

gekocht. Der Niederschlag wird dann mit Wasser ausgekocht. Der in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Rückstand besteht aus orangeroten Kryställchen vom Schmp. $> 310^{\circ}$. Mit alkal. Hydrosulfidlösung erhält man eine rotviolette Küpenlösung, aus der Baumwolle und Wolle nur sehr schwach in gelbrosa Tönen angefärbt werden.

$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. C 69.4, H 4.0, N 4.9. Gef. C 69.6, H 3.9, N 4.8.

Aus dem wäßr. Auszug (s. oben) krystallisiert beim Erkalten das gelbe Pyridiniumbetain VII aus.

10. Karl Freudenberg, Hans Molter und Gustav Dietrich: Bereitung von Xylose aus Buchenholz. Bemerkung über Diacetonglucose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Februar 1945.)

Die Reindarstellung der Xylose und Arabinose aus den leicht hydrolysierbaren Polysacchariden des Laubholzes durch unmittelbare Krystallisation ist mühsam und verlustreich. Wir beschreiben im folgenden ein Verfahren, nach dem die Hälfte der im Buchenholz vorhandenen Xylose (8—10% des Holzes) und der größere Teil der Arabinose (0.3—0.4%) in reinem Zustande gewonnen werden kann. Es bedient sich der Diaceton-Verbindungen, die von denen der übrigen Zucker durch Destillation abgetrennt werden. Zur Trennung der beiden Pentosen dient die leichte Überführbarkeit der Diacetonxylose in die Monaceton-Verbindung durch Säure unter Bedingungen, bei denen die Diacetonarabinose unverändert bleibt.

Aus 500 ccm unvergorener Buchenholz-Sulfitablauge (aus 100 g Holz) wurden über die Diaceton-Verbindung 4—5 g reine Xylose gewonnen.

Wir schätzen den Gehalt des Buchenholzes an Xylose auf 18%, an Arabinose auf 0.5% und an Uronsäuren auf 2—3%. Die letzteren können dadurch gewonnen werden, daß man die rohe Zuckerlösung nach Entfernung der Schwefelsäure und der Kationen über einen Anionenaustauscher führt.

Beim Fichtenholz enthält das entsprechende Hydrolysat 16% des Holzes an Zucker, davon nach der Furfurolbestimmung 4.9% Pentose, auf das Holz bezogen. Die Uronsäuren (1.3% des Holzes, als Pentose berechnet) lassen sich auf einem basischen Austauscher festhalten. Wegen des großen Hexosengehaltes wurde vergoren. Die Ausbeute an Arabinose betrug 0.7% des Holzes, die an Xylose nur 1.4%. Wir schätzen den Gehalt des Fichtenholzes an Arabinose auf 0.8—1.0% und an Xylose auf rund 5%, von denen sich der größere Teil (etwa 4% des Holzes) in den oben erwähnten 4.9% Pentosen befindet, die durch schonende Hydrolyse dem Holz entzogen werden, während rund 1%, bezogen auf das Holz, dem Cellulosenanteil angehört.

In welchem Umfange sich die methoxylhaltigen Zuckeranteile des Laub- und Coniferenholzes (bei der Fichte 2—3%) auf die Pentose-, Uronsäure- und Hexosefraktion des Holzes verteilen, ist nicht aufgeklärt.

Das einfachste Verfahren, Diacetonglucose herzustellen, ist die Umsetzung der α -Glucose mit Aceton in Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen von Schwefelsäure¹⁾. Die Ausbeute beträgt, zusammen mit einer geringen Menge Monacetonglucose wenig mehr als 50% der möglichen.

Auf der Suche nach dem fehlenden Anteil an Glucose wurde gefunden, daß er aus der Acetonlösung bei der Neutralisation der Schwefelsäure zusammen mit den Salzen vollständig ausfällt und bei Zusatz von Wasser als freie Glucose wieder erscheint. Entweder bleibt dieser Teil der Glucose in der entstandenen Mischung von Aceton, Schwefelsäure und Wasser als solcher gelöst, oder es bildet sich ein Schwefelsäureester der Glucose, der in Aceton löslich, als Salz aber unlöslich ist und bei der Berührung des Salzes mit Wasser sofort in Sulfat und Glucose zerfällt. Eine weitere Aceton-Verbindung der Glucose konnte nicht gefunden werden.

Beschreibung der Versuche.

300 g Buchenholz (Trockengewicht 270 g, grobe Sägespäne) werden mit 3.5 l einer 0.4*n* Schwefelsäure 12 Std. gekocht (einschl. Anheizzeit). Dabei werden 25—30% der organischen Substanz in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit und unter vermindertem Druck auf 1 l eingengt. Die saure Flüssigkeit wird mit 100 g Kieselgur versetzt und weiter eingengt, bis die Masse krümelig ist. Sie wird dem Gefäß entnommen, der Rückstand in 300 ccm Wasser aufgenommen, mit 100 g Kieselgur angerührt, wieder wie vorher eingedampft und entnommen. Der jetzt noch verbliebene klebrige Kolbeninhalt wird ebenso behandelt. Die vereinigten Kieselgurmischungen werden im Vak. bei nicht mehr als 60° scharf getrocknet und mit einer unter Eiskühlung bereiteten Mischung von 1.2 l mit Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton und 25 ccm 96-proz. Schwefelsäure übergossen und 15 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach wird abgesaugt und die Kieselgur mit Aceton nachgewaschen. Eine Probe der Masse darf an Wasser keine reduzierenden Stoffe abgeben; andernfalls muß sie nochmals mit Aceton und Schwefelsäure behandelt werden. Die Acetonlösungen werden vereinigt, mit 50-proz. Natronlauge unter Eiskühlung versetzt, bis ein geringer Überschuß an Alkali vorhanden ist, und nach Entfernung des Sulfates, das nochmals mit Aceton durchgeschüttelt wird, mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die Hauptmenge des Acetons wird abdestilliert. Zuletzt wird bei 15 Torr und 80° Badtemperatur weiter von Aceton und Acetonkondensationsprodukten befreit. Das Erwärmen soll nicht zu lange dauern, damit keine Diacetonzucker übergehen.

Nun wird bei 0.5 Torr weiter destilliert. Zwischen 40° und 60° gehen nochmals Acetonkondensate über, danach folgen zwischen 85° und 105° die Diacetonpentosen. Ein Rückstand von Diacetonhexosen und anderen Produkten lohnt nicht die weitere Fraktionierung.

¹⁾ K. Freudenberg und K. Smeykal, B. 59, 107 [1926]; O. Th. Schmidt und A. Simon, Journ. prakt. Chem. [2] 152, 194 [1939].

Die Pentosenfraktion (45 g) wird, gleichgültig ob sie krystallinisch erstarrt oder nicht, mit 1 l 0.04*n* Schwefelsäure von 20° unter Schütteln in wenigen Minuten gelöst. Nach 2½ Stdn. ist die Umwandlung der Diacetonxylose in die Monaceton-Verbindung vollzogen. Die Diacetonarabinose wird mit Petroläther ausgezogen und krystallisiert beim Einengen aus.

Die saure Lösung wird kurz aufgekocht und durch Baryt oder bequemer durch ein Wofatit-M-Filter von Schwefelsäure befreit. Nach der Konzentration krystallisiert der Sirup. Impfen ist vorteilhaft. Die schon reine Xylose (29—30 g) kann aus der 8—10-fachen Menge Methanol umkrystallisiert werden.

Xylose aus Buchenholzsulfitablauge: 1 l unvergorene Ablauge (aus etwa 200 g Holz) wird mit Natronlauge neutralisiert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand (125 g) wird gemahlen, erneut im Vakuumtrockenschrank entwässert und in eine kalt bereitete Mischung von 1.2 l Aceton und 60 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Kleinere Mengen Schwefelsäure sind ungünstig. Die Mischung wird 15 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Bei 15 Torr und 80° Badtemperatur gehen Aceton-Kondensationsprodukte über, bei 0.5 Torr destilliert zwischen 95° und 100° die Xylosefraktion über. Sie krystallisiert alsbald und muß durch Abpressen bei 25° von einem gelben Öl befreit werden. Die Krystallmasse wiegt 15 g und kann leicht nach der oben gegebenen Anweisung auf reine Xylose verarbeitet werden. Nach der Hydrolyse muß durch zweimaliges Ausschütteln mit Petroläther ein Öl entfernt werden. Ausbeute an reiner Xylose 7—10 g.

Auf der Suche nach Nebenprodukten bei der Bereitung der Diaceton-glucose wurde die Acetonlösung¹⁾ mit Bariumhydroxyd neutralisiert, das bis auf einen Wassergehalt von 17—18% [Ba(OH)₂+H₂O] entwässert war. Die Acetonlösung enthielt nur Aceton-Kondensationsprodukte, Diacetonglucose und Monacetonglucose (5—10% des Möglichen). Irgendeine weitere Glucose-Aceton-Verbindung fehlte. Der Rest der Glucose fand sich (bis auf 11%), als die wäßrige Aufschlammung der acetonunlöslichen Bariumverbindungen mit Kohlendioxyd gesättigt wurde. Das im Vak. eingeeengte Filtrat hinterließ einen Sirup, der alsbald krystallisierte und aus Glucose bestand.

Geht man von Glucosehydrat aus, so löst sich in Aceton-Schwefelsäure alles. Benutzt man entwässerte Glucose, so bleibt ein Rest, der sich auch bei verlängerten Schütteln nicht löst. Die Ausbeute, bezogen auf den gelösten Teil, ist in allen Fällen ungefähr die gleiche.
