz der Rotbuche (*Fagus silvatica*) (III.; C.) und an der B-Cellulose⁴⁾ stützen. Denn diese Cellulosen unterscheiden sich beträchtlich

¹⁾ B. **67**, 2037 [1934]; **68**, 542 [1935]; **69**, 366 [1936].

²⁾ Berechnet als CO₂.

³⁾ B. **69**, 368 [1936]; Cellulosechem. **13**, 135 VI. [1932].

⁴⁾ B. **67**, 2046 [1934]; **68**, 545, 547, 552 [1935].

⁵⁾ Cellulosechem. **12**, 241 III. [1931].

⁶⁾ vergl. Cellulosechem. **13**, 135 VI. [1932].

⁷⁾ vergl. Cellulosechem. **13**, 138, Spalte 2 [1932].

durch ihre natürliche Form und werden von Pflanzen erzeugt, welche in großem Abstand voneinander in dem System des Pflanzenreiches angeordnet sind. Der übereinstimmende Befund an diesen Cellulosen rechtfertigt unsere Annahme, daß jede Kette der nativen Cellulose aus 96 C₆-Einzelgliedern besteht⁸⁾. Da unseres Erachtens die Ketten der nativen Cellulose unter sich gleich lang sind (I.), kann kein wechselseitiger und ursächlicher Zusammenhang zwischen der natürlichen jeweils verschiedenen Form der Cellulose und der stets gleichen Länge ihrer Kette bestehen.

Wir verneinen daher, daß eine jeweils wechselnde Länge der Cellulose-Kette oder Gemische von verschieden langen Cellulose-Ketten den natürlichen Formenreichtum der Cellulose verursachen⁸⁾.

III.

Zur Darstellung der Cellulose nativer Zusammensetzung aus dem Holz der Rotbuche sind Methoden erforderlich, welche die nativen chemischen Merkmale dieses Polysaccharids nicht verändern. Dieser Voraussetzung genügen unsere Verfahren.

Durch die Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin im Einstufenverfahren⁹⁾ (B.) auf das Buchenholz wird das Lignin in wasserlösliche Oxydationsprodukte übergeführt, und man erhält die Cellulose gemeinsam mit dem Acetylerster des Xylans¹⁰⁾ und den leicht löslichen polymeren Kohlenhydraten¹¹⁾. Diese miteinander vergesellschafteten Polysaccharide des Buchenholzes haben wir als dessen Skelettsubstanz bezeichnet; ihre Menge beträgt etwa 77% des Buchenholzes¹²⁾. Nach der Einwirkung von 0.04—0.2-proz. Natronlauge auf die Skelettsubstanz verbleibt ein unlösliches Spaltstück, welches aus Cellulose und dem entacetylierten Xylan besteht¹³⁾ (IV.—VI.). Für die Darstellung der Cellulose (C.) werden die beiden Polysaccharide mittels 5-proz. natriumchloridhaltiger Natronlauge¹⁴⁾ quantitativ getrennt. Nach diesem Verfahren wird das entacetylierte Xylan vollständig lösbar, und man beobachtet an der so dargestellten Cellulose der Rotbuche 0.282% Carboxyl (C.) in Übereinstimmung mit den Befunden an der nativen Baumwoll-Cellulose und an der nativen B-Cellulose. Nach diesem Ergebnis besteht kein Zweifel, daß nach unseren Verfahren dargestellte Buchenholz-Cellulose native Zusammensetzung aufweist (vergl. VI.).

Zum Unterschied von der Baumwoll-Cellulose beobachtet man an der Buchenholz-Cellulose 0.197% Methoxyl (C.), welches gegen Lauge beständig und daher ätherartig an die Cellulose gebunden ist. Da die Mengen 0.199% Methoxyl und 0.282% Carboxyl äquimolar sind, darf man folgern, daß neben dem Wert 0.282% Carboxyl, welcher die native Cellulose allgemein kennzeichnet, die Methoxylmenge 0.199% als besonderes Merkmal der nativen Buchenholz-Cellulose zu bewerten ist. Die Untersuchungen an der Buchenholz-Cellulose berechtigen uns, aus zwei verschiedenen chemischen Merkmalen, 0.282% Carboxyl und 0.199% Methoxyl, abzuleiten, daß jede Kette der nativen Buchenholz-Cellulose aus 96 C₆-Einzelgliedern besteht, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an der nativen Baumwoll-Cellulose und

⁸⁾ vergl. Cellulosechem. **13**, 136, 139 [1932].

⁹⁾ Cellulosechem. **12**, 201 [1931].

¹⁰⁾ Cellulosechem. **12**, 202—205 [1931].

¹¹⁾ Cellulosechem. **12**, 205 V. [1931].

¹²⁾ Cellulosechem. **12**, 211 V. [1931].

¹³⁾ Cellulosechem. **13**, 129 I. [1932].

¹⁴⁾ Cellulosechem. **11**, 57 [1930].

B-Cellulose (I.). Die ganzzahlige Beziehung von 1 Carboxyl zu 1 Methoxyl an der Cellulose der Rotbuche ist erneut eine wichtige Stütze¹⁵⁾, daß die Carboxylgruppen der nativen Cellulose durch die konduktometrische Titration quantitativ bestimmt werden. Denn die Annahme, daß die micellare Struktur der Cellulose die quantitative permutoide Reaktion ihrer Carboxylgruppen mit der verwendeten $n/_{15}$ -Natronlauge verhindert, wird widerlegt durch den Hinweis, daß bei der Bestimmung von 0.199% Methoxyl, welches 0.282% Carboxyl äquimolar ist, die micellare Struktur der Cellulose zerstört wird (vergl. VIII.).

IV.

Nach der Einwirkung von 0.04—0.2-proz. Natronlauge auf die Skelettsubstanz des Buchenholzes verbleibt ein unlösliches Spaltstück, dessen Zusammensetzung stets gleichartig und unabhängig ist vom Alter und Standort des untersuchten Holzes. Das Spaltstück beträgt etwa 57% des Buchenholzes und besteht aus Cellulose und entacetyliertem Xylan¹³⁾. Wir wählen diese Bezeichnung für das Xylan des Spaltstückes; denn nach unseren Beobachtungen war das Xylan in der Skelettsubstanz als Acetylesther¹⁰⁾ (X.; XI.) vorhanden, der bei der Spaltung der Skelettsubstanz durch die zuvor erwähnte Behandlung mit Lauge verseift wurde.

Nach zahlreichen gravimetrischen Bestimmungen besteht das Spaltstück aus 78.4% Cellulose und 21.6% entacetyliertem Xylan (D. a). Die beiden Polysaccharide im Buchenholz sind also stets in einem bestimmten Mengenverhältnis vergesellschaftet, das durch die ganzzahlige Beziehung von 3 Glucoseanhydriden der Cellulose zu 1 Xyloseanhydrid des entacetylierten Xylans wiedergegeben wird¹⁶⁾. Der Nachweis dieser Gesetzmäßigkeit stützt sich auf die Ergebnisse der Gewichtsabnahme des Spaltstückes nach dessen Behandlung mit 5-proz. natriumchloridhaltiger Natronlauge. Dieses Verfahren ist nach eingehenden Versuchen geeignet¹⁴⁾, die Cellulose und das entacetylierte Xylan quantitativ zu trennen; wir sind daher berechtigt, aus den Unterschieden der Lösbarkeit der beiden Polysaccharide die Beziehung $(C_6H_{10}O_5)_3:(C_5H_8O_4)_1$ abzuleiten. Man könnte indes die Sicherheit dieser Aussage mit der Begründung verneinen, daß die Lösbarkeit von Kolloiden häufig willkürlich zu beeinflussen ist, und daß diese gegebenenfalls wechselnde Eigenschaft von Kolloiden nicht zum Nachweis gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Kolloiden dienen kann. Dieser Zweifel wird durch die Darlegungen unter V. widerlegt.

V.

Wir beobachteten am Spaltstück der Skelettsubstanz des Buchenholzes jeden Alters und Standortes 0.661% Carboxyl²⁾ (D. b). Dieser Wert wird am Spaltstück nur gefunden, wenn dessen Zusammensetzung 78.4% Cellulose und 21.6% entacetyliertes Xylan beträgt und dem abgeleiteten Ausdruck $(C_6H_{10}O_5)_3:(C_5H_8O_4)_1$ genügt; andererseits gelingt der gravimetrische Nachweis dieser Beziehung nicht, wenn die Carboxylmenge des Spaltstückes vom Wert 0.661% abweicht (vergl. IX.).

Diese Beobachtungen zeigen die unverkennbare wechselseitige Abhängigkeit dieser beiden chemischen Befunde am Spaltstück und lehren die

¹⁵⁾ B. 67, 2037 [1934].

¹⁶⁾ Cellulosechem. 11, 62 V. [1930].

entscheidende Bedeutung der Carboxylmenge 0.661% für die Zusammensetzung des Spaltstückes.

Wenn aber 0.661% Carboxyl die notwendige Bedingung für den eindeutigen Nachweis der gravimetrisch gefundenen Beziehung am Spaltstück ist, besteht für seine Zusammensetzung keine andere Möglichkeit als das beobachtete Mengenverhältnis von 78.4% Cellulose zu 21.5% entacetyliertem Xylan. Demnach berechtigt der Unterschied der Lösbarkeit von Cellulose und entacetyliertem Xylan bei der Gewichtsabnahme des Spaltstückes durch 5-proz. natriumchloridhaltige Natronlauge¹⁴⁾ zur einwandfreien Aussage über die Zusammensetzung des Spaltstückes.

Daher kann gegen die Zusammensetzung des Spaltstückes aus 78.4% Cellulose und 21.6% entacetyliertem Xylan der Einwand einer willkürlichen Deutung der gravimetrischen Befunde nicht erhoben werden, und ein Zweifel an der abgeleiteten Beziehung $(C_6H_{10}O_5)_3:(C_5H_8O_4)_1$ ist unbegründet (vergl. IV.).

VI.

Nach unseren Verfahren dargestellte Buchenholz-Cellulose besitzt die nativen chemischen Merkmale (III.). Die notwendige Bedingung für diese Eigenschaft der Cellulose ist der gravimetrische Nachweis der Beziehung $(C_6H_{10}O_5)_3:(C_5H_8O_4)_1$ am Spaltstück. Bei der nativen Zusammensetzung der Cellulose als des einen Bestandteiles des Spaltstückes ist die ganzzahlige Beziehung zwischen den beiden Polysacchariden des Spaltstückes nur möglich, wenn auch dessen anderer Bestandteil, das entacetylierte Xylan, die nativen chemischen Merkmale aufweist. Demnach besteht kein Zweifel an der nativen Zusammensetzung des Spaltstückes. Die Beziehung $(C_6H_{10}O_5)_3:(C_5H_8O_4)_1$ ist daher ein Merkmal des Spaltstückes nativer Zusammensetzung und ein Beweis für die Zuverlässigkeit unserer Verfahren, aus dem Holz der Rotbuche das Spaltstück ursprünglicher Zusammensetzung darzustellen.

VII.

a) Die Carboxylmenge 0.661% ist als notwendige Bedingung für die native Zusammensetzung des Spaltstückes (V.; VI.) ein chemisches Merkmal desselben. Dieses Ergebnis widerlegt den Einwand, daß unbekannte carboxyltragende Begleitstoffe des Spaltstückes den Befund 0.661% Carboxyl verursachen könnten. Vielmehr sind die Polysaccharide des Spaltstückes die Träger von 0.661% Carboxyl. Dieser Wert ist die Summe der Carboxylmengen, welche die nativen Bestandteile des Spaltstückes, 78.4 Tle. Cellulose und 21.6 Tle. entacetyliertes Xylan, einzeln aufweisen. Da 100 Tle. der nativen Buchenholz-Cellulose 0.282 Tle. Carboxyl (III.) enthalten, besitzen 78.4 Tle. dieses Polysaccharids 0.221 Tle. Carboxyl.

Der zahlenmäßige Unterschied zwischen der Carboxylmenge 0.221 und derjenigen des Spaltstückes 0.661 beträgt 0.440; dieser Wert für Carboxyl ist somit 21.6 Tln. des nativen entacetylierten Xylans eigentümlich (IV.), oder dieses Polysaccharid enthält 2.04% Carboxyl²⁾.

Aus diesem Befund haben wir abgeleitet, daß jede Kette des nativen entacetylierten Xylans aus 16 C_5 -Einzelgliedern besteht.

In diesem Zusammenhang scheint uns die Angabe wichtig, nach der die Anzahl der Einzelglieder von der nativen Xylan-Kette mit der Anzahl der

Einzelglieder von anderen Polysaccharid-Ketten nativer Zusammensetzung durch die einfache Gesetzmäßigkeit 1×16 , 3×16 , 6×16 in Beziehung steht.

Entacetyliertes Xylan nativer Zusammensetzung	2.04%	Carboxyl ¹⁷⁾ ;
jede Kette besteht aus 16 C ₅ -Einzelgliedern.		
Lichenin ¹⁷⁾ nativer Zusammensetzung	0.564%	„ ;
jede Kette besteht aus 48 C ₆ -Einzelgliedern.		
Cellulose nativer Zusammensetzung	0.282%	„ ;
jede Kette besteht aus 96 C ₆ -Einzelgliedern.		

Der chemische Befund 2.04% Carboxyl an dem nativen entacetylierten Xylan berechtigt nur zur Angabe des Äquivalentes dieses Polysaccharids und kann die Annahme, daß die wirkliche Anzahl der C₅-Einzelglieder in der nativen Xylan-Kette ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl 16 ist¹⁸⁾ (vergl. I.), bisher nicht mit Sicherheit ausschließen.

Unsere Ergebnisse (vergl. XII.) machen die einheitliche chemische Zusammensetzung der Ketten des nativen entacetylierten Xylans sehr wahrscheinlich und stützen unsere Annahme, daß die nativen Ketten dieses Polysaccharids unter sich gleich lang sind⁷⁾.

b) An Xylanpräparaten, welche aus dem Spaltstück mittels 5-proz. natriumchloridhaltiger Natronlauge frei von Cellulose dargestellt wurden, beobachteten wir 1.88% Carboxyl (G.).

Die Carboxylmenge dieser Xylanpräparate ist um 7.84% kleiner als diejenige des nativen Xylans. Die geringere Carboxylmenge der Xylanpräparate wird durch die 5-proz. Natronlauge verursacht, welche bei der Einwirkung auf das Spaltstück die Carboxylmenge des nativen Xylans vermindert und daher die Zusammensetzung dieses Polysaccharids nachweislich verändert.

Wenn man erwägt, daß die Behandlung des nativen Xylans im Spaltstück mit 5-proz. Natronlauge an den dargestellten Xylanpräparaten einen Verlust von nur 0.16% Carboxyl bedingt, dürfen wir mit Gewißheit folgern, daß bei der Darstellung des Spaltstückes aus der Skelettsubstanz des Holzes die verwendete 0.2-proz. Natronlauge die Carboxylmenge des nativen Xylans nicht verringert. Infolgedessen bedeutet der Befund 1.88% Carboxyl an chemisch veränderten Xylanpräparaten keinen Einwand gegen unsere Aussage, daß 2.04% Carboxyl ein spezifisches Merkmal des nativen entacetylierten Xylans ist (vergl. VIII.).

VIII.

Wir beobachteten am Spaltstück der Skelettsubstanz aus Rotbuche jeden Alters und Standortes 0.466% Methoxyl (D. b), welches gegen Lauge beständig und daher ätherartig gebunden ist. Nach unseren Untersuchungen bedingen sich 0.466% Methoxyl und 0.661% Carboxyl wechselseitig im Spaltstück nativer Zusammensetzung, weshalb 0.466% Methoxyl als ein chemisches Merkmal desselben zu bewerten ist (vergl. VII. a).

Dieses Ergebnis widerlegt den Einwand, daß unbekannte methoxyltragende Begleitstoffe des Spaltstückes den Befund 0.466% Methoxyl verursachen könnten. Vielmehr bedeutet dieser Wert die Summe der Methoxylmengen, welche die nativen Bestandteile des Spaltstückes, 78.4 Tle. Cellulose

¹⁷⁾ Naturwiss. **22**, 172 [1934].

¹⁸⁾ vergl. Cellulosechem. **13**, 137 [1932].

und 21.6 Tle. entacetyliertes Xylan, einzeln aufweisen. Da 100 Tle. der nativen Buchenholz-Cellulose 0.199 Tle. Methoxyl enthalten (III.), besitzen 78.4 Tle. dieses Polysaccharids 0.156 Tle. Methoxyl. Der zahlenmäßige Unterschied zwischen der Methoxylmenge 0.156 und derjenigen des Spaltstückes 0.466 beträgt 0.310; dieser Wert für Methoxyl ist 21.6 Tln. des nativen entacetylierten Xylans eigentümlich, oder dieses Polysaccharid enthält 1.44% Methoxyl. Diese Angabe, welche aus mehreren sicheren Ergebnissen abgeleitet wurde, ist hinreichend begründet und zuverlässiger als die unmittelbaren Befunde an Xylanpräparaten, weil bei deren Darstellung die native Zusammensetzung des Xylans nachweislich verändert wird (vergl. VII. b).

Wir beobachteten nämlich an Xylanpräparaten 1.35% Methoxyl (G.). Der Wert ist um 6.25% kleiner als die Methoxylmenge 1.44% des nativen Xylans. Wenn man erwägt, daß die Behandlung des nativen Xylans im Spaltstück mit 5-proz. Natronlauge an den dargestellten Xylanpräparaten einen Verlust von nur 0.09% Methoxyl bedingt, dürfen wir folgern, daß bei der Darstellung des Spaltstückes aus der Skelettsubstanz des Holzes die verwendete 0.2-proz. Natronlauge die Methoxylmenge des nativen Xylans nicht verringert. Infolgedessen bedeutet der Befund 1.35% Methoxyl an chemisch veränderten Xylanpräparaten keinen Einwand gegen unsere Aussage, daß 1.44% Methoxyl ein spezifisches Merkmal des nativen entacetylierten Xylans ist (vergl. VII.).

Die Mengen 0.466% Methoxyl und 0.661% Carboxyl sind äquimolar; mit der gleichen Begründung wie unter III. folgern wir aus der ganzzahligen Beziehung von 1 Methoxyl zu 1 Carboxyl am Spaltstück, daß dessen Carboxylgruppen durch die konduktometrische Titration quantitativ bestimmt werden (vergl. V.).

IX.

An der Cellulose und am Spaltstück des Buchenholzes werden die Merkmale nativer Zusammensetzung (III. bis VIII.) nur beobachtet, wenn das untersuchte Holz gesund ist.

Dieser Hinweis scheint uns wichtig, weil seit den strengen Frösten im Winter 1928—1929 das Holz vieler Rotbuchen krankhafte Merkmale¹⁹⁾ aufweist. Als wir derartiges Buchenholz aus der hiesigen Umgebung und aus dem Schwarzwald untersuchten, enthielt die dargestellte Cellulose weniger als 0.282% Carboxyl und am Spaltstück, welches weniger als 0.661% Carboxyl aufwies, gelang nicht der Nachweis der ganzzahligen Beziehung $(C_6H_{10}O_5)_3 : (C_5H_8O_4)_1$. Wir fanden z. B. Beziehungen wie 2.86 Glucoseanhydride der Cellulose zu 1 Xyloseanhydrid des entacetylierten Xylans (vergl. V.). Nach diesen Ergebnissen konnten wir an den Bestandteilen des Buchenholzes, welches in seinem Aussehen durch ungewöhnliche Bedingungen der Umwelt²⁰⁾ verändert wurde, die beschriebenen chemischen Merkmale (vergl. XII.) nicht erkennen. Die Befunde werden durch die vergleichenden Untersuchungen an Rotbuchen aus Dänemark (A. 2; 5) gestützt; denn in diesem Lande beobachtet man nicht wie in Süddeutschland und in vielen anderen Gebieten Mitteleuropas an der Rotbuche die Folgen des strengen Frostes 1928—1929.

¹⁹⁾ vergl. K. Havelik, Ztschr. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 43, 103 [1933]; 44, 355 [1934].

²⁰⁾ vergl. B. 69, 369 [1936].

X.

Nach unseren Untersuchungen¹⁰⁾ ist das Xylan mit dem Merkmal 2.04% Carboxyl der Träger der esterartig gebundenen Acetylgruppen des Buchenholzes. Der Nachweis der ganzzahligen Beziehung von 1 $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ ²¹⁾ zu 1 Xyloseanhydrid des Xylans in der Skelettsubstanz (F.) der Rotbuche berechtigt unsere Annahme, daß der Acetylcster des Xylans von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3$ ein Bestandteil der Skelettsubstanz der Rotbuche ist. Dieses Ergebnis ist vom Alter und ursprünglichen Standort des untersuchten Holzes unabhängig.

Wir können die Beobachtung $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_1 : (\text{CO} \cdot \text{CH}_2)_1$ an der Skelettsubstanz mit dem Befund $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_1$ am Spaltstück verknüpfen. Wir erhalten somit den Ausdruck $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$, der für die Skelettsubstanz Gültigkeit besitzt. Nach dieser Beziehung von 3 Glucoseanhydriden zu 1 Xyloseanhydrid-acetat sind die Cellulose und der Acetylcster des Xylans in der Skelettsubstanz des Buchenholzes stets in einem bestimmten Mengenverhältnis vergesellschaftet. Dieses Ergebnis gilt infolge der nativen Zusammensetzung des Spaltstückes (VI.) auch für das Holz der Rotbuche.

Die Menge von Cellulose und Acetylcster des Xylans beträgt etwa 61% des Buchenholzes.

XI.

An der pflanzlichen Zellwand wird der Acetylcster des Xylans nur in Gegenwart von Cellulose beobachtet. Nach dem Ergebnis $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$ am Buchenholz (X.) ist der Acetylcster des Xylans in gesetzmäßiger Abhängigkeit von der Cellulose am Aufbau des Buchenholzes beteiligt. Die nachstehenden Folgerungen machen sehr wahrscheinlich, daß der Befund $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$ als das chemische Merkmal einer jeden Zellwand des Buchenholzes zu bewerten ist.

Man könnte die Zuverlässigkeit dieser Aussage mit der Begründung bezweifeln, daß der Nachweis $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$ nicht gelänge, wenn die unterschiedlich gestalteten und besonderen Aufgaben dienenden Zellen des Holzes voneinander getrennt untersucht würden. Denn möglicherweise könnten in den verschieden geformten Zellwänden zwischen der Cellulose und dem Acetylcster des Xylans jeweils besondere Mengenverhältnisse bestehen, welche von dem Befund $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$ beträchtlich abweichen. Diese Beziehung wäre demnach als das Durchschnittsergebnis zahlreicher Mengenverhältnisse zu bewerten und würde keine eindeutige Aussage über den chemischen Aufbau einer jeden Zellwand im Buchenholz sein. Indes ist nach den folgenden Darlegungen der Hinweis auf die gestaltlichen Unterschiede der Zellwände kein hinreichender Einwand gegen die Deutung des Befundes $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 : (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3)_1$ als eines chemischen Merkmals jeder Zellwand im Buchenholz.

Nach II. besteht kein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem unveränderlichen chemischen Aufbau der nativen Cellulose und ihrer mannigfaltigen natürlichen Gestalt. Wir zweifeln nicht, daß diese Aussage über die Cellulose verallgemeinerungsfähig ist und auch für diejenigen natürlichen Gebilde des Pflanzenreiches gilt, in denen die Cellulose mit anderen Poly-

²¹⁾ Cellulosechem. 12, 202, Anm. 8 [1931].

sacchariden gesetzmäßig vergesellschaftet ist. Demnach scheint unsere Annahme gestützt, daß jede Zellwand des Buchenholzes das chemische Merkmal $(C_6H_{10}O_5)_3 : (C_5H_7O_4 \cdot COCH_3)_1$ aufweist.

XII.

In der folgenden Übersicht sind unsere bisherigen Befunde am Buchenholz wiedergegeben:

Carboxylmenge der Buchenholz-Cellulose nativer Zusammensetzung	0.282 %	CO ₂
Methoxylmenge der Buchenholz-Cellulose nativer Zusammensetzung	0.199 %	OCH ₃
Carboxylmenge des entacetylierten Xylans nativer Zusammensetzung	2.04 %	CO ₂
Methoxylmenge des entacetylierten Xylans nativer Zusammensetzung	1.44 %	OCH ₃
Carboxylmenge des Spaltstückes nativer Zusammensetzung	0.661 %	CO ₂
Methoxylmenge des Spaltstückes nativer Zusammensetzung	0.466 %	OCH ₃

Jede Kette der Buchenholz-Cellulose nativer Zusammensetzung besteht aus 96 C₆-Einzelgliedern.

Jede Kette des entacetylierten Xylans nativer Zusammensetzung besteht aus 16 C₅-Einzelgliedern¹⁸⁾.

Es verhalten sich:

1. Die Carboxylmenge zur Methoxylmenge in der Buchenholz-Cellulose nativer Zusammensetzung wie 1 : 1
2. Die Carboxylmenge zur Methoxylmenge in dem entacetylierten Xylan nativer Zusammensetzung wie 1 : 1
3. Die Carboxylmenge zur Methoxylmenge in dem Spaltstück nativer Zusammensetzung wie 1 : 1
4. Die Menge von C₆H₁₀O₅ der Buchenholz-Cellulose zur Menge von C₅H₈O₄ des entacetylierten Xylans im Spaltstück nativer Zusammensetzung wie 3 : 1
5. Die Menge von C₅H₈O₄ des entacetylierten Xylans zur Menge von CO·CH₂ der Skelettsubstanz wie 1 : 1
6. Die Carboxylmenge der Buchenholz-Cellulose zur Carboxylmenge des entacetylierten Xylans im Spaltstück nativer Zusammensetzung wie 1 : 2
7. Die Methoxylmenge der Buchenholz-Cellulose zur Methoxylmenge des entacetylierten Xylans im Spaltstück nativer Zusammensetzung wie 1 : 2

Diese zahlreichen wechselseitig abhängigen Merkmale und Gesetzmäßigkeiten machen die einheitliche chemische Zusammensetzung der nativen Ketten der Cellulose und des entacetylierten Xylans sehr wahrscheinlich und stützen unsere Annahme, daß die Ketten der nativen Cellulose ebenso wie die Ketten des nativen entacetylierten Xylans unter sich gleich lang sind.

Beschreibung der Versuche.

A.

Aus dem Holz folgender Rotbuchen haben wir die Skelettsubstanz, die Cellulose und das Spaltstück nach den Angaben unter B., C., D. jeweils dargestellt und untersucht.

Die Rotbuchen wurden gefällt:

1. Im April 1931 bei Neunthausen²²⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 3 cm; Dauer des Aufschlusses 16 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.31 %; der Cellulose²⁴⁾ 0.24 %; des Spaltstückes²³⁾ 0.29 %.

²²⁾ Schwarzwald.

²³⁾ nicht elektrodialysiert.

²⁴⁾ elektrodialysiert.

2. Im Januar 1934 bei Mollevangen-Springforbi²⁵⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 4 cm; Dauer des Aufschlusses 20 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.16%; der Cellulose²⁴⁾ 0.45%; des Spaltstückes²³⁾ 0.30%.

3. Im April 1931 bei Neunthausen²²⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 7.8 cm; Dauer des Aufschlusses 21 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.13%; der Cellulose²⁴⁾ 0.39%; des Spaltstückes²³⁾ 0.35%.

4. Im November 1930 bei Neunthausen²²⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 8 cm; Dauer des Aufschlusses 21 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.13%; der Cellulose²⁴⁾ 0.15%; des Spaltstückes²³⁾ 0.47%.

5. Im Januar 1934 bei Mollevangen-Springforbi²⁵⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 10 cm; Dauer des Aufschlusses 21 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.18%; der Cellulose²⁴⁾ 0.19%; des Spaltstückes²³⁾ 0.65%.

6. Im November 1930 bei Neunthausen²²⁾; Durchmesser des entrindeten Stammes 22 cm; Dauer des Aufschlusses 19 Tage; Aschengehalt: der Skelettsubstanz²³⁾ 0.15%; der Cellulose²⁴⁾ 0.13%; des Spaltstückes²³⁾ 0.10%.

B.

Darstellung der Skelettsubstanz aus dem Holz der Rotbuche nach dem Einstufen-Verfahren²⁶⁾.

Wir verwenden entrindetes Rotbuchenholz, das bei Raumtemperatur aufbewahrt worden ist. Für den Aufschluß zerkleinern wir das Holz durch Reiben auf einem Reibeisen.

75 g des gesiebten²⁷⁾ Holzes werden in einer braunen Pulverflasche mit etwa 20 l einer 0.25-proz. wäßrigen, chlorwasserstoff- und chlormonoxyd-freien Chlordioxydlösung²⁸⁾ übergossen und durch Rühren vollständig in der Flüssigkeit verteilt. Als Verschuß der Flasche dient die Anordnung, welche wir früher²⁹⁾ angegeben haben.

Die Seite des Korks, welche dem Inhalt der Flasche zugewandt ist, wird mit Filtrierpapier beklebt und mehrmals mit einer Schicht von Kollodium überzogen, um zu vermeiden, daß von Chlordioxyd angegriffene Korkteilchen in das Reaktionsgemisch gelangen. Ohne das Rühren zu unterbrechen, werden nach 1-stdg. Einwirkung des Chlordioxyds 375 ccm einer 30-proz. wäßrigen Pyridinlösung (112.5 g Pyridin enthaltend) durch einen Tropftrichter langsam zugegeben. Die Einwirkung von Chlordioxyd und Pyridin auf Holz erfolgt bei etwa 18° im Dunkeln.

Je nach dem Alter des Buchenholzes ist die Dauer des Aufschlusses verschieden. Bei Verwendung von 75 g Holz werden nach 18-tägiger Dauer des Aufschlusses dem Reaktionsgemisch etwa 2 g abgepreßtes Fasermaterial entnommen und auf einer weitporigen Glasfilter-Nutsche³⁰⁾ mit mehreren Litern dest. Wasser³¹⁾ gewaschen. Nach der Probeentnahme wird der Flascheninhalt weiter gerührt. Die entnommene Substanz wird auf Abwesenheit von Lignin-Anteilen geprüft und für den Lagerversuch auf 2 Titriergefäße verteilt, mit je 100 ccm Wasser, 3 Tropfen $n/_{10}$ -Schwefelsäure und 10 ccm $n/_{10}$ -Chlordioxydlösung versetzt³²⁾.

²⁵⁾ Dänemark. Die Dänische forstliche Versuchsstation zu Springforbi hat durch bereitwillige Übersendung von Buchenholz in liebenswürdiger Weise unsere Untersuchungen unterstützt.

²⁶⁾ Cellulosechem. **12**, 201 [1931].

²⁷⁾ Wir verwenden ein Messingsieb von 169 Maschen je qcm.

²⁸⁾ B. **68**, 550 [1935].

²⁹⁾ Cellulosechem. **12**, 206 [1931].

³⁰⁾ Wir verwenden Jenacr Glasfilter-Nutschen.

³¹⁾ Für die beschriebenen Versuche dient stets dest. Wasser; vergl. B. **69**, 372 unter 3 [1936].

³²⁾ vergl. Cellulosechem. **11**, 77 unter 4 [1930].

Wenn der Lagerversuch z. B. einen Chlordioxyd-Verbrauch von etwa 3% ergibt, muß die Skelettsubstanz gewöhnlich noch 72 Stdn. im Reaktionsgemisch verbleiben, bis sie sich frei von Lignin erweist.

Sobald der Aufschluß nach dem Ergebnis des Lagerversuches beendet ist, läßt man die Skelettsubstanz absitzen, hebert die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht die abfiltrierte Skelettsubstanz auf einer weitporigen Glasfilter-Nutsche³⁰⁾, ohne zu saugen, mehrere Stdn. mit Wasser³¹⁾.

Hierauf wird die Skelettsubstanz abermals mit 20 l Wasser³¹⁾ 24 Stdn. gerührt, in der zuvor beschriebenen Weise abfiltriert, mit viel Wasser³¹⁾ gewaschen, abgesaugt, abgepreßt, im Vakuum-Exsiccator innerhalb von 24 Stdn. getrocknet³³⁾, alsdann gemahlen³⁴⁾ und gesiebt²⁷⁾. Die Skelettsubstanz ist weiß, enthält etwa 0.1—0.3% Asche (vergl. die Angaben unter A. 1—6) und rötet angefeuchtetes Lackmuspapier.

Infolge der stark sauren Eigenschaft der Skelettsubstanz beobachtet man nach mehreren Tagen bereits bei Raumtemperatur hydrolytische Vorgänge. Daher sind die Bestimmungen der Acetylgruppen (E. a) und des Spaltstückes (E. b) an der getrockneten Substanz sehr bald auszuführen.

Für die Darstellung von Cellulose (C.), Spaltstück (D.), entacetyliertem Xylan (G.) wird die Skelettsubstanz nicht getrocknet, sondern in abgepreßtem, noch feuchtem Zustand verwendet.

C.

Zur Darstellung der Buchenholz-Cellulose nativer Zusammensetzung werden $\frac{4}{10}$ Gew.-Teile der nach B. erhaltenen, noch feuchten Skelettsubstanz mit etwa $\frac{1}{2}$ l 5-proz. Natronlauge, welche 3% Natriumchlorid gelöst enthält, übergossen und mehrmals verrührt. Nach etwa 10 Min. wird die Substanz von der gefärbten Lauge abfiltriert³⁰⁾, nochmals mit der gleichen Menge natriumchloridhaltiger Natronlauge 10 Min. behandelt und nach abermaligem Abfiltrieren 48 Stdn. mit 3 l 5-proz. Natronlauge gerührt, in welcher 3% Natriumchlorid gelöst sind. Hierauf wird die Cellulose abfiltriert, mit viel Wasser³¹⁾ gewaschen, mit etwa 3 l Wasser 12 Stdn. gerührt, abfiltriert und nochmals mit viel Wasser gewaschen. Die Cellulose wird nach 72-stdg. Elektrodialyse³⁵⁾ abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator innerhalb von 24 Stdn. getrocknet³³⁾, alsdann gemahlen³⁴⁾ und gesiebt²⁷⁾. Die dargestellte Cellulose ist weiß, enthält 0.1—0.4% Asche (vergl. die Angaben unter A. 1—6) und rötet angefeuchtetes Lackmuspapier.

An der Cellulose wurden die Carboxylgruppen durch konduktometrische Titration³⁶⁾, die Methoxylgruppen nach Zeisel unter Verwendung von Phenol und 1—2 ccm Essigsäure-anhydrid³⁷⁾ bestimmt. Für die quantitativen Untersuchungen wurde die Cellulose im Hochvakuum bei 770³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die folgenden Befunde unter 1—6 beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6. Wir beobachteten an der Buchenholz-Cellulose²⁴⁾:

³⁰⁾ Als Trockenmittel dienen reichliche Mengen von schuppenförmigem Natriumhydroxyd, das mehrmals erneuert wird.

³⁴⁾ Wir verwenden eine türkische Kaffeemühle.

³⁵⁾ B. 67, 2048 VIII. [1934].

³⁶⁾ B. 67, 2037 [1934].

³⁷⁾ vergl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse (Julius Springer 1917), S. 156.

³⁸⁾ Sdp. des Tetrachlorkohlenstoffs.

	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	durch Cellu- lose ver- brauchte ccm n/10-HCl	% Carboxyl ²⁾	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	gef. AgJ in g	% OCH ₃
1	1.4069	0.90	0.282	1.3960	0.0206	0.195
	1.4765	0.97	0.289	1.4266	0.0206	0.191
2	1.0490	0.67	0.281	1.5284	0.0223	0.193
	1.0007	0.63	0.277	1.4946	0.0210	0.186*
				1.4490	0.0220	0.201
3	1.4124	0.93	0.290	0.5849	0.0083	0.187*
	1.3882	0.90	0.285			
4	1.9532	1.25	0.282	1.4669	0.0220	0.198
	1.0783	0.68	0.277			
	1.0312	0.66	0.282			
5	1.0140	0.65	0.282	1.5124	0.0207	0.181*
	1.0269	0.65	0.279	1.4773	0.0228	0.204
6	1.0203	0.64	0.276	1.4539	0.0219	0.199
	1.0287	0.66	0.282			

Nach dem Ergebnis der Befunde unter 1—6 beobachteten wir an der Buchenholz-Cellulose 0.282% Carboxyl²⁾ und 0.197% Methoxyl; die mit * versehenen zu niedrigen Werte für Methoxyl wurden nicht berücksichtigt.

D.

Zur Darstellung des Spaltstückes nativer Zusammensetzung werden $\frac{5}{10}$ Gew.-Teile der nach B. erhaltenen noch feuchten Skelettsubstanz mit etwa 1 l 0.2-proz. Natronlauge übergossen und mehrmals verrührt. Nach etwa 10 Min. wird die Substanz von der gefärbten Lauge abfiltriert³⁰⁾, nochmals mit der gleichen Menge Natronlauge 10 Min. behandelt und nach abermaligem Abfiltrieren³⁰⁾ mit 20 l 0.2-proz. Natronlauge 72 Stdn. gerührt. Nach Absetzen des Spaltstückes hebert man die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht die Substanz auf der Glasfilter-Nutsche, ohne zu saugen, mit viel Wasser³¹⁾. Hierauf wird das Spaltstück mit etwa 15 l Wasser³¹⁾ 12 Stdn. gerührt, in der zuvor beschriebenen Weise abfiltriert, mit viel Wasser³¹⁾ gewaschen, abgesaugt, abgepreßt, im Vakuum-Exsiccator innerhalb von 24 Stdn. getrocknet³²⁾, alsdann gemahlen³⁴⁾ und gesiebt²⁷⁾. Das dargestellte Spaltstück der Skelettsubstanz ist weiß, enthält 0.1—0.6% Asche (vergl. die Angaben unter A. 1—6) und rötet angefeuchtetes Lackmuspapier.

Das Spaltstück wurde für die Untersuchungen unter a) und b) nicht elektrodialysiert, da sonst nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ ein Verlust von Carboxyl zu beobachten ist. Diese Abnahme von Carboxyl bei erhöhter Temperatur wird am elektrodialysierten Spaltstück durch die große Menge von freien Carboxylgruppen begünstigt und wird am nicht elektrodialysierten durch die Bestandteile der Asche verhindert. Der Einwand, daß Bestandteile der Asche die Carboxylwerte fehlerhaft beeinflussen könnten, wird widerlegt durch den Hinweis auf die übereinstimmenden Befunde von Carboxyl am Spaltstück mit jeweils wechselnder Aschenmenge

³⁹⁾ Unter Berücksichtigung des Aschengehaltes.

(vergl. die Angaben unter A. 1—6). Für die quantitativen Untersuchungen unter a) und b) wurde das nicht elektrodialysierte Spaltstück im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) Das Spaltstück wird für die quantitative Untersuchung seiner Zusammensetzung⁴⁰⁾ aus Cellulose und entacetyliertem Xylan mit etwa 30 ccm 3% Natriumchlorid enthaltender 5-proz. Natronlauge bei Raumtemperatur gerührt⁴¹⁾. Nach Einwirkung der Lauge wird der Rückstand (Cellulose) auf gewogenem Jenaer Glasfilter-Tiegel abfiltriert und mit mindestens $\frac{1}{2}$ l Wasser³¹⁾ gewaschen; das Waschen soll $\frac{1}{2}$ Stde. dauern. Der mit Wasser gefüllte Tiegel wird in einem Wägegglas mit Wasser³¹⁾ einige Zeit aufbewahrt; hierauf wird die Cellulose nochmals mit Wasser³¹⁾ gewaschen und zunächst im Vakuum-Exsiccator³³⁾, alsdann im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die folgenden Befunde unter 1—6 beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6.

Wir beobachteten am Spaltstück²³⁾:

	angew. Sbst. ³⁰⁾ in g	Einwirkungs- dauer der Lauge in Stdn.	Rückstand ³⁰⁾ (Cellulose) in g	% Cellulose	Gewichts- abnahme(ent- acetyliertes Xylan) in %	Beziehung von C ₆ H ₁₀ O ₆ zu C ₆ H ₈ O ₄ aus den Mittelwerten ber.	
1	0.4026	48	0.3151	78.27	21.73	2.94 : 1	
	0.4177	96	0.3271	78.31	21.69		
				Mittelwert	Mittelwert		
				78.29	21.71		
2	0.3576	48	0.2814	78.69	21.31		2.98 : 1
	0.3301	72	0.2586	78.34	21.66		
				Mittelwert	Mittelwert		
				78.51	21.49		
3	0.2999	48	0.2361	78.73	21.27	3.00 : 1	
	0.3467	72	0.2724	78.57	21.43		
				Mittelwert	Mittelwert		
				78.65	21.35		
4	0.2786	48	0.2186	78.46	21.54		2.97 : 1
	0.3781	72	0.2967	78.47	21.53		
				Mittelwert	Mittelwert		
				78.46	21.54		
5	0.2575	48	0.2013	78.17	21.83	2.93 : 1	
	0.5106	48	0.3998	78.30	21.70		
	0.3229	72	0.2527	78.26	21.74		
			Mittelwert	Mittelwert			
				78.24	21.76		
6	0.3052	48	0.2388	78.24	21.76		2.93 : 1
	0.3412	96	0.2668	78.20	21.80		
				Mittelwert	Mittelwert		
				78.22	21.78		

⁴⁰⁾ vergl. Cellulosechem. **11**, 63 I. 1. [1930]; **12**, 207, Anm. 22 [1931].

⁴¹⁾ Die verwendeten Gefäße sind den Titriergefäßen (B. **67**, 2038 [1934]) ähnlich, besitzen jedoch keine Elektroden, keine seitlichen Schenkel und kein Einleitungsrohr.

Nach dem Ergebnis der Befunde unter 1—6 und der früher veröffentlichten Bestimmungen⁴²⁾ besteht das Spaltstück aus 78,4% Cellulose und 21,6% entacetyliertem Xylan und ist gemäß dem Ausdruck $(C_6H_{10}O_5)_3 : (C_5H_8O_4)_1$ zusammengesetzt.

b) Die Carboxyl- und die Methoxygruppen des Spaltstückes wurden wie diejenigen der Buchenholz-Cellulose bestimmt (vergl. C.).

Die folgenden Befunde unter 1—6 beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6.

Wir beobachteten am Spaltstück²³⁾:

	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	durch Spalt- stück ver- brauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ²⁾	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	gef. AgJ in g	% OCH ₃
1	0.9288	1.41	0.668	0.9825	0.0348	0.468
	0.9376	1.42	0.666	0.9429	0.0332	0.465
2	0.7759	1.16	0.658	1.0283	0.0362	0.465
	0.8116	1.21	0.656	0.9972	0.0353	0.468
3	1.0688	1.60	0.659	0.7934	0.0275	0.458
	1.0800	1.64	0.668			
4	1.6026	2.40	0.659	0.6940	0.0242	0.461
				0.7516	0.0264	0.464
5	0.7670	1.15	0.660	1.0065	0.0362	0.475
	0.7565	1.14	0.663	0.9597	0.0340	0.468
6	1.2263	1.83	0.657	1.0322	0.0364	0.466

Nach den Ergebnissen der Befunde unter 1—6 beobachteten wir am Spaltstück der Skelettsubstanz des Buchenholzes 0,661% Carboxyl²⁾ und 0,466% Methoxyl.

E.

Für die quantitative Bestimmung der Acetylgruppen (a)⁴³⁾ und des Spaltstückes (b) in der Skelettsubstanz wird $\frac{1}{10}$ Gew.-Teil der nach B. erhaltenen noch feuchten Skelettsubstanz zunächst bei Raumtemperatur (vergl. B.), hierauf im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) Die folgenden Befunde unter 1—6 (s. Tab. auf S. 2358) beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6.

b) Die Skelettsubstanz wird für die quantitative Bestimmung des Spaltstückes⁴⁰⁾ mit 100—200 ccm 0,2-proz. Natronlauge bei Raumtemperatur geführt⁴¹⁾. Der Rückstand (Spaltstück) wird nach den Angaben unter D. a) gewaschen und getrocknet.

Der in 0,2-proz. Natronlauge lösliche Teil der Skelettsubstanz besteht aus polymeren Kohlenhydraten und Natriumacetat. Demnach ist die Menge der in 0,2-proz. Natronlauge löslichen polymeren Kohlenhydrate der Skelettsubstanz = Gewichtsabnahme der Skelettsubstanz durch 0,2-proz. Natronlauge — CO₂-Gehalt der Skelettsubstanz (E. a)⁴⁴⁾.

⁴²⁾ Cellulosechem. **12**, 207—210 [1931]; vergl. Cellulosechem. **11**, 75, Tabelle [1930].

⁴³⁾ Cellulosechem. **12**, 207, Anm. 24 [1931].

⁴⁴⁾ Cellulosechem. **12**, 206, Spalte 1 [1931].

Wir beobachteten an der Skelettsubstanz²³⁾:

	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	verbrauchte ccm n/10 ⁻ Natronlauge	% CO.CH ₂ ²¹⁾		angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	verbrauchte ccm n/10 ⁻ Natronlauge	% CO.CH ₂ ²¹⁾
1	0.4308	4.76	4.64	4	0.4873	5.54	4.78
	0.4086	4.51	4.64		0.4530	5.32	4.93
	0.4367	4.96	4.77		0.4687	5.42	4.86
			Mittelwert 4.68				Mittelwert 4.86
2	0.3640	4.04	4.66	5	0.4404	4.83	4.61
	0.3470	3.98	4.82		0.3724	4.30	4.85
			Mittelwert 4.74				
3	0.2587	2.65	4.30	6	0.4449	4.93	4.66
					0.4827	5.33	4.64

Die folgenden Befunde unter 1—6 beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6.

Wir beobachteten an der Skelettsubstanz²³⁾:

	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	Einwirkungs- dauer der Lauge in Stdn.	Rückstand ³⁹⁾ (Spaltstück) in g	% Spaltstück	Gewichts- abnahme in %	% der in 0.2-proz. Na- tronalauge lös- bar. polymer. Kohlenhydr.
1	0.4221	72	0.2917	69.11	30.89	26.21
	0.3307	120	0.2287	69.16	30.84	26.16
				Mittelwert 69.13		Mittelwert 26.18
2	0.3692	72	0.2558	69.28	30.72	25.98
	0.4319	120	0.2977	68.93	31.07	26.33
				Mittelwert 69.10		Mittelwert 26.15
3	0.3442	72	0.2444	71.00	29.00	24.70
	0.2601	120	0.1845	70.93	29.07	24.77
				Mittelwert 70.96		Mittelwert 24.73
4	0.4015	72	0.2849	70.96	29.04	24.18
	0.4360	96	0.3090	70.87	29.13	24.27
	0.4212	120	0.2988	70.94	29.06	24.20
			Mittelwert 70.92		Mittelwert 24.22	
5	0.3194	72	0.2286	71.57	28.43	23.70
	0.4024	120	0.2891	71.84	28.16	23.43
				Mittelwert 71.70		Mittelwert 23.56
6	0.3008	72	0.2225	73.97	26.03	21.38
	0.3467	120	0.2565	73.98	26.02	21.37
				Mittelwert 73.97		Mittelwert 21.37

F.

Aus den Werten für die Zusammensetzung des Spaltstückes (D. a) und dessen Menge in der Skelettsubstanz (E. b), für den COCH₂-Gehalt der Skelettsubstanz (E. a) und für die Menge der in 0.2-proz. Natronlauge löslichen polymeren Kohlenhydrate in der Skelettsubstanz (E. b) erhält man die Zusammensetzung der untersuchten Skelettsubstanz. Die folgenden Ergebnisse unter 1—6 beziehen sich jeweils auf die Angaben unter A. 1—6.

	1	2	3	4	5	6
% Cellulose	54.12	54.25	55.81	55.64	56.10	57.86
% entacetyliertes Xylan	15.01	14.85	15.15	15.28	15.60	16.11
% CO.CH ₂	4.68	4.74	4.30	4.86	4.73	4.65
% in 0.2-proz. Natronlauge lösliche polymere Kohlenhydrate	26.18	26.15	24.73	24.22	23.56	21.37

Aus den Werten für Cellulose, entacetyliertes Xylan und CO.CH₂ erhält man jeweils die folgenden Beziehungen zwischen (C₆H₁₀O₅)₃:(C₅H₈O₄)₁:(COCH₂)₁.

1	2	3	4	5	6
2.94:1:0.98	2.98:1:1	3.00:1:0.89	2.97:1:1	2.93:1:0.95	2.93:1:0.91

Nach diesen und nach den früher veröffentlichten Ergebnissen⁴⁵⁾ ist der Ausdruck (C₆H₁₀O₅)₃:(C₅H₇O₄·COCH₂)₁ ein chemisches Merkmal der Skelettsubstanz des Buchenholzes.

G.

Zur Darstellung des entacetylierten Xylans wird nach D. erhaltenes noch feuchtes Spaltstück mit 5-proz. Natronlauge, welche 3% Natriumchlorid enthält¹⁴⁾, 3 Stdn. gerührt. Hierauf wird die Cellulose abfiltriert³⁰⁾ und mit wenig Wasser³¹⁾ gewaschen. Das gewöhnlich trübe Filtrat wird durch eine engporige Glasfilter-Nutsche nochmals filtriert. Die klare Lösung wird in einem Mischzylinder mit Eisessig angesäuert, mit etwa dem 3-fachen Volumen gew. Alkohol versetzt und mehrfach geschüttelt. Das gefällte Xylan wird, ohne zu saugen, abfiltriert und mit gew. Alkohol gewaschen. Das Präparat wird in einen Elektrodialysator³⁵⁾ übergeführt, den man in allen Teilen mit Wasser³¹⁾ beschickt, und zunächst ohne Anlegen einer Klemmenspannung unter häufigem Erneuern des Wassers in den Elektrodenzellen von Alkohol befreit. Hierauf schaltet man den Dialysator in den Stromkreis ein. Nach beendeter Elektrodialyse wird das Xylan in einer Soxhlet-Hülse abfiltriert, 24 Stdn. unter Methylalkohol aufbewahrt, im Soxhlet 24 Stdn. mit Methylalkohol und alsdann etwa 30 bis 40 Stdn. mit Äther behandelt. Methylalkohol und Äther werden jeweils nach 10-stdg. Verwendung erneuert. Damit Filterfasern das Xylan nicht verunreinigen, läßt man den Äther aus Hülse und Inhalt bei Raumtemperatur solange verdunsten, bis das Xylan aus der Hülse durch Klopfen leicht entfernt werden kann. Hierauf wird das Xylan zu einem Pulver zerdrückt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet³³⁾, gemahlen³⁴⁾ und gesiebt²⁷⁾. Das dargestellte Xylan enthält 0.1—0.2% Asche und rötet angefeuchtetes Lackmuspapier.

Nach diesem Verfahren erhält man aus dem Spaltstück von 60 g Buchenholz unter Verwendung von 600 ccm 5-proz. natriumchloridhaltiger Natronlauge und 2 l gew. Alkohol etwa 4—4.3 g entacetyliertes Xylan.

⁴⁵⁾ Cellulosechem. 12, 207—210 [1931].

Die Carboxyl- und die Methoxylgruppen des Xylans wurden wie diejenigen der Buchenholz-Cellulose bestimmt (vergl. C.). Für die quantitativen Untersuchungen wurde das Xylan im Hochvakuum bei 77°³⁸⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die folgenden Ergebnisse wurden an einem Xylanpräparat aus dem Holz einer Rotbuche beobachtet, welche im September 1931 bei Neunthausen (Schwarzwald) gefällt wurde. Durchmesser des entrindeten Stammes 3.8 cm; Aschengehalt des Xylanpräparates 0.1%.

angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	durch Xylan verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ²⁾	angew. Sbst. ³⁹⁾ in g	gef. AgJ in g	% OCH ₃
0.4127	1.77	1.89	0.2826	0.0309	1.44
0.3349	1.47	1.93	0.3132	0.0308	1.30
0.3398	1.41	1.83	0.3354	0.0333	1.31
		Mittelwert 1.88			Mittelwert 1.35

Wir danken den HHrn. Fritz Hitzler und Josef Maerkl für die Hilfe bei der Gestaltung des Schriftsatzes.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft verwendet.

396. Erwin Ott, Alfred Langenohl und Willi Zerweck: Über die Darstellung von 1,2-Dicarbonssäure-chloriden durch Einwirkung von Chlor auf die Thio-anhydride.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1937.)

Bei der Darstellung der Chloride von Dicarbonssäuren, die aus räumlichen Gründen sehr beständige innere Anhydride bilden, läßt sich in der aliphatischen Reihe häufig die Ringöffnung auch durch das am energischsten wirkende Mittel, Phosphorpentachlorid, überhaupt nicht mehr erzwingen¹⁾. In solchen Fällen, z. B. bei den Maleinsäuren, gelang trotzdem die Darstellung dadurch, daß man die aus den entsprechenden fumaroiden Säuren durchweg leicht darstellbaren Säurechloride durch Umlagerung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid mit guten Ausbeuten in die maleinoiden Formen verwandeln konnte¹⁾.

In der aromatischen Reihe ist aber dieses Hilfsmittel deshalb nicht anwendbar, weil fumaroide Formen nur bei hydroaromatischen Ringen möglich sind. Die häufige Schwierigkeit der Öffnung sehr beständiger Sauerstoffringe durch Phosphorpentachlorid ist wohl darin begründet, daß die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff nicht in genügendem Maße größer als die zum Chlor ist. Von diesem Gedanken ausgehend, wurde die Einwirkung von trockenem

¹⁾ E. Ott, A. 392, 246 [1912].