

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution von Holzpolyosen¹⁾

239. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen²⁾

Von E. Husemann

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1939)

I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die verschiedenen Holzarten enthalten neben Cellulose und Lignin bis zu 30% andere Polysaccharide, die bei den chemischen Aufschlußverfahren zum großen Teil ungenutzt in die Ablaugen gehen. Da in Deutschland jährlich etwa 3 Millionen Tonnen Holz zu Zellstoff verarbeitet werden und die Holzbestände den steigenden Bedarf kaum mehr decken können, ist die Beantwortung der Frage, ob sich diese Polysaccharide ähnlich wie Cellulose zur Herstellung von Fasern und Filmen eignen, von großer wirtschaftlicher Bedeutung. So wurde z. B. von Runkel³⁾ zur Vermeidung des großen Substanzverlustes vorgeschlagen, die Aufschlußverfahren so zu leiten, daß ein großer Teil dieser Polysaccharide im Zellstoff verbleibt und die Ausbeute wesentlich vergrößert.

Da man über die Verwendungsmöglichkeiten dieser Substanzen erst Klarheit gewinnen kann, wenn man ihren chemischen Aufbau und ihre Eigenschaften genau kennt, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, aus verschiedenen Holzarten und

¹⁾ Habilitationsarbeit, eingereicht im Juni 1939 bei der mathem.-naturw. Fakultät der Universität Freiburg/Br. Eine vorläufige Mitt. erschien in Naturw. **27**, 595 (1939).

²⁾ 238. Mitt. vorstehend.

³⁾ R. Runkel, Holz als Roh- und Werkstoff **1**, 121 (1938).

Stroh, das ja auch in steigendem Maße zur Zellstoffgewinnung herangezogen wird, diese Polysaccharide in möglichst schonender Form zu isolieren und ihre Konstitution aufzuklären.

2. Einteilung der Holzpolyosen, Nomenklaturfragen

Ernst Schulze¹⁾, der sich als einer der ersten mit diesen Zellwandbestandteilen beschäftigte, prägte für sie die gemeinsame Bezeichnung Hemicellulosen, da er sie wegen der leichteren Löslichkeit und Hydrolysierbarkeit für unfertige Cellulosen hielt. Diese auch heute noch häufig angewandte Bezeichnung ist nicht glücklich gewählt, da sich durch spätere Untersuchungen²⁾ herausstellte, daß diese Polysaccharide nicht Glucose als Baustein besitzen, sondern aus anderen Zuckern bestehen, so daß keine chemische Beziehung zwischen ihnen und der Cellulose besteht. Abgesehen davon führt der Name Hemicellulosen zu Verwechslungen mit den abgebauten β - und γ -Cellulosen³⁾. Es erscheint daher zweckmäßiger, die Polysaccharide nach dem Vorschlag von Karrer⁴⁾ nach den Zuckern einzuteilen, aus denen sie aufgebaut sind, wie in der Tab. 1 angegeben ist.

Tabelle 1
Einteilung der Polysaccharide nach Karrer

Gruppe	Monosaccharide	Polysaccharide
I. Pentosane	{ d-Xylose l-Arabinose	Xylane Arabane
	{ d-Glucose	Glucane: Cellulose, Stärke, Glykogen, Lichenin
II. Hexosane	{ d-Mannose d-Galaktose d-Fruktose	Mannane Galaktane Fruktane: Inulin, Irisin usw.
III. Pentosan-Hexosane	Pentosen u. Hexosen	z. B. Arabo-Galaktane Xylo-Glucane

¹⁾ E. Schulze, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2277 (1891).

²⁾ Vgl. z. B. Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1935, S. 591; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S. 26.

³⁾ Die stark abgebauten β - und γ -Cellulosen besitzen Polymerisationsgrade unter 150 und sind ebenso wie die Hemicellulosen in Natronlauge löslich.

⁴⁾ P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925, S. 262.

Da es häufig erwünscht ist, die Polysaccharide des Holzes in ihrer Gesamtheit von der Cellulose zu unterscheiden, wurde von Staudinger¹⁾ die Bezeichnung Holzpolyosen eingeführt. Man versteht darunter definitionsgemäß sämtliche Polysaccharide verholzter Zellen mit Ausnahme der Cellulose.

Aus zahlreichen Untersuchungen²⁾ hat sich ergeben, daß in Laubhölzern und Stroh fast ausschließlich Pentosane, insbesondere Xylane vorkommen, während in Nadelholzarten Mannane überwiegen. Ein gemischtes Polysaccharid, ein Arabo-Galaktan, ist im Holz bestimmter Lärchenarten (*larix occidentalis*) bis zu 18% vorhanden³⁾ (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2
Holzanalysen⁴⁾

Holzart	Cellulose in %	Holzpolyosen in %		Lignin in %
		Pentosane	Hexosane	
Fichtenholz ⁵⁾ . .	41,0	6,20	17,80	28,6
Kiefernholz . . .	41,93	8,70	12,78	29,5
Buchenholz . . .	45,41	17,79	4,36	22,7
Birkenholz . . .	41,85	23,20	4,61	28,3

Bei der Betrachtung der Holzanalysen fällt die Tatsache auf, daß in allen Holzarten die Gerüstsubstanz, die Cellulose, chemisch identisch ist, während die Holzpolyosen sich je nach dem Ausgangsmaterial aus verschiedenen Monosacchariden aufbauen; auch die Lignine⁶⁾ der Nadel- und Laubhölzer zeigen erhebliche Unterschiede im Aufbau.

Um einen Überblick über das Gebiet der Holzpolyosen zu bekommen, wurden die Xylane aus Stroh und Buchenholz,

¹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Holz als Roh- und Werkstoff, 2, 321 (1939). K. Hess bezeichnet diese Substanzen als „begleitende Kohlenhydrate“, Buch S. 36; A. G. Norman als „Polyuronide“ wegen ihres Gehaltes an Carboxylgruppen. The Biochemistry of Cellulose usw. Oxford 1937 S. 36.

²⁾ Vgl. S. 14 Anm. 2.

³⁾ L. E. Wise u. F. C. Peterson, Ind. Engng. Chem. 22, 362 (1930); 25, 184 (1933).

⁴⁾ Vgl. bei Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 245.

⁵⁾ Nach Hägglund, Holzchemie, S. 251.

⁶⁾ Nach Hägglund, Holzchemie, S. 140.

ein Mannan aus Fichtenholz und ein Arabo-Galaktan aus Lärchenholz zu den Untersuchungen herangezogen.

3. Bedeutung von Molekülgröße und Gestalt für die physikalischen Eigenschaften von Polysacchariden

Nach zahlreichen Untersuchungen von Staudinger und Mitarbeitern¹⁾ sind für die physikalischen Eigenschaften von makromolekularen Verbindungen, zu denen die Holzpolyosen gehören, zwei Größen von besonderer Bedeutung, nämlich die Gestalt und Größe der Moleküle.

Den Einfluß der Molekülgestalt, d. h. der Art, in der die einzelnen Grundmoleküle aneinandergereiht sind, erkennt man am deutlichsten aus einem Vergleich von Cellulose und Glykogen. Beide Polyaccharide bestehen ausschließlich aus Glucosegrundmolekülen und haben annähernd gleiche Polymerisationsgrade. Trotzdem bildet die Cellulose feste schwerlösliche Fasern, während das Glykogen ein leicht wasserlösliches Pulver darstellt. Dieses gänzlich verschiedene Verhalten beruht auf Unterschieden im Molekülbau. Es ließ sich nachweisen, daß in der Cellulose die Glucosereste linear aneinandergereiht sind²⁾, während das Glykogen³⁾ stark verzweigte, annähernd kugelförmige Makromoleküle besitzt. Das verschiedenartige Verhalten beider Stoffe läßt sich aus den Strukturunterschieden gut verstehen. Bei den langgestreckten Cellulosemolekülen können sich die Assoziationskräfte ungehindert auswirken und verursachen dadurch die Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationsfähigkeit. Im Glykogen ist dagegen eine Parallellagerung von Ketten nicht möglich, und in Übereinstimmung damit ist das Polysaccharid amorph und leicht löslich.

Diese Erkenntnisse haben dazu geführt, eine Einteilung der makromolekularen Substanzen⁴⁾ in Linearkolloide, zu denen die Cellulose gehört, und Sphärokolloide, deren charakteristischer Vertreter das Glykogen ist, durchzuführen.

¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

²⁾ O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Kolloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926).

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

⁴⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

Ein grundlegender Unterschied besteht zwischen beiden Substanzklassen in der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften vom Molekulargewicht. Sphärokolloide sind nahezu unabhängig von der Größe der Moleküle; so sind Glykogene vom Polymerisationsgrad 400—5000 pulverige Substanzen, die sich äußerlich nicht voneinander unterscheiden. Bei der Cellulose ist dagegen eine deutliche Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu erkennen, die sich einmal im Übergang von pulveriger Beschaffenheit zu Faserstruktur etwa bei einem Polymerisationsgrad von 200—300 äußert und besonders deutlich aus der Zunahme der Festigkeit mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen ist (Abb. 1).

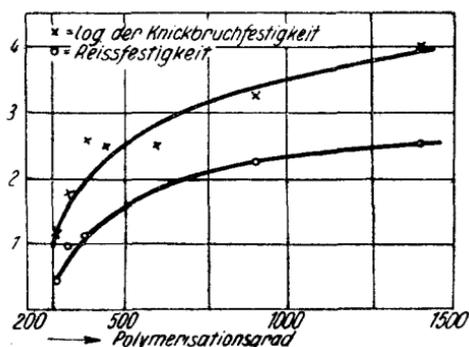


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom Polymerisationsgrad¹⁾

Aus der Kurve, in der die Festigkeitswerte hydrolytisch abgebauter Baumwollcellulosen gegen die entsprechenden Polymerisationsgrade aufgetragen sind¹⁾, läßt sich ablesen, daß unterhalb eines Polymerisationsgrades von etwa 200 die Festigkeitseigenschaften verschwinden, so daß Substanzen dieser Kettenlänge keine faser- und filmbildenden Eigenschaften mehr besitzen.

4. Bestimmung des Molekulargewichtes von Polysacchariden; polymeranaloge Umsetzungen

Wenn man beabsichtigt, das Molekulargewicht von nativen Polysacchariden zu bestimmen, muß man sich Klarheit darüber

¹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Holz als Roh- und Werkstoff 2, 321 (1939).

verschaffen, ob bzw. in welchem Ausmaß Abbauvorgänge bei der Isolierung stattfinden. Man darf also erst dann vom Molekulargewicht der Buchencellulose oder des Stroh-Xylans sprechen, wenn nachgewiesen wurde, daß kein Abbau vor sich gegangen ist. Wie im folgenden gezeigt wird, gelang es, die Xylane aus Stroh und Buchenholz, sowie das Arabo-Galaktan aus Lärchenholz unabgebaut zu gewinnen, während die Cellulose und das Fichten-Mannan durch die Chlordioxydbehandlung möglicherweise in geringem Maße abgebaut werden¹⁾.

Wie oben ausgeführt, sind Molekülgröße und Gestalt von maßgeblichem Einfluß auf die Eigenschaften der Polysaccharide. Ihre Bestimmung gehört also zu den Hauptaufgaben der Konstitutionsermittlung. Wenn man das Molekulargewicht bestimmen will, so muß als erstes das Teilchengewicht in Lösung ermittelt werden. Dies wurde in dieser wie in früheren Arbeiten auf diesem Gebiet²⁾ durch direkte osmotische Messungen in der von G. V. Schulz³⁾ beschriebenen Apparatur vorgenommen. Da die hier untersuchten Substanzen verhältnismäßig niedere Teilchengewichte besitzen, waren die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz nur gering und die $\lim \frac{p}{c}$ -Werte konnten eindeutig durch Extrapolation gewonnen werden⁴⁾. Zweitens muß festgestellt werden, ob die Teilchen in den Lösungen Einzelmoleküle sind oder Assoziationsprodukte von kleinen Molekülen. Da die Partikel in den Lösungen von Polysacchariden die Größe von Kolloidteilchen besitzen, ist also zu prüfen ob Molekül- oder Mizell-Kolloide⁵⁾ vorliegen.

Eine Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten läßt sich auf Grund der verschiedenen Beständigkeiten von

¹⁾ Vgl. S. 43. Über die Einwirkung von Chlordioxyd auf Cellulose, vgl. H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2502 (1937).

²⁾ Vgl. z. B. H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 115 (1937).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt A 176, 317 (1936).

⁴⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 23, 68 (1918); 49, 60 (1929).

⁵⁾ Über die Einteilung der Kolloide, vgl. H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1682 (1935).

Molekülen und Mizellen treffen; in einem Molekül sind alle Atome durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft; aus diesem Grunde sind Moleküle stabile Gebilde, deren Größe auch bei chemischen Umsetzungen erhalten bleibt. Mizellen sind dagegen labile Assoziate, in denen die kleinen Einzelmoleküle nur durch schwache Nebenvalenzkräfte zusammengehalten werden.

Auf Grund von derartigen Überlegungen wurde von Staudinger und Mitarbeitern¹⁾ an synthetischen Hochpolymeren in den „polymeranalogen Umsetzungen“ eine Methode ausgearbeitet²⁾, die eine eindeutige Entscheidung gestattet. Man versteht unter einer polymeranalogen Umsetzung die Überführung eines makromolekularen Stoffes in ein Derivat unter Erhaltung des Polymerisationsgrades. Auf dem Gebiet der Polysaccharide wurde auf diesem Wege gezeigt, daß es gelingt, Cellulosen³⁾, Stärken⁴⁾ und Glykogene⁵⁾ in Triacetate überzuführen und aus diesen die Polysaccharide zurückzuerhalten, ohne daß sich der Polymerisationsgrad bei diesen Umsetzungen ändert. Es ergibt sich aus diesem Befund, daß alle 3 Substanzen Molekülkolloide darstellen.

Bei Ausführung derartiger Umsetzungen muß selbstverständlich jeder Abbau sorgfältig vermieden werden; beispielsweise dürfen Mineralsäuren, die hydrolysierend wirken, nicht verwendet werden, und in Anwesenheit von Alkali muß Luftsauerstoff völlig ausgeschlossen werden⁶⁾, da die Polysaccharide sonst oxydativ abgebaut werden. Außerdem weisen die Substanzen große Unterschiede in der Spaltbarkeit auf. So gelingt es z. B. unter bestimmten Bedingungen, Cellulose polymer-

¹⁾ Vgl. z. B. H. Staudinger u. V. Wiedersheim, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2406 (1929).

²⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 84 (1934).

³⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

⁵⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

⁶⁾ H. Staudinger u. J. Jurisch, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2283 (1938).

analog zu nitrieren¹⁾, während bei Stärken²⁾ und Arabo-Galaktanen unter den gleichen Bedingungen ein erheblicher Abbau stattfindet.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, lassen sich an den Holzpolyosen polymeranaloge Umsetzungen durchführen. Die Auswahl der Derivate ergab sich aus den Löslichkeitsverhältnissen. Die Acetate, die bei anderen Polysacchariden häufig zu den Untersuchungen herangezogen wurden, ebenso die Nitrate der Xylane sind in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Aus diesem Grunde wurden die gut löslichen Äther und Ätheracetate zu den Messungen verwandt. Aus dem Fichten-Mannan ließ sich in besonders schonender Art ein gemischter Ester mit Benzoyl- und Acetylgruppen im Molekül herstellen. Die Bestimmung der Polymerisationsgrade erfolgte durch osmotische Messungen in der von G. V. Schulz³⁾ beschriebenen Apparatur.

Tabelle 3
Polymeranaloge Umsetzungen an Polysacchariden

Polymerisationsgrade der		
Cellulosen ⁴⁾	Cellulose-triacetate	Cellulosen aus Triacetaten durch Verseifung erhalten
500	505	490
790	795	780
1000	970	955
1570	1670	1680
Xylan aus Stroh	Methyl-Xylan	Methyl-Acetyl-Xylan
119	113	123
Xylan aus Buche	Benzyl-Acetyl-Xylan	—
150	147	—
Mannan aus Fichte	Benzoyl-Acetyl-Mannan	—
160	147	—
Arabo-Galaktane aus Lärche	Arabo-Galaktan-Acetate	Arabo-Galaktane aus Acetaten durch Verseifung erhalten
220	210	197
267	287	—

¹⁾ H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 317 (1936).

⁴⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

Aus den Messungen geht hervor, daß alle Holzpolyosen ebenso wie Cellulose, Stärke und Glykogen Molekülkolloide darstellen. Es war nun noch zu untersuchen, welche Polymerisationsgrade sie im unangebauten Zustand besitzen. Bei der Cellulose ist es nicht möglich, den Wert anzugeben, da eine Isolierung unter Vermeidung jeglichen Abbaus bisher nicht möglich war. Die angegebene Zahl von 1500 ist also ein Mindestwert. Dagegen ließen sich bei der Gewinnung von Xylanen und Arabo-Galaktan Abbauvorgänge vermeiden, so daß die Polymerisationsgrade den nativen Produkten zukommen. Das Fichten-Mannan ist möglicherweise nativ etwas höhermolekular, da es sich erst nach Entfernung des Lignins mittels Chlordioxyd aus dem Holz extrahieren läßt. Die Übersicht über die erhaltenen Werte in Tab. 4 verdeutlicht die großen Unterschiede, die zwischen den Polymerisationsgraden von Cellulose und den Holzpolyosen bestehen.

Tabelle 4
Polymerisationsgrade von Polysacchariden

Substanz	Polymerisationsgrad	Bemerkungen
Cellulose aus Holz . . .	1500	Mindestwert
Arabo-Galaktan aus Lärchenholz	220	nativ
Xylane aus Stroh und Buchenholz	150	nativ
Mannan aus Fichtenholz .	160	evtl. etwas abgebaut

5. Bestimmung der Form der Makromoleküle

Außer der Molekülgröße ist, wie schon erwähnt, die Form der Moleküle von großem Einfluß auf das Verhalten der Polysaccharide im festen Zustand wie in Lösung. Anhaltspunkte darüber, ob die Moleküle langgestreckt oder kugelig sind, lassen sich durch Messung der Strömungsdoppelbrechung¹⁾ gewinnen. Außerdem unterscheiden sich langgestreckte und kugelförmige Moleküle durch ihr Verhalten in der Ultrazentrifuge²⁾. Die größte Bedeutung zur Bestimmung der Gestalt

¹⁾ R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A 150, 257 (1930).

²⁾ The Svedberg, Kolloid-Z. 51, 10 (1930).

von Molekülen haben jedoch wegen ihrer einfachen Ausführung die Viscositätsmessungen gewonnen.

Nach ihrem viscosimetrischen Verhalten unterscheidet man 4 Gruppen von Substanzen:

1. Stoffe mit Kugelmolekülen. Sie gehorchen dem Einsteinschen Viscositätsgesetz¹⁾:

$$\eta_{sp} = \frac{Kc}{s}; \quad (1)$$

darin bedeutet η_{sp} die Viscositätserhöhung $\eta_{rel} - 1$, c die Konzentration in g/Liter und s die Dichte der Substanz. Die Konstante K hat theoretisch den Wert von 0,0025, sie besitzt jedoch höhere Werte, wenn die Moleküle solvatisiert sind²⁾.

Das Gesetz sagt aus, daß die spezifische Viscosität einer Lösung nur von dem Gesamtvolumen der gelösten Substanz abhängt, jedoch nicht davon, ob viele kleine oder wenige große Teilchen darin enthalten sind.

2. Stoffe mit unverzweigten Fadenmolekülen. Für Lösungen dieser Produkte gilt das Staudingersche Viscositätsgesetz³⁾:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot P \cdot c \quad (2)$$

(P = Polymerisationsgrad, c = Konz. in g/Liter). K_m ist eine Konstante, die für Celluloseacetate in *m*-Kresol⁴⁾ z. B. einen Wert von $6,3 \cdot 10^{-4}$ besitzt und für Cellulosen in Schweizer Reagens $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt.

3. Stoffe mit verzweigten Fadenmolekülen. Auch diese Stoffe gehorchen bei gleichbleibender Verzweigung dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, wie an Polystyrolen⁵⁾ und Stärken⁶⁾ gezeigt wurde. Die K_m -Konstanten dieser Produkte sind jedoch kleiner als bei unverzweigten Fadenmolekülen. So ergaben sich bei Stärkeacetaten Werte von $1 \cdot 10^{-4}$ ⁶⁾, die etwa 6-mal kleiner

¹⁾ A. Einstein, Ann. Physique 4, 19, 289 (1906).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1691 (1935).

³⁾ H. Staudinger, Buch S. 56.

⁴⁾ H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

⁵⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

⁶⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

sind als die für Cellulose gefundenen Daten. Aus der Größe der K_m -Konstanten kann man Rückschlüsse auf den Grad der Verzweigung ziehen.

4. Stoffe mit Fadenmolekülen unbekanntes Baues, z. B. Polyvinylchloride und Polyacrylsäureester, bei denen die K_m -Werte mit steigendem Polymerisationsgrad kleiner werden ¹⁾.

Die Bestimmung der K_m -Konstanten, die zur Untersuchung der Molekülform notwendig ist, erfolgt so, daß man auf osmotischem Wege die Polymerisationsgrade bestimmt, die η_{sp}/c -Werte in verdünnter Lösung mißt und beide Daten in die Gleichung einsetzt.

In der folgenden Tab. 5 sind die auf diesem Wege ermittelten Konstanten für einige Polysaccharide zusammengestellt.

Tabelle 5
 K_m -Konstanten einiger Polysaccharide

Substanz	$K_m \cdot 10^4$	Lösungsmittel
Cellulose	5,0	Schweizers Reagens
Salep-Mannan ²⁾	4,4	„ „
Fichten-Mannan	4,4	„ „
Xylane aus Stroh und Buche	5,0	„ „
Stärke	0,6	Formamid
Arabo-Galaktan aus Lärche .	0,25	Wasser

Ein Vergleich ergibt, daß eine Anzahl von Substanzen, nämlich Cellulose, die Xylane und Mannane übereinstimmende Werte aufweisen. Sie müssen also alle annähernd die gleiche langgestreckte Form besitzen. Ganz anders verhalten sich Stärke und Arabo-Galaktan; aus den 8- bzw. 20-mal kleineren Konstanten kann man schließen, daß ihre Moleküle bei gleichem Polymerisationsgrad sehr viel kürzer sein müssen.

Die Frage, wodurch diese Molekülverkürzung zustande kommt, läßt sich in manchen Fällen durch sog. Endgruppenbestimmungen entscheiden.

Derartige Methoden wurden von Staudinger und Mitarbeitern ³⁾ zuerst an Polyoxymethylenen und Polyäthylenoxyden

¹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

²⁾ Unveröffentlichte Messungen von Verf.

³⁾ H. Staudinger, R. Signer, M. Lüthy u. H. Johner, Liebigs Ann. Chem. 474, 162 (1929).

ausgearbeitet. Bei Polysacchariden hat die Methode von Haworth und Machemer¹⁾ besondere Bedeutung gewonnen. Die Autoren führten abgebaute Cellulose in den Methyläther über, hydrolysierten diesen durch Behandlung mit Salzsäure und trennten die in geringer Menge im Gemisch vorhandene Tetramethylglucose durch fraktionierte Destillation ab. Von besonderem Interesse sind die an Stärken erhaltenen Resultate. Hier isolierten die Autoren unabhängig von der Viscosität der Ausgangsprodukte etwa 5% Tetramethylglucose, eine Menge, die einer Kettenlänge von 25—30 Glucosegliedern entspricht. Da durch polymeranaloge Umsetzungen nachgewiesen worden war, daß die Stärken sehr viel höhere Polymerisationsgrade besitzen, konnte die Annahme von Haworth²⁾, daß die Kolloidteilchen in Stärkelösungen Assoziate aus kurzen Kettenmolekülen seien, nicht zutreffen³⁾, sondern es konnte geschlossen werden, daß die Molekülverkürzung nicht durch Knäuelung, sondern durch starke Verzweigung der Ketten zustande kommt.

Durch Kombination von osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen, viscosimetrischen Längenmessungen und Prüfung auf Verzweigung durch Endgruppenmethoden lassen sich also exakte Aussagen über den Bau von Polysaccharidmolekülen machen.

Von den Holzpolyosen wurde bisher nur das Xylan auf seinen Gehalt an „Endgruppen“ untersucht⁴⁾. Es ergab sich dabei, daß auf 18—20 Xylosen eine Endgruppe kommt. Haworth und Mitarbeiter schlossen daraufhin auf eine der Stärke entsprechende Struktur⁵⁾. Nach viscosimetrischen Untersuchungen besitzt das Xylan jedoch langgestreckte Kettenmoleküle, da seine K_m -Konstante mit derjenigen der Cellulose

¹⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London), 1932, 2270.

²⁾ W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London), 1932, 2375; 1935, 1201.

³⁾ Über die Anwendbarkeit von Endgruppenmethoden zur Bestimmung der Kettenlänge vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant 36, 559 (1938).

⁴⁾ Bywater, Haworth, Hirst u. Peat, J. chem. Soc. (London), 1937, 1983.

⁵⁾ Über die Verzweigung des Stärkemoleküls vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

übereinstimmt. Beide Befunde lassen sich durch die Annahme vereinen, daß die Xylanmoleküle nur kurze Seitenketten besitzen, die die Länge der Ketten nicht wesentlich beeinflussen; diese sind möglicherweise für die im Vergleich zu Cellulosen gleichen Polymerisationsgrades erhöhte Löslichkeit der Xylane verantwortlich, da Seitenketten die Löslichkeit begünstigen¹⁾.

Die Verzweigung der Polysaccharide kann man sich so vorstellen, daß gleichlange unverzweigte Ketten untereinander ätherartig verknüpft sind. Ob die Moleküle eine nahezu gestreckte Form besitzen oder stark verkürzt sind, hängt vom Abstand der Verbindungsstellen ab. Bei den Xylanen müssen, wenn diese Vorstellung zutrifft, die Einzelketten nahe an den nichtreduzierenden Enden miteinander verknüpft sein, wie rein schematisch die Abb. 2, S. 26 zeigt. Bei der Stärke werden dagegen die Verknüpfungsstellen dicht beieinanderliegen, so daß eine Einzelkette die Länge des Gesamtmoleküls nur wenig vergrößert (vgl. Abb. 3, S. 26).

6. Polymolekularität

Bei allen Betrachtungen ist bisher die für makromolekulare Verbindungen charakteristische Tatsache nicht berücksichtigt worden, daß diese Substanzen, wie von Staudinger²⁾ nachgewiesen wurde, im allgemeinen nicht aus Molekülen gleicher Größe bestehen, sondern nur „polymereinheitlich“³⁾ sind, d. h. Gemische von gleichgebauten aber verschiedenen großen Molekülen darstellen. Diese als Polymolekularität⁴⁾ bezeichnete Erscheinung ist nun nicht eine im allgemeinen störende und die Meßgenauigkeit verschlechternde nebensächliche Eigenschaft, sondern sie ist in gesetzmäßiger Weise mit dem Bildungsvorgang der Stoffe verknüpft. So konnte G. V. Schulz⁵⁾ z. B. die Anteile der einzelnen Polymerisationsgrade an der Gesamtsubstanz bei Polymerisaten rechnerisch erfassen. Bei Eiweißstoffen liegen die Verhältnisse anders. Svedberg⁶⁾ zeigte durch Messungen mit

¹⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 221 (1932).

²⁾ H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59**, 3019 (1926).

³⁾ H. Staudinger, *Z. angew. Chem.* **42**, 67 (1929).

⁴⁾ G. V. Schulz, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **44**, 102 (1938).

⁵⁾ G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. Abt. B* **32**, 27 (1936); **30**, 379 (1935).

⁶⁾ The Svedberg, *Kolloid-Z.* **51**; 10 (1930).

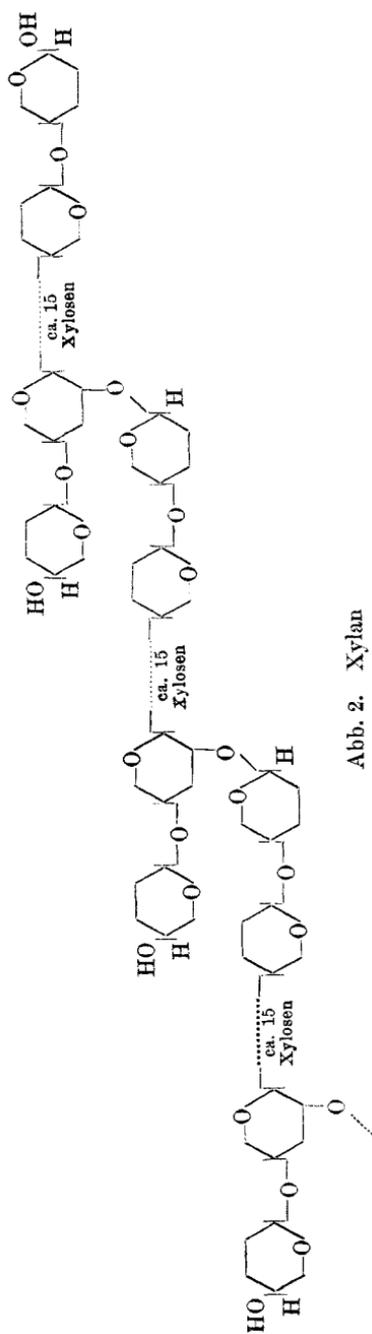


Abb. 2. Xylan

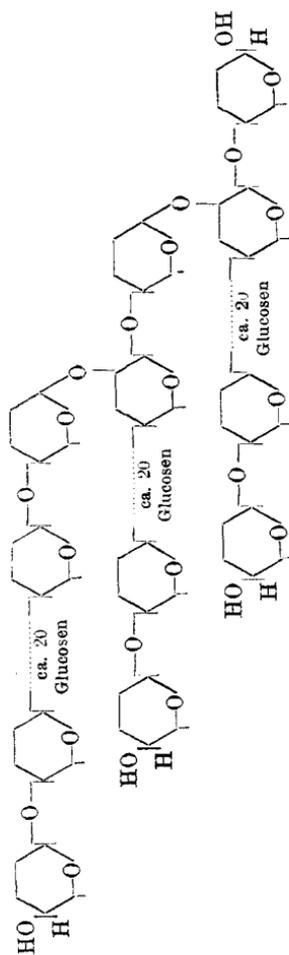


Abb. 3. Stärke

der Ultrazentrifuge, daß in einigen Eiweißstoffen sämtliche Teilchen die gleiche Größe besitzen. Allerdings weiß man in diesem Falle nicht, ob die gemessenen Teilchen Moleküle sind oder Mizellen.

Die Frage, ob native Polysaccharide polymolekular sind oder aus Molekülen gleicher Länge bestehen, ist schwer zu entscheiden, da im allgemeinen z. B. bei der Cellulose ein Abbau bei der Isolierung nicht zu vermeiden ist. Bei der Fraktionierung einer Nitrocellulose zeigte G. V. Schulz¹⁾, daß die Verteilung der einzelnen Polymerisationsgrade sich grundsätzlich von der bei synthetischen Produkten unterscheidet und schloß daraus, daß der Bildungsmechanismus ein anderer sein muß. Da das Buchen-Xylan zum Teil sehr wenig fest im Holz gebunden ist und sich aus diesem Grunde ohne Abbau isolieren läßt, erwies es sich als geeignet für derartige Untersuchungen.

Die Möglichkeit, ein polymolekulares Gemisch in Anteile höheren und niederen Polymerisationsgrades zu zerlegen, beruht darauf, daß die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Wenn man also die Substanz löst und dann durch Zugabe von Fällungsmittel das Lösungsmittel immer mehr verschlechtert, so werden zuerst die längeren Moleküle in dem Gemisch unlöslich werden und ausfallen. Durch stufenweise Zugabe des Fällungsmittels und jeweilige Abtrennung des Ausgefällten kann man die Substanz in verschiedene Fraktionen unterteilen, deren Molekulargewicht, gemessen durch Bestimmung der spezifischen Viscosität, von Fraktion zu Fraktion sinkt²⁾. Ein völlig anderes Ergebnis lieferte eine derartige Untersuchung am Buchen-Xylan, wie die Tab. 6 zeigt.

Tabelle 6
Fraktionierung von Xylan A aus Buchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$[\alpha]_D^{in 0}$
I	0,11	5,0	5,0	0,074	— 88
II	0,27	12,3	17,3	0,075	— 88
III	1,10	50,0	67,3	0,075	— 88
IV	0,60	27,2	94,5	0,072	— 85
V	0,12	5,5	100,0	0,052	— 74

¹⁾ Vgl. Anm. 5, S. 25.

²⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926).

Wie man sieht, besitzen 95% der Gesamtsubstanz die gleiche Kettenlänge. Das Buchen-Xylan ist somit die erste hochmolekulare Substanz, die nur Ketten einheitlicher Länge besitzt, von der durch chemische Untersuchungen mit Sicherheit nachgewiesen wurde, daß sie makromolekular und nicht micellar gebaut ist. Gleiche Resultate wurden am Xylan aus Stroh erhalten. Die Einheitlichkeit der Xylane zeigt, daß die Bildung dieser Polysaccharide ganz anders vonstatten gehen muß als die in vitro ausgeführten Polykondensationen.

Das ebenfalls ohne Abbau zu isolierende Arabo-Galaktan aus Lärchenholz, das vermutlich als Reservesubstanz dient, läßt sich zum Unterschied von den Xylanen in Fraktionen verschiedenen Polymerisationsgrades zerlegen (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7.

Fraktionierung von Arabo-Galaktan aus Lärchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$[\alpha]_D$ in °
I	1,30	9,3	9,2	—	—
II	5,60	40,0	49,3	0,0071	17,0
III	2,60	18,7	68,0	0,0061	16,5
IV	2,85	20,3	88,3	0,0054	17,0
V	1,35	9,6	97,9	0,0045	16,5
VI	0,30	2,1	100,0	0,0032	—

Die in den Fraktionen übereinstimmenden Drehwerte schließen eine Aufteilung in ein Araban und ein Galaktan aus.

Es ist natürlich verfrüht, von diesen wenigen Versuchen an relativ kurzkettigen Verbindungen auf die übrigen Polysaccharide zu schließen, insbesondere, da die Möglichkeit besteht, daß das besonders empfindliche Arabo-Galaktan ursprünglich einheitlich war und erst nachträglich im Holz durch Luft-sauerstoff, hydrolysierende Einflüsse oder Bakterien teilweise abgebaut wurde.

7. Bedeutung der Ergebnisse für die technische Verwendbarkeit von Holzpolyosen

Aus dem Befund, daß sämtliche untersuchten Holzpolyosen Polymerisationsgrade zwischen 150 und 220 besitzen, folgt

eindeutig, daß diese Substanzen keine faser- und filmbildenden Eigenschaften aufweisen können (vgl. Abb. 1). Es ist also nicht möglich, durch ein Verbleiben dieser Substanzen im Kunstseiden-Zellstoff die Faserausbeute zu erhöhen. Auch noch aus einem anderen Grunde wirkt sich eine Beimengung von Holzpolyosen ungünstig aus, wie die Tab. 8 zeigt, in der die Löslichkeiten von Holzpolyosen und ihren Derivaten mit den entsprechenden Celluloseabkömmlingen verglichen werden.

Tabelle 8
Löslichkeit von Cellulose und Holzpolyosen

Substanz	Polysaccharid			Acetat		Nitrat	
	Lösungsmittel			Lösungsmittel		Lösungsmittel	
	Schweiz. Reagens	Natron-lauge	Wasser (kalt)	Chloroform	m-Kresol	Aceton	Butylacetat
Cellulose	löslich	zum Teil löslich	unlös.	löslich	löslich	löslich	löslich
Xylan.	„	löslich	„	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.
Mannan.	„	„	zum Teil löslich	löslich	löslich	„	„
Arabo-Galaktan	„	„	löslich	„	„	löslich	löslich

Die Polysaccharide selbst sind alle in verdünnter Lauge, zum Teil sogar in Wasser löslich. Diese Tatsache bringt es mit sich, daß sie beim Waschen aus Kunstseiden und Zellwollen herausgelöst werden zusammen mit den stark abgebauten β - und γ -Cellulosen. Die Unlöslichkeit der Xylan-Acetate ist für die Herstellung der Acetatseiden sehr ungünstig, da sich die ungelösten gequollenen Partikel nur schlecht aus der Spinnlösung entfernen lassen. Es ergibt sich aus diesen Befunden, daß die Holzpolyosen aus Kunstseiden-Zellstoffen nach Möglichkeit entfernt werden müssen. Aber auch bei der Herstellung von Nitrocellulose-Sprengstoffen treten Komplikationen auf durch die Unlöslichkeit von Xylan-Nitraten. Einzig im Papierzellstoff kann ein Gehalt von Holzpolyosen günstig sein, da diese eine Verleimung des Papiers herbeiführen durch Verbleiben der einzelnen Fasern.

II. Spezieller Teil

A. Xylane aus Weizenstroh und Buchenholz

1. Frühere Untersuchungen

Die Xylane gehören neben der Cellulose zu den verbreitetsten Polysacchariden. Sie sind in fast allen verholzten Pflanzenzellen in größerer oder kleinerer Menge vorhanden; beispielsweise enthält Weizenstroh 25 % und Buchenholz etwa 20 % Xylan. An anderen Vorkommen seien noch Espartogras, Kirschen- und Kastanienholz, Kirschkerne, Hollundermark und Zuckerrohr genannt¹⁾. Nadelhölzer enthalten nur geringe Mengen an Pentosanen.

Während Thomsen²⁾ das dem Holzgummi zugrunde liegende Polysaccharid wegen seiner Elementarzusammensetzung entsprechend $C_6H_{10}O_5$ für ein Hexosan hielt, stellten Wheeler und Tollens³⁾ fest, daß sich nach vollständiger Hydrolyse eine Pentose isolieren ließ mit dem $[\alpha]_D$ -Wert von 18—19°. Sie bezeichneten diesen Zucker wegen seiner Herkunft aus Holz als Xylose. Von Tollens und Mitarbeitern⁴⁾ wurden später genaue Bestimmungsmethoden für Pentosen ausgearbeitet und der Gehalt vieler Pflanzenarten an Xylanen bestimmt. Die nach der Tollenschen Methode durch Extraktion von Holz mit Natronlauge und Ausfällung des Polysaccharids durch Alkohol bzw. Essigsäure erhaltenen Produkte enthielten geringe Mengen von Lignin und Araban. Zur Herstellung von reinem Xylan wurde von Salkowsky⁵⁾ eine Ausfällung aus Natronlauge durch Zusatz von Fehlingscher Lösung als Kupfer-Alkaliverbindung vorgenommen. Heuser⁶⁾ glaubte durch Verwendung von gebleichtem Strohzellstoff als Ausgangsmaterial

¹⁾ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen bei P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig 1925, S. 125; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S. 37; Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 1935, S. 591; E. Hägglund, Holzchemie, 1939, S. 104.

²⁾ Th. Thomsen, J. prakt. Chem. 19, 146 (1879).

³⁾ H. I. Wheeler u. B. Tollens, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1046 (1889).

⁴⁾ M. Krüger u. B. Tollens, Angew. Chem. 1886, 43.

⁵⁾ E. Salkowsky, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 34, 162 (1901); 35, 240 (1902).

⁶⁾ E. Heuser, J. prakt. Chem. 103, 78 (1921).

zu besonders reinen Substanzen zu gelangen, ohne zu beachten, daß bei dem Aufschluß und der Bleiche ein erheblicher Abbau vor sich geht. Eine größere Bedeutung kommt der Chlordioxyd-Methode von Schmidt und Graumann¹⁾ zu, da sich gezeigt hat, daß dieses Reagens Polysaccharide nur wenig abbaut²⁾. Während allgemein angenommen wurde, daß die Xylose der einzige am Aufbau des Xylans beteiligte Zucker sei, ergaben die Untersuchungen von Haworth und Mitarbeitern³⁾, daß im Xylan aus Espartogras etwa 6% Arabinose enthalten sind. Dieser Befund wurde von Voss, Bauer und Pfirschke⁴⁾ an Xylanen aus Kirsch- und Pflaumenkernen, Walnußschalen und Buchenholz bestätigt. Das Verhältnis von Xylose zu Arabinose beträgt im Mittel 8:1. Man müßte das Polysaccharid also exakterweise als Arabo-Xylan bezeichnen.

Außer den Zuckern wurden unter den Hydrolysenprodukten der Xylane verschiedentlich Uronsäuren aufgefunden⁵⁾, außerdem ließ sich selbst an sorgfältig gereinigten Präparaten ein Methoxylgehalt von 1,5—2% feststellen⁵⁾. Mit der genauen Bestimmung dieser Carboxyl- und Methoxylgruppen im Buchen-Xylan haben sich außer einer Reihe von englischen Forschern⁶⁾, insbesondere E. Schmidt und Mitarbeiter⁷⁾ beschäftigt. Sie isolierten das Xylan auf folgendem Wege. Aus Buchenholz, das mit 0,25%-iger Chlordioxydlösung erschöpfend behandelt worden war, extrahierten sie mit 0,2%-iger Natronlauge ein „leicht lösliches“, und durch Behandeln mit 5%-iger Lauge ein „schwer lösliches“ Xylan. Das letzte Produkt besitzt nach ihren Untersuchungen auf 16 Xylosereste je eine Methoxyl- und eine Carboxylgruppe. Es soll außerdem mit

¹⁾ E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1867 (1921).

²⁾ H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2502 (1937).

³⁾ Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. (London) **1934**, 1917.

⁴⁾ W. Voss, R. Bauer u. J. Pfirschke, Liebigs Ann. Chem. **534**, 135 (1938).

⁵⁾ M. H. O'Dwyer, Biochem. J. **20**, 656 (1926).

⁶⁾ Vgl. bei A. G. Normann, The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides etc., Oxford 1937, S. 53.

⁷⁾ E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebaur u. W. Simson, Cellulosechemie **13**, 129 (1932).

der Cellulose in einem stöchiometrischen Gewichtsverhältnis stehen.

Die Frage, in welcher Art die einzelnen Zuckermoleküle miteinander verbunden sind, wurde von Hampton, Haworth und Hirst¹⁾ bearbeitet. Es gelang ihnen, bei der Hydrolyse des Methyläthers eine methylierte Biase zu erhalten, die bei Oxydation und Spaltung 2,3,4-Trimethyl-d-xylopyranose und 2,3,5-Trimethyl-d-xylon-säure- γ -Lakton ergab. Danach besteht das Xylan aus Xylo-pyranosen, die in 1,4-Stellung miteinander verknüpft sind. Aus der stark negativen Drehung schließen die Autoren auf das Vorliegen von β -glucosidischen Bindungen. Die Xylanformel unterscheidet sich von der der Cellulose nur durch das Fehlen der primären Alkoholgruppe (Abb. 4).

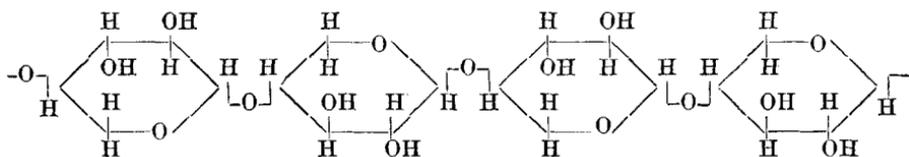


Abb. 4. Kettenformel des Xylan

Über die Molekülgröße von Xylanen liegen bisher wenige Angaben vor. Bei dem Versuch, das Molekulargewicht durch eine „Endgruppenmethode“ zu bestimmen, isolierten Haworth und Mitarbeiter²⁾ bei der Hydrolyse des Methyläthers 6% Trimethylarabinose, die einer Kettenlänge von 18—20 entsprechen würde. Da jedoch die entsprechenden reduzierenden Endgruppen nicht nachzuweisen waren, hielten die Autoren eine verzweigte Struktur mit Seitenketten von 18—20 Xylose-resten für wahrscheinlich. Aus Viskositätsmessungen berechneten sie mit der Staudingerschen Cellulosekonstanten Polymerisationsgrade zwischen 70 und 80, die einem Molekulargewicht von etwa 10000 entsprechen. Da, wie mehrfach dargelegt wurde³⁾, Molekulargewichtsbestimmungen nach einer Endgruppenmethode keine eindeutigen Resultate liefern, und da

¹⁾ J. chem. Soc. (London) 1929, 1739.

²⁾ Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. (London) 1934, 1917.

³⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant 36, 559 (1938).

außerdem keine Vorsichtsmaßregeln beachtet wurden, um einen Abbau zu verhindern, lassen diese Ergebnisse keine Schlüsse zu auf die ursprüngliche Größe der Xylanmoleküle.

2. Xylan aus Weizenstroh

a) Die Herstellung von Xylan I sowie Methyl- und Methyl-Acetyl-Derivaten

Da über die Löslichkeitsverhältnisse der Xylane und ihrer Derivate keine genauen Angaben vorlagen, wurde aus Weizenstroh, das nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt¹⁾ mit Chlordioxyd aufgeschlossen worden war, durch Extraktion mit Natronlauge ein als Xylan I bezeichnetes Präparat isoliert (vgl. S. 57). Diese Substanz diente als Modell zum Studium der Eigenschaften und Umsetzungsmöglichkeiten von Xylanen. Die Frage, inwieweit das Chlordioxyd abbauend auf das Xylan wirkt, wurde im Anschluß daran untersucht.

Das Xylan I ist ein weißes Pulver, das in 6^o/_o-iger Natronlauge einen $[\alpha]_D$ -Wert von -87° besitzt. Es ist in Natronlauge und Schweizers Reagens bei Zimmertemperatur und in Wasser und Formamid bei 90° löslich.

Bei dem Versuch, Derivate herzustellen, zeigte sich, daß das Nitrat sowie das Acetat in den bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind²⁾, zu osmotischen Messungen also nicht verwendet werden können.

Als geeignetes Derivat erwies sich der Methyläther, der nach den Angaben von Haworth und Mitarbeitern³⁾ durch Zugabe von Dimethylsulfat zur Lösung in Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff gewonnen wurde. Das Produkt besitzt nach einmaliger Methylierung einen Methoxylgehalt von 32^o/_o (Dimethylxylan enthält 38^o/_o) und ist in kaltem Wasser und Chloroform leicht löslich (Methylxylan I).

Ein Teil der Substanz wurde mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert, um die freien Hydroxylgruppen, die Anlaß zu Assoziationen geben könnten, zu substituieren (Methyl-Acetyl-Xylan I).

¹⁾ E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebaur, *Cellulosechemie* **12**, 201 (1931).

²⁾ Vgl. R. Bader, *Chemiker-Ztg.* **19**, 55, 78 (1895).

³⁾ Haworth, Hirst u. Oliver, *J. chem. Soc. (London)* **1934**, 1917.

b) Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen
an Xylan I und Derivaten

An den Gliedern dieser Umsetzungsreihe — Xylan, Methyl-xylan und Methyl-Acetyl-Xylan — wurden osmotische Messungen ausgeführt, um die Polymerisationsgrade der Produkte zu bestimmen und zu untersuchen, ob es auch hier möglich ist, derartige Umsetzungen unter Erhaltung der Kettenlänge auszuführen. Wie die Zusammenstellung der Ergebnisse in den folgenden Tab. 9, 10 und 11 zeigt, sind die in den letzten Spalten angegebenen Polymerisationsgrade innerhalb der Meßfehlergrenzen konstant, die Umsetzungen sind also polymeranalog verlaufen (vgl. Tab. 3).

Tabelle 9

Osmotische Messungen an Stroh-Xylan I in Formamid

<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p c</i> · 10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,60	1,60	aus lim	119
2,5	4,15	1,66	<i>p/c</i> = 1,57 · 10 ⁻³	
5,0	8,46	1,69	= 15 700	
10	18,8	1,80		

Tabelle 10

Osmotische Messungen an Methyl-Xylan I in Chloroform und Wasser

Lösungs- mittel	<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p/c</i> · 10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Chloro- form	1,0	1,33	1,33	aus lim	113
	2,5	2,95	1,18	<i>p/c</i> = 1,4 · 10 ⁻³	
	5,0	5,35	1,07	= 17 500	
Wasser	1,0	1,45	1,45	aus lim	113
	1,5	2,22	1,48	<i>p/c</i> = 1,40 · 10 ⁻³	
	2,5	3,85	1,54	= 17 500	
	5,0	8,50	1,70		

Tabelle 11

Osmotische Messungen an Methyl-Acetyl-Xylan I in Aceton

<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p/c</i> · 10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,18	1,18	aus <i>p/c</i> Mittel	123
2,5	3,06	1,22	= 1,20 · 10 ⁻⁴	
5,0	6,0	1,20	= 20 500	
10	12,8	1,28		

Auch bei dem Methyl-Xylan finden keine Assoziationen statt; denn es berechnen sich aus Messungen in Chloroform und Wasser gleiche Polymerisationsgrade. Die p/c -Werte nehmen in Chloroform mit steigender Konzentration ab, ähnlich wie bei Methylstärken¹⁾, in Wasser treten jedoch keine Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf auf, sondern die p/c -Werte steigen in geringem Maße mit der Konzentration an (vgl. Abb. 5). Da die Abweichungen nur gering sind, wurden die Molekulargewichte durch Extrapolation ermittelt.

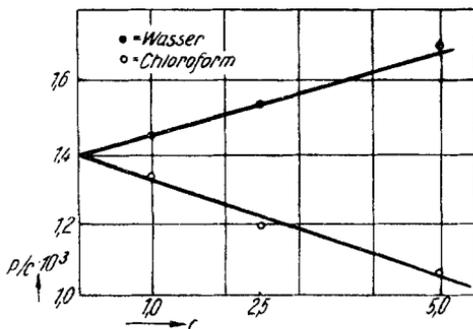


Abb. 5. Osmotische Messungen an Methyl-Xylan I aus Stroh

c) Gewinnung und Untersuchung von unabgebautem Methyl- und Methyl-Acetyl-Xylan II und Benzyl-Acetyl-Xylan II

Die bisherigen Untersuchungen ergaben also, daß das Stroh-Xylan einen Polymerisationsgrad von mindestens 120 besitzt und sich ohne Abbau in einen Methyläther überführen läßt. Da nicht bekannt ist, wie stark das Xylan durch die Einwirkung von Chlordioxyd abgebaut wird, wurde versucht, den Polymerisationsgrad des unabgebauten Polysaccharides auf folgende Weise zu bestimmen. Weizenstroh wurde unter sorgfältigem Luftausschluß mit 8%-iger Natronlauge einen Tag lang geschüttelt, die filtrierte Lösung im Methanol ausgefällt und mit Essigsäure neutralisiert. Das so erhaltene Roh-Xylan unterwarf man ohne weitere Reinigung einer Methylierung und fällte den Methyläther aus Chloroform durch Eingießen in Petrol-

¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

äther um. Das fast weiße Produkt wurde nochmals in Chloroform gelöst und durch stufenweise Zugabe von Petroläther in mehrere Fraktionen unterteilt. Über das genaue Ergebnis der Fraktionierung wird später berichtet. Die III. Fraktion wurde zu den Messungen benutzt. Nach den in Tab. 12 zusammengestellten osmotischen Bestimmungen in Wasser und Chloroform besitzt der Methyläther einen Polymerisationsgrad von 152. Der Verlauf der p/c -Kurven entspricht dem des Methyläthers I in Abb. 5.

Das durch Acetylierung hergestellte Methyl-Acetyl-Xylan II besitzt, wie die osmotischen Messungen in Aceton zeigen, einen Polymerisationsgrad von 146, die Umsetzung ist also auch hier polymeranalog verlaufen (vgl. Tab. 3). Da bei der Auflösung von Xylan in Natronlauge unter Luftauschluß kein Abbau eintritt, wie durch mehrfache Umfällungen gezeigt wurde, und auch die Methylierung polymeranalog verläuft, ist sichergestellt, daß das native Stroh-Xylan einen Polymerisationsgrad von etwa 150 besitzt, also mehr als 10 mal kleiner ist als die Cellulose. Die 18-tägige Einwirkung von Chlordioxyd hat einen Abbau von 20% hervorgerufen.

Tabelle 12

Osmotische Messungen an Methyl-Xylan II in Chloroform und Wasser

Lösungs- mittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Chloro- form	1,0	1,03	1,03	aus lim	151
	2,5	2,38	0,95	$p/c = 1,05 \cdot 10^{-3}$	
	5,0	4,50	0,90	= 23 400	
Wasser	1,0	1,08	1,08	aus lim	152
	2,5	2,85	1,14	$p/c = 1,04 \cdot 10^{-3}$	
	5,0	6,20	1,24	= 23 600	

Tabelle 13

Osmotische Messungen an Methyl-Acetyl-Xylan II in Aceton

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,06	1,06	aus p/c -Mittel	146
2,5	2,6	1,04	= $1,02 \cdot 10^{-3}$	
5,0	5,0	1,00	= 24 100	

Da die Methylierung des Xylans wegen der leichten Löslichkeit des Methyläthers und besonders wegen der starken Schaumentwicklung während der Umsetzung nur schwierig durchzuführen ist, wurde nach einer anderen polymeranalogen Umsetzung gesucht, um die Untersuchung von Xylanen anderer Ausgangsmaterialien zu erleichtern. Als geeignete Reaktion erwies sich die Benzylierung mit Benzylchlorid (vgl. S. 60) und nachfolgende Acetylierung der freien Hydroxylgruppen. Als Ausgangsmaterial diente das Xylan II, das aus dem unabgebauten Roh-Xylan durch 24-stündige Behandlung mit 0,2%igem Chlordioxyd als weißes Pulver erhalten wurde.

Die osmotischen Messungen dieses Benzyl-Acetyl-Xylan II ließen ebenfalls einen Polymerisationsgrad von 145 errechnen, wie aus der Tab. 14 zu ersehen ist.

Tabelle 14

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan aus Stroh in Chloroform

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,7	0,68	aus lim	145
5,0	4,0	0,80	$p/c = 0,60 \cdot 10^{-3}$	
7,5	6,4	0,86	= 41 000	

Es ergibt sich daraus, daß auch diese Umsetzung trotz der verhältnismäßig hohen Temperatur von 100° polymeranalog verläuft, und ferner zeigen die Versuche, daß die kurze Chlordioxydbehandlung nicht abbauend wirkt; es besteht also die Möglichkeit, reines unabgebautes Xylan auf diesem Wege zu gewinnen.

d) Bestimmung der K_m -Konstanten

Zur Bestimmung der K_m -Konstanten der Staudingerschen Gleichung (2) (vgl. S. 22) wurden von den Xylanen und Derivaten Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tab. 15 zusammengestellt. Die K_m -Konstanten liegen zwischen 4,2 und $8 \cdot 10^{-4}$, entsprechen also annähernd den für Cellulosen gefundenen Werten¹⁾.

¹⁾ Die Ergebnisse werden im Anschluß an die Buchen-Xylane diskutiert (vgl. Tab. 21 und 22).

Tabelle 15

Viscositätsmessungen an Stroh-Xylanen und Derivaten

Substanz	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Xylan I	Formamid	2,0	1,191	0,095	8,0
	Wasser	2,0	1,190	0,095	8,0
	Schweizers Reagens	2,0	1,120	0,060	5,0
	6% ₀ -ige NaOH	2,0	1,122	0,061	5,1
Xylan II	Formamid	1,0	1,114	0,114	7,6
	Schweizers Reagens	1,0	1,075	0,075	5,0
	6% ₀ -ige NaOH . . .	1,0	1,073	0,073	4,9
Methyl-Xylan I	Chloroform	2,0	1,140	0,070	6,2
	Wasser	2,0	1,118	0,059	5,2
Methyl-Xylan II	Chloroform	1,0	1,100	0,100	6,6
	Wasser	1,0	1,083	0,083	5,5
Methyl-Acetyl-Xylan I	Aceton	2,0	1,08	0,054	4,4
Methyl-Acetyl-Xylan II	Aceton	1,0	1,061	0,061	4,2
Benzyl-Acetyl-Xylan II	Chloroform	1,0	1,075	0,075	5,0

3. Xylane aus Buchenholz

a) Isolierung von Xylan A

Da die Untersuchung des Stroh-Xylans gezeigt hatte, daß die länger dauernde Einwirkung von verdünntem Chlordioxyd in wenn auch geringem Masse abbauend auf das Xylan wirkt, ging man bei der Isolierung von Buchen-Xylan folgendermaßen vor: Gereinigtes Buchenholzmehl wurde unter Luftausschluß mit 8%₀-iger Natronlauge geschüttelt und die gelöste Substanz durch Eingießen in Methanol ausgefällt, wie beim Stroh-Xylan beschrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 6—8%₀ des Ausgangsmaterials. Eine zweite gleichartige Extraktion lieferte nur noch geringe Mengen an ausfällbarer Substanz, eine dritte Wiederholung praktisch nichts mehr. Da sich beim Stroh-Xylan ergeben hatte, daß 1—2-tägige Behandlung des isolierten Xylans mit 0,2%₀-igem Chlordioxyd nicht abbauend wirkt, wurde das extrahierte gelbliche Produkt einen Tag mit diesem Reagenz geschüttelt, mit Methanol entquollen und mit Methanol und Äther gewaschen. Das Produkt besitzt in 6%₀-iger Natron-

lauge einen $[\alpha]_D$ -Wert von -87° . Es wird im folgenden als Xylan A bezeichnet.

b) Isolierung von Xylan B

Buchenholz enthält etwa 20 % Xylan, also ist durch diese Methode erst ein Teil des Polysaccharids herausgelöst worden. Da, wie beschrieben, durch weitere Extraktionen mit Lauge keine nennenswerten Mengen erhalten wurden, entfernte man aus dem Holzmehl durch Behandlung mit 0,25 %-igem Chlordioxyd und Pyridin nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt¹⁾ das Lignin. Nach diesem Aufschluß ließen sich durch 8 %-ige Natronlauge erneut etwa 8 % Xylan extrahieren. Das als Xylan B bezeichnete Produkt wurde in gleicher Weise gereinigt wie bei Xylan A angegeben. Es besitzt einen Drehwert von -83° in 6 %-iger Natronlauge.

c) Überführung von Xylan A und B in Derivate

Beide Buchen-Xylane wurden durch Behandlung mit Benzylchlorid bei 100° und nachfolgende Acetylierung in Benzylacetate übergeführt. Die Äther-Acetate sind in Chloroform, Dioxan und Aceton löslich. Sie enthalten $1\frac{1}{2}$ -Benzyl- und $\frac{1}{2}$ -Acetylgruppe pro Grundmolekül.

d) Osmotische Messungen an Buchen-Xylanen und Derivaten

Die Polymerisationsgrade der Xylane wurden durch osmotische Messungen im Wasser bestimmt. Da die p/c Werte konstant sind, erfolgte die Berechnung aus dem Mittelwert (vgl. Tab. 16 und 17).

Tabelle 16

Osmotische Messungen an Xylan A in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,25	1,25	aus p/c -Mittel $= 1,25 \cdot 10^{-3} = 19800$	150
2,0	2,35	1,18		
3,0	3,66	1,22		
4,0	5,40	1,35		

¹⁾ Vgl. S. 33 Anm. 1.

Tabelle 17

Osmotische Messungen an Xylan B in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,20	1,20	aus p/c -Mittel $= 1,18 \cdot 10^{-3} = 20800$	157
2,0	2,30	1,15		
3,0	3,40	1,13		
4,0	4,70	1,18		
5,0	6,20	1,24		

Bei der Messung der Benzyl-Acetate zeigte sich, daß die p/c -Werte in Chloroform stark mit der Konzentration ansteigen, während in Aceton die Konzentrationsabhängigkeit sehr gering ist (vgl. Abb. 6 u. Tab. 18, 19 u. 20). Zur Berechnung der Molekulargewichte wurden die limes-Werte durch Extrapolation ermittelt.

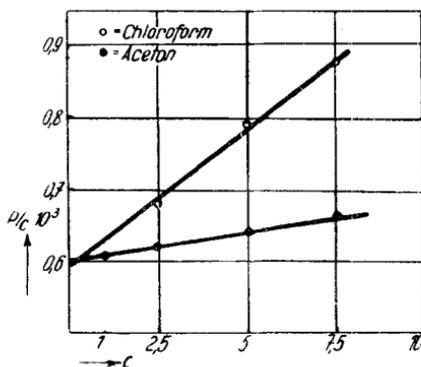


Abb. 6. Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Chloroform und Aceton

Tabelle 18

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Aceton

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	0,61	0,61	aus lim $p/c = 0,60 \cdot 10^{-3} = 41600$	144
2,5	1,55	0,62		
5,0	3,25	0,65		
7,5	5,00	0,67		

Tabelle 19

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Chloroform

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,70	0,68	aus lim $p/c = 0,59 \cdot 10^{-3} = 41700$	146
5,0	3,95	0,79		
7,5	6,60	0,88		

Tabelle 20

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan B in Chloroform

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,72	0,69	aus lim	150
5,0	4,01	0,80	$p/c = 0,59 \cdot 10^{-3} = 41700$	
7,5	6,73	0,90		

Aus den letzten Spalten der Tabellen geht hervor, daß die Umsetzung polymeranalog verlaufen ist. Ferner sieht man, daß die Polymerisationsgrade beider Xylane unter sich und mit dem des Stroh-Xylans übereinstimmen.

c) Bestimmung der K_m -Konstanten

Von den Xylanen A und B und den Benzyl-Acetyl-Derivaten wurden Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt und durch Kombination mit den osmotischen Polymerisationsgraden die K_m -Konstanten des Staudinger'schen Gesetzes (2) berechnet. Wie ein Vergleich der in Tab. 21 zusammengestellten Daten mit den bei den Stroh-Xylanen erhaltenen Werten zeigt (vgl. Tab. 15), sind die Konstanten innerhalb der Meßfehlergrenzen die gleichen. Die Xylane aus Stroh und Buchenholz stimmen also sowohl in den Polymerisationsgraden wie im Bauprinzip der Moleküle überein.

Tabelle 21

Viscositätsmessungen an Xylan A und B aus Buche und den Benzyl-Acetyl-Derivaten

Substanz	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Xylan A . . .	Schweizers Reagens	2,0	1,156	0,078	5,2
	6 %ige NaOH	2,0	1,150	0,075	4,9
	Wasser	1,0	1,098	0,098	6,5
Xylan B . . .	Schweizers Reagens	2,0	1,152	0,076	4,8
	6 %ige NaOH	2,0	1,150	0,075	4,8
	Wasser	1,0	1,106	0,106	6,8
Benzyl-Acetyl-Xylan A	Aceton	2,0	1,131	0,066	4,4
	Chloroform	2,0	1,150	0,075	5,1
Benzyl-Acetyl-Xylan B . . .	Chloroform	2,0	1,155	0,078	5,2

Ein Vergleich der K_m -Konstanten von Xylanen und Cellulosen, wie er in der Tab. 22 durchgeführt wurde, zeigt, daß die Polysaccharide übereinstimmende Werte besitzen, während die Konstanten der Xylan-Derivate nur etwa halb so groß sind wie die der entsprechenden Celluloseabkömmlinge. Dieser Befund läßt sich möglicherweise dadurch verstehen, daß die Xylane im Gegensatz zur Cellulose nur zwei substituierbare Hydroxylgruppen besitzen, so daß die Solvatationsverhältnisse andere sein werden, wie man schon aus der Unlöslichkeit der Acetate und Nitrate erkennt.

Tabelle 22

Vergleich der K_m -Konstanten von Xylanen und Cellulosen

Substanz	Xylane Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$	Substanz	Cellulosen ¹⁾ Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
Xylan	Schweizers Reagens	5,0	Cellulose	Schweizers Reagens	5,0
"	Natronlauge	4,9	"	Natronlauge	5,0
Methyl- Xylan	Wasser	5,4	Methyl- Cellulose	Wasser	11
Methyl-Acetyl-Xylan	Aceton	4,3			
Benzyl- Acetyl-Xylan	Chloroform	5,1	Benzyl-Acetyl- Cellulose	Chloroform	10
Benzyl- Acetyl-Xylan	Aceton	4,4	Benzyl-Acetyl- Cellulose	Aceton	10

4. Untersuchung der molekularen Einheitlichkeit von Xylanen

Da sich die Xylane, wie oben gezeigt wurde²⁾, ohne Abbau aus Weizenstroh und Buchenholz extrahieren lassen, schienen sie geeignet zu sein, um die Frage zu klären, ob die nativen Polysaccharide polymolekular sind oder aus Ketten gleicher Länge bestehen. Die Arbeitsweise war folgende: Es wurden 2%-ige Lösungen von Stroh-Xylan II und Buchen-Xylan A in 6%-iger Natronlauge hergestellt und unter Luftausschluß mit Methanol bis zur Trübung versetzt. Die Abtrennung des Niederschlages erfolgte durch Zentrifugieren nach 24-stündigem Absetzen. Von den auf gleiche Weise erhaltenen 5 Fraktionen bestimmte man das Gewicht, die spezifische Viscosität in

¹⁾ H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 47 (1938).

²⁾ Vgl. S. 35.

6⁰/₀-iger Natronlauge und die $[\alpha]_D$ -Werte im gleichen Lösungsmittel.

Tabelle 23
Fraktionierung von Stroh-Xylan II

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (6% NaOH)	$[\alpha]_D$ (6% NaOH)
I	0,30	18,8	18,8	0,072	- 85
II	0,52	32,5	51,3	0,073	- 86
III	0,43	26,9	78,2	0,071	- 84
IV	0,25	15,6	93,8	0,070	- 87
V	0,10	6,2	100,0	0,060	- 90

Wie aus den Meßresultaten in den Tab. 6 und 23 zu ersehen ist, besitzen mehr als 90% beider Substanzen die gleiche spezifische Viscosität und Drehung, erst die letzte Fraktion liefert abweichende Werte. Da auch der $[\alpha]_D$ -Wert der Fraktion V anders ist als derjenige der Hauptmenge, ist anzunehmen, daß es sich um eine geringfügige Verunreinigung durch ein anderes Polysaccharid handelt. Die unabgebauten Xylane besitzen also innerhalb der Meßfehlergrenzen nur Ketten gleicher Länge. Eine Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz in Tab. 24 zeigt, daß auch diese Substanz zu etwa 70% aus Molekülen gleicher Größe besteht. Die wochenlange Einwirkung von Chlordioxyd hat also in nur äußerst geringem Maße abbauend gewirkt.

Tabelle 24
Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
I	0,26	5,8	5,8	0,080
II	0,49	10,9	16,7	0,079
III	0,35	7,8	24,5	0,079
IV	0,68	15,1	39,6	0,079
V	0,77	17,1	56,7	0,082
VI	0,92	20,4	77,1	0,080
VII	0,81	18,0	95,1	0,050
VIII	0,22	4,9	100,0	0,030

In ähnlicher Weise wurden die Fraktionierungen von Methyl-Xylan II aus Stroh aus Chloroformlösung durch Zugabe von Äther und von Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh und

Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche aus Dioxanlösung durch Wasserzusatz durchgeführt. Die in den Tab. 25, 26 und 27 zusammengestellten Resultate ergeben übereinstimmend, daß im Methyl-Xylan mehr als 80% und in den Benzyl-Acetatmindestens 70—80% der Substanz eine einheitliche Kettenlänge besitzen.

Tabelle 25
Fraktionierung von Methyl-Xylan II aus Stroh

Fraktion	Menge in g	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (CHCl ₃)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (H ₂ O)	Mol.-Gew. des Acetats	% OCH ₃
I	0,31	6,2	6,2	—	—	—	—
II	0,47	9,4	15,6	0,102	0,090	—	—
III	1,70	34,0	49,6	0,103	0,085	24100	32,27
IV	1,12	22,4	72,0	0,108	0,090	—	—
V	0,50	10,0	82,0	0,108	0,089	23900	32,20
VI	0,45	9,0	91,0	0,095	0,082	—	—
VII	0,45	9,0	100,0	0,078	—	—	—

Tabelle 26
Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh (ohne Abbau)

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (CHCl ₃)
I	0,148	12,3	12,3	0,079
II	0,30	25,0	37,3	0,077
III	0,14	11,7	49,0	0,078
IV	0,29	24,0	73,0	0,078
V	0,185	15,4	88,4	0,063
VI	0,055	4,6	93,0	0,052
VII	0,055	4,6	97,6	0,049

Tabelle 27
Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Aceton)	Mol.-Gew. osmotisch
I	0,41	16,4	16,4	0,065	—
II	0,62	24,8	41,2	0,066	42000
III	0,31	12,4	53,6	0,063	—
IV	0,50	20,0	73,6	0,064	41000
V	0,32	12,8	86,4	0,055	—
VI	0,18	7,2	93,6	0,050	—
VII	0,11	4,4	98,0	0,040	—
VIII	0,05	2,0	100,0	—	—
unfraktioniert	2,5	100	—	0,062	41700

Da die einzelnen Fraktionen, wie aus den Analysen hervorgeht¹⁾, die gleiche Zusammensetzung besitzen, kann dieser Effekt nicht durch andersartige Löslichkeitsverhältnisse verschieden stark substituierter Substanzen hervorgerufen worden sein. Auch die osmotisch gemessenen Molekulargewichte einzelner Fraktionen stimmen überein. Um eindeutig zu beweisen, daß es möglich ist, ein polymolekulares Xylanderivat durch diese Methode in Produkte verschiedener Kettenlänge zu zerlegen, wurde ein durch 18-tägigen Chlordioxydaufschluß gewonnenes Stroh-Xylan der Benzylierung und nachfolgenden Acetylierung unterworfen und das so erhaltene Ätheracetat in der gleichen Art fraktioniert. Wie die in Tab. 28 zusammengestellten Daten zeigen, nimmt die spezifische Viscosität von Fraktion zu Fraktion ab. Die Einheitlichkeit der unabgebauten Xylanderivate ist also nicht nur vorgetäuscht, sondern die nativen Xylane setzen sich tatsächlich zu mindestens 94% aus Ketten gleicher Länge zusammen.

Tabelle 28
Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan aus Stroh
(mit ClO₂ aufgeschlossen)

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Dioxan)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Chloroform)
I	0,55	39,0	39,0	0,064	0,075
II	0,35	25,0	64,0	0,059	0,071
III	0,22	16,0	80,0	0,048	0,057
IV	0,10	7,2	87,2	0,039	0,042
V	0,10	7,2	94,4	0,024	0,026
VI	0,08	5,6	100	0,016	0,017
unfraktioniert	1,4	100	100	0,050	0,058

B. Mannan aus Fichtenholz

1. Darstellung von Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Während in Laubholzarten neben Cellulose in der Hauptsache Xylane vorkommen, wurden unter den Hydrolysenprodukten von Nadelhölzern etwa 10% Mannose aufgefunden²⁾,

¹⁾ Vgl. III. Teil, S. 60.

²⁾ G. Bertrand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 129, 1027 (1899); B. Tollens, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1046 (1889); vgl. ferner R. Hägglund, Holzchemie 1939, S. 107 ff.

und Hess und Lüdtkke¹⁾ isolierten aus Fichtensulfitzellstoff ein Mannan, das in seinem Drehwert von -44° mit dem Steinnuß-Mannan A²⁾ übereinstimmte.

Da bei dem Sulfitaufschluß und den Reinigungsprozessen zweifellos ein erheblicher Abbau der Mannanmoleküle stattgefunden hat, kann man bei einem derartigen Produkt über die ursprüngliche Kettenlänge keine Aussagen machen.

Die sehr feste Bindung des Mannans in Fichtenholz bringt es mit sich, daß es nicht gelingt, das Polysaccharid unter Vermeidung jeglichen Abbaus zu isolieren; beispielsweise ist es nicht möglich, durch Behandeln mit Natronlauge aus dem Holzmehl einen Teil des Mannans zu extrahieren wie beim Buchenholz. Da sich jedoch bei der Untersuchung der Xylane gezeigt hatte, daß verdünnte Chlordioxydlösungen die Polysaccharide nur wenig abbauen, wählte man folgenden Weg. Aus Fichtenholz, das mit 0,25%-igem Chlordioxyd aufgeschlossen worden war, wurden durch Behandeln mit 17%-iger Natronlauge unter Luftausschluß die alkali-löslichen Polysaccharide extrahiert und durch Eingießen in Methanol ausgefällt. Um festzustellen, ob diese Substanz ein einheitliches Polysaccharid darstellt, oder ein Gemisch mehrerer Substanzen ist, nahm man eine fraktionierte Fällung vor und bestimmte von allen Fraktionen das Gewicht, die spezifischen Viscositäten und die $[\alpha]_D$ -Werte in 6%-iger Natronlauge und die Methoxylgehalte. Aus den in Tab. 29 zusammengestellten Daten sieht man, daß die η_{sp}/c -Werte in der ganzen Substanzreihe annähernd konstant sind, während die OCH_3 -Gehalte stark variieren und besonders in den letzten Fraktionen außergewöhnlich hoch sind.

Die $[\alpha]_D$ -Werte der beiden ersten Fraktionen betragen -20° und -25° , während die übrigen Anteile, die etwa 60% der Gesamtsubstanz ausmachen, Drehwerte zwischen -40° und -44° besitzen in Übereinstimmung mit den von Hess und Lüdtkke¹⁾ angegebenen Daten. Die einzelnen Produkte unterscheiden sich stark in ihren Löslichkeitseigenschaften. Die Fraktionen V, VI und VII lösen sich leicht in kaltem Wasser

¹⁾ K. Hess u. M. Lüdtkke, Liebigs Ann. Chem. 466, 18 (1928).

²⁾ M. Lüdtkke, Liebigs Ann. Chem. 456, 201 (1927).

Tabelle 29
Fraktionierung von Mannan aus Fichtenholz

Fraktion	Menge in g	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (NaOH)	$[\alpha]_D$ in $^\circ$ (NaOH)	% OCH ₃
I	0,62	6,2	6,2	0,066	— 20	0,92
II	0,47	4,7	10,9	0,066	— 25	0,85
III	1,18	11,8	22,7	0,072	— 42	0,68
IV	4,26	42,6	65,3	0,064	— 44	0,55
V	0,72	7,2	72,5	0,062	— 43	1,02
VI	1,34	13,4	85,9	0,065	— 44	2,24
VII	1,20	12,0	97,9	0,060	— 42	3,12
VIII	0,21	2,1	100,0	—	—	—
unfrak- tioniert }	10,0	100,0	100,0	0,068	— 32	1,25

und CaCl₂-Lösung, während die anderen Fraktionen nur in Natronlauge und Schweizers Reagens vollständig in Lösung gehen. Diese Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf den erheblichen Abweichungen im Methoxylgehalt.

Da angestrebt werden sollte, den Polymerisationsgrad des Mannans direkt durch osmotische Messungen zu bestimmen, wählte man die wasserlöslichen Fraktionen V, VI und VII als Ausgangsmaterial für die Untersuchung. Sie wurden zur völlig homogenen Mischung zusammen im Wasser gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

Bei dem Versuch, ein Derivat herzustellen, zeigte sich, daß sich das Nitrat nur zum Teil in Aceton löste und aus diesem Grunde nicht geeignet war. Als besonders günstig erwies sich das Benzoyl-Acetat, das durch Benzoylierung in 10%-iger Natronlauge unter Luftausschluß bei 0° und nachfolgender Acetylierung der noch freien Hydroxylgruppen gewonnen wurde. Man erhielt auf diese Weise einen Mischester mit etwa zwei Benzoyl- und einer Acetylgruppe pro Mannose, der in Chloroform vollständig löslich ist.

2. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Mannan und dem Benzoyl-Acetyl-Derivat erfolgten durch osmotische Messungen in 0,1 normalem CaCl₂ bzw. Chloroform bei 27°.

Wie die in der folgenden Tab. 30 zusammengestellten Daten zeigen, sind die p/c -Werte bei den verschiedenen Konzentrationen konstant, der Berechnung kann also ein Mittel aller Daten zugrunde gelegt werden. Die in der letzten Spalte angegebenen Polymerisationsgrade sind innerhalb der Fehlergrenzen dieselben, so daß auch hier eine polymeranaloge Umsetzung vorliegt.

Tabelle 30

Osmotische Messungen an Mannan aus Fichte in 0,1 n-CaCl₂-Lösung und Benzoyl-Acetyl-Mannan in Chloroform

Substanz	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Mannan in CaCl ₂ - Lösung	1	1,0	1,0	aus p/c -Mittel = $0,93 \cdot 10^{-3}$ = 26500	160
	2	1,95	0,97		
	3	2,70	0,90		
	4	3,40	0,85		
Benzoyl- Acetyl- Mannan in CHCl ₃	1,0	0,40	0,40	aus p/c -Mittel = $0,41 \cdot 10^{-3}$ = 60000	147
	2,5	1,00	0,40		
	5,0	2,07	0,42		
	10	4,0	0,40		
	15	6,16	0,41		

Im Polymerisationsgrad stimmt das Mannan etwa mit den Xylanen überein.

3. Viscositätsmessungen an Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Zur Bestimmung der K_m -Konstanten wurden am Mannan und dem Benzoyl-Acetyl-Derivat in verschiedenen Lösungsmitteln Viscositätsmessungen ausgeführt. Wie aus der Tab. 31 hervorgeht, liegen die Werte etwa 15% unter den für Cellulose gefundenen Daten. Worauf die Abweichungen beruhen, läßt sich noch nicht entscheiden, jedoch kann man aus den Ergebnissen mit Sicherheit schließen, daß auch das Fichtenmannan langgestreckt gebaut ist. Die Wasserlöslichkeit wird vermutlich durch den verhältnismäßig hohen Methoxylgehalt von etwa 2% hervorgerufen.

Die Untersuchung der übrigen Mannan-Fractionen ist noch nicht abgeschlossen, jedoch geht bereits aus den annähernd übereinstimmenden spezifischen Viscositäten hervor, daß sie etwa die gleiche Kettenlänge besitzen müssen.

Tabelle 31

Viscositätsmessungen an Mannan aus Fichte und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Substanz	Lösungsmittel	$\frac{c}{g/Liter}$	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.-Grad	$K_m \cdot 10^4$
Mannan	Wasser	1	0,114	0,114	160	7,1
	0,1 n-CaCl ₂ -Lsg.	1	0,110	0,110		6,9
	Schweizers Reag.	1	0,068	0,068		4,3
	6% ige NaOH	2	0,124	0,062		3,9
Benzoyl-Acetyl-Mannan	Chloroform	2	0,107	0,054	147	3,7

C. Arabo-Galaktan aus Lärchenholz

1. Frühere Untersuchungen

Während die Xylane und das Fichtenmannan, die vermutlich als Gerüstsubstanzen dienen, erst durch Behandlung mit Laugen aus dem Holz herausgelöst werden können, enthält das Holz der westlichen Lärche (*larix occidentalis*) bis zu 18% eines wasserlöslichen Polysaccharides, das größtenteils aus Galaktose besteht¹⁾. Durch genauere Untersuchung stellten Wise und Peterson²⁾ fest, daß neben 84—85% Galaktose 11,95% Arabinose am Aufbau der Substanz beteiligt sind; auf 6 Moleküle Galaktose kommt also ein Molekül Arabinose. Ein Polysaccharid derselben Zusammensetzung wurde von den beiden Autoren aus dem Holz der östlichen Lärche (*larix laricina* Koch) gewonnen³⁾. Es ist darin allerdings nur zu 3—4% enthalten. Aus der Tatsache, daß aus verschiedenen Proben immer Produkte der gleichen Zusammensetzung erhalten werden, schließen Wise und Peterson, daß nicht ein Gemisch aus einem Araban und einem Galaktan vorliegt, sondern ein echtes Pentosan-Hexosan. Dieser Befund kann jedoch nicht als vollkommen beweisend angesehen werden, da nach den Untersuchungen von E. Schmidt und Mitarbeitern⁴⁾ am Buchenholz das Gewichtsverhältnis der einzelnen Polysaccharide konstant ist. Molekulargewichtsbestimmungen sind am Arabo-Galaktan nicht ausgeführt

¹⁾ Schorger u. Smith, Ind. engng. Chem. 8, 494 (1916).

²⁾ L. E. Wise u. F. C. Peterson, Ind. engng. Chem. 22, 362 (1930).

³⁾ Ind. engng. Chem. 25, 184 (1933).

⁴⁾ A. a. O.

worden. Die Autoren geben als Mindestwert 1104 an, als Summe aus 6 Galaktosen und einer Arabinose.

Dieses Polysaccharid, das eines der wenigen genauer untersuchten Galaktane darstellt und das vermutlich als Reservestanz dient, wurde nach den in der Einleitung geschilderten Methoden untersucht, um die Molekülgröße und Gestalt zu bestimmen und die Frage nach der Polymolekularität bzw. molekularen Einheitlichkeit zu beantworten; ferner sollte versucht werden, zu entscheiden, ob es ein Gemisch darstellt oder, wie Wise und Peterson annehmen, ein echtes Arabo-Galaktan.

2. Gewinnung und Molekulargewichtsbestimmung von Arabo-Galaktan

Als Ausgangsmaterial diente mit Äther extrahiertes Holzmehl der heimischen Lärche. Die Isolierung des Polysaccharides erfolgte durch Schütteln mit Wasser bei Zimmertemperatur, Einengen der Lösung i. V. unter Stickstoff und Ausfällung in Methanol. Die Lösung zeigte neutrale Reaktion. Zur Reinigung wurde das schwach gelblich gefärbte Produkt kurz mit Chlordioxyd-Lösung behandelt und nochmals ausgefällt.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad des unfraktionierten Produktes wurde durch osmotische Messungen in Wasser in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Er beträgt, wie Tab. 32 zeigt, 222.

Tabelle 32

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	0,68	0,68	35 000	222
2,5	1,80	0,72		
5,0	3,50	0,70		

In dem gemessenen Konzentrationsbereich gehorcht der osmotische Druck dem van't Hoff'schen Gesetz, das Molekulargewicht ließ sich daher aus dem Mittel der drei Werte berechnen.

3. Polymeranaloge Umsetzungen am Arabo-Galaktan

Da die Galaktane zu den am leichtesten hydrolysierbaren Polysacchariden gehören, war es schwierig, polymeranaloge

Umsetzungen durchzuführen. Bei der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 60°, wie sie bei Stärke¹⁾ und Glykogen²⁾ zum Ziel geführt hatten, wurde ein stark abgebautes Derivat gewonnen, wie die Zusammenstellung der osmotischen Messungen in Tab. 33 zeigt.

Tabelle 33

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Acetat (60°) in Aceton und Chloroform (Grundmolekulargewicht = 280)

Lösungs- mittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.- Grad
Aceton	1,0	1,10	1,10	22 600	81
	2,5	2,85	1,14		
	5,0	5,07	1,02		
Chloroform	2,5	2,88	1,15	21 000	75
	5,0	5,92	1,18		
	10	12,0	1,20		

Bei Zimmertemperatur verläuft die Umsetzung dagegen polymeranalog. Allerdings werden unter diesen Bedingungen nur etwa 2 Hydroxylgruppen pro Grundmolekül verestert. Der höhere Polymerisationsgrad des Acetates (20°) kann nicht auf Assoziationen beruhen, da in Chloroform und Aceton gleiche Werte erhalten werden (vgl. Tab. 34).

Tabelle 34

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Acetat (20°) in Aceton und Chloroform (Grundmolekulargewicht = 238)

Lösungs- mittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.- Grad
Aceton	1,0	0,52	0,52	47 000	198
	2,5	1,29	0,52		
	5,0	2,50	0,50		
Chloroform	2,5	1,18	0,47	52 000	218
	5,0	2,37	0,47		
	10	4,60	0,46		

¹⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

Auch bei den Acetaten treten keine Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz auf. Daß es sich bei der Acetylierung wirklich um eine polymeranaloge Umsetzung handelt, wurde noch dadurch bewiesen, daß es gelang, aus dem Acetat (20°) durch vorsichtige Verseifung unter Luftausschluß das Polysaccharid mit nahezu unverändertem Polymerisationsgrad zurück zu gewinnen (vgl. Tab. 35).

Tabelle 35

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan,
aus Acetat (20°) durch Verseifung gewonnen, in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	0,79	0,79	31000	197
2,5	2,03	0,81		

Bei der leichten Spaltbarkeit des Moleküls ist es nicht zu verwundern, daß das Nitrat, das durch Behandeln mit Phosphorsäure-Salpetersäure hergestellt wurde, stark abgebaut ist, wie die Messungen in Tab. 36 zeigen. Auch Stärke läßt sich beispielsweise nicht polymeranalog nitrieren¹⁾.

Tabelle 36

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Nitrat in Aceton.
(Grundmolekulargewicht = 275)

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	1,19	1,19	21000	80
2,5	2,92	1,17		
5,0	5,78	1,15		

4. Bestimmung der K_m -Konstanten

Die Tatsache, daß die osmotischen Drucke dem van't Hoff'schen Gesetz gehorchen, ferner die leichte Wasserlöslichkeit des Arabo-Galaktans ließen vermuten, daß es nicht

¹⁾ H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 819 (1936).

langgestreckt gebaut ist, sondern ähnlich wie Stärke und Glykogen eine verzweigte Struktur besitzt. Diese Annahme wurde bestätigt durch die in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführten Viscositätsmessungen. Die nach dem Staudinger'schen Viscositätsgesetz berechneten K_m -Werte der unabgebauten Substanzen betragen etwa $0,30 \cdot 10^{-4}$, liegen also noch unterhalb der für Stärke erhaltenen Werte von $0,6—1,0 \cdot 10^{-4}$. Die abgebauten Produkte, Acetat (60°) und Nitrat, besitzen, ebenfalls in Übereinstimmung mit stark abgebauten Stärkederivaten¹⁾ höhere Konstanten, da der Verzweigungsgrad ein anderer ist (Tab. 37).

Tabelle 37

Viscositätsmessungen an Arabo-Galaktan und Derivaten

Substanz	Lösungs- mittel	c in g./Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.- Grad	$K_m \cdot 10^4$
Arabo- Galaktan	Wasser	5	1,033	0,0066	222	0,30
	„	10	1,065	0,0065	222	0,29
	6%ige NaOH	5	1,036	0,0072	222	0,32
	„	10	1,070	0,0070	222	0,31
desgl. verseift	Wasser	5	1,031	0,0062	197	0,31
	„	10	1,063	0,0063	197	0,31
Acetat (60°)	Aceton	5	1,034	0,0068	78	0,87
	„	10	1,067	0,0067		
	Chloroform	5	1,041	0,0082	78	1,04
	„	10	1,081	0,0081		
Acetat (20°)	Aceton	5	1,028	0,0056	208	0,27
	„	10	1,056	0,0056		
	Chloroform	5	1,024	0,0048	208	0,24
	„	10	1,050	0,0050		
Nitrat	Aceton	5	1,040	0,0080	80	1,0
	„	10	1,082	0,0082		

5. Untersuchung des Arabo-Galaktans auf Einheitlichkeit

Die bisherigen Messungen zeigten, daß das Polysaccharid einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 222 besitzt und stark verzweigt ist, sie gaben aber keine Auskunft darüber, ob es sich um ein einheitliches Produkt handelt oder ein Gemisch von Arabanen und Galaktanen. Diese Frage wurde so

¹⁾ Unveröffentl. Versuche von Verf.

zu lösen versucht, daß man einen Teil des Roh-Polysaccharides aus einer Lösung in 0,1 n-CaCl₂ durch stufenweise Zugabe von Methanol in einzelne Fraktionen unterteilte und deren Eigenschaften, insbesondere die Drehwerte, bestimmte. Fraktion I enthielt den größten Teil der Verunreinigungen und wurde nicht untersucht. Die übrigen Fraktionen wurden durch kurze Chlordioxydbehandlung gebleicht, durch Zentrifugieren der konzentrierten wäßrigen Lösungen von unlöslichen Verunreinigungen befreit und in Methanol ausgefällt. Von allen so gewonnenen Produkten bestimmte man die Drehwerte in Wasser in 2%-iger Lösung und die spezifischen Viskositäten, von den Fraktionen II, IV und V außerdem durch osmotische Messungen den Polymerisationsgrad. Die Fraktionen II und IV wurden ferner bei Zimmertemperatur acetyliert und die erhaltenen Acetate viscosimetrisch und osmotisch gemessen. Die Resultate sind in den Tab. 38 und 39 zusammengestellt.

Tabelle 38

Osmotische Messungen an fraktionierten Arabo-Galaktanen und Acetaten

Substanz	Lösungsmittel	<i>c</i>	<i>p</i> · 10 ³	<i>p/c</i> · 10 ³	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Arabo-Galaktan Fr. II	Wasser	2,5	1,43	0,57	42000	267
		5,0	3,05	0,61		
Acetat Fr. II	Aceton	1,0	0,40	0,40	62000	287
		2,5	0,95	0,38		
		5,0	1,98	0,39 ₆		
Arabo-Galaktan Fr. IV	Wasser	2,5	1,87	0,75	34500	219
		5,0	3,40	0,68		
Acetat Fr. IV	Aceton	1,0	0,46	0,46	52000	218
		2,5	1,18	0,47		
		5,0	2,50	0,50		
Arabo-Galaktan Fr. V	Wasser	1,0	0,90	0,90	28600	182
		2,5	2,10	0,84		
		5,0	4,25	0,85		

Aus den bei der Fraktionierung erhaltenen Daten (vgl. Tab. 7, S. 28) ergibt sich folgendes: 1. Die Drehwerte bleiben von Fraktion II bis Fraktion V konstant, es hat also keine Aufteilung in ein Araban und Galaktan stattgefunden. Falls nicht beide Polysaccharide genau die gleiche Löslichkeit be-

sitzen, liegt wirklich ein Hexosan-Pentosan vor. 2. Die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen sinken deutlich ab. Da die Extraktion unter äußerst schonenden Bedingungen erfolgte und wiederholte Extraktionen unter Variation der Lösungsdauer zu gleichen Produkten führen, ergibt sich, daß das Arabo-Galaktan polymolekular ist im Gegensatz zu den Xylanen. Bei der leichten Spaltbarkeit der Bindungen ist allerdings nicht auszuschließen, daß das ursprünglich einheitliche Produkt im Holz durch Einwirkung von Luftsauerstoff teilweise abgebaut worden ist. 3. Die Acetate von Fr. II und IV besitzen die gleichen Polymerisationsgrade wie die Ausgangspolysaccharide, die Umsetzungen sind also polymeranalog verlaufen. 4. Die K_m -Werte sämtlicher Produkte sind sehr niedrig. Für Arabo-Galaktane in Wasser berechnen sich Werte von $0,25 \cdot 10^{-4}$. Die Moleküle müssen also noch weit mehr verzweigt sein als die der Stärke. Kugelmoleküle liegen nicht vor, da, wie Tab. 39 zeigt, die η_{sp}/c -Werte proportional mit dem Molekulargewicht abnehmen.

Tabelle 39

Viscositätsmessungen an fraktionierten Arabo-Galaktanen und Acetaten

Substanz	Lösungs- mittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.- Grad	$K_m \cdot 10^4$
Arabo-Galaktan Fr. II	Wasser	10	1,072	0,0072	267	0,27
		20	1,140	0,0070		
Arabo-Galaktan Fr. III	Wasser	10	1,061	0,0061	—	—
		20	1,123	0,0062		
Arabo-Galaktan Fr. IV	Wasser	10	1,054	0,0054	219	0,25
		20	1,108	0,0054		
Arabo-Galaktan Fr. V	Wasser	10	1,045	0,0045	182	0,25
		20	1,093	0,0046		
Acetat Fr. II	Aceton	5	1,034	0,0068	287	0,24
		10	1,067	0,0067		
	Chloroform	5	1,032	0,0064	287	0,22
		10	1,062	0,0062		
Acetat Fr. IV	Aceton	5	1,028	0,0056	218	0,26
		10	1,056	0,0056		
	Chloroform	5	1,024	0,0048	218	0,22
		10	1,050	0,0050		

Genauere Angaben über die Art der Verzweigung und über die Stellung, die Arabinosen und Galaktosen in den Molekülen einnehmen, wird man erst auf Grund genauer Endgruppenbestimmungen machen können.

III. Versuchsteil

1. Meßmethoden

a) Die osmotischen Messungen wurden in den von G. V. Schulz¹⁾ konstruierten Osmometern bei 27° ausgeführt. Als Membranen dienten bis zu Polymerisationsgraden von 200 herunter die Ultracellafilter „feinst“ der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Zur Messung von Substanzen kürzerer Kettenlänge wurden die Ultracellafilter „allerfeinst“ mit einer Durchflußzeit von 20000 Minuten²⁾ verwendet, deren Durchlässigkeit durch die Bestimmung der Steighöhe einer 0,1%-igen Lösung eines Stärkeacetates vom Polymerisationsgrad 50 geprüft worden war. Diese Kontrolle erwies sich als notwendig, da sich die Membranen in ihrer Porenweite weitgehend unterscheiden. Zur weiteren Prüfung auf Dichtigkeit wurden bei jeder Substanz in ein-zwei Konzentrationen 5 ccm der Osmometerflüssigkeit nach der Messung eingedampft und dadurch ihr Gehalt bestimmt.

b) Die Viscositätsmessungen wurden in Ostwald-Viscosimetern bei 20° ausgeführt. Die Durchlaufzeiten von $\frac{1}{2}$ ccm der Lösungsmittel lagen zwischen 110 und 150 Sekunden³⁾. Es wurden Konzentrationen gewählt, bei denen die η_{rel} -Werte unterhalb von 1,2 lagen⁴⁾. Zu den Messungen in Schweizers Reagens und Natronlauge wurden die von Staudinger und Mitarbeitern⁵⁾ konstruierten Viscosimeter aus braunem Glas benutzt, die es gestatten, unter völligem Ausschluß von Luft-sauerstoff und Licht zu arbeiten.

¹⁾ Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

²⁾ Angabe der Membranfilterges.

³⁾ Über die Abmessungen von Viscosimetern vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 479 (1937).

⁴⁾ Vgl. H. Staudinger, Buch S. 131.

⁵⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3132 (1930).

2. Präparative Angaben

A. Xylane aus Stroh und Buchenholz und Derivate

Zur Herstellung von Xylan I aus Stroh wurden 100 g gewaschenes Weizenstroh 18 Tage mit 20 Liter einer 0,25%-igen Chlordioxydlösung unter Zusatz von 200 ccm Pyridin unter Ausschluß von Licht geschüttelt¹⁾, darauf 2 Tage mit fließendem Wasser gewaschen, mit Methanol behandelt und bei 30° i. V. getrocknet. Das so vorbehandelte Stroh wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht 2 Tage mit 2 Liter 6%-iger Natronlauge geschüttelt, anschließend durch Koliertücher in Methanol einfließen gelassen und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das flockig ausgefallene Produkt wurde koliert, mit Methanol neutral gewaschen, stark abgepreßt und verrieben, mit Äther gewaschen und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erst nachdem die Hauptmenge des Äthers verdunstet war, erfolgte die endgültige Trocknung i. V. bei 30°. Bei Einhaltung dieser Arbeitsweise lassen sich die Polysaccharide in feinpulvriger, reaktionsfähiger Form gewinnen, ohne daß „Verhornungserscheinungen“²⁾ zu beobachten sind.

Das so erhaltene Roh-Xylan (20 g) wurde unter Luftausschluß in 1 Liter 6%-iger Natronlauge gelöst und mit Methanol versetzt bis zur schwachen Trübung. Nach 24-stündigem Stehen bei 27° ließ sich der Niederschlag durch Zentrifugieren abtrennen und mit Methanol völlig entquellen (Fraktion I). Zur klaren Lösung setzte man erneut Methanol zu und trennte in der gleichen Weise weitere 4 Fraktionen ab. Die Fraktionen II und III wurden vereinigt, in 6%-iger Natronlauge gelöst und durch Eingießen in Methanol umgefällt. Die Weiterbehandlung erfolgte wie oben angegeben. Das so erhaltene Produkt wird in der Arbeit als Xylan I bezeichnet.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = -87^\circ$ (1%-ig in 6%-iger NaOH); 45,68% C, 6,05% H, 0,7% OCH₃, entsprechend einer Methoxylgruppe auf 33 Xylosen³⁾.

¹⁾ Chlordioxyd-Aufschluß nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt u. Mitarbeitern, a. a. O.

²⁾ Vgl. z. B. F. Klages, Liebigs Ann. Chem. 512, 190 (1934).

³⁾ Die Analysen dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. S. Kautz, Freiburg i. Br., ausgeführt.

Herstellung von unabgebautem Roh-Xylan aus Stroh

200 g gewaschenes Weizenstroh wurde 2 Tage unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff mit 3 Liter 8%iger Natronlauge geschüttelt, und die stark braun gefärbte Lösung durch Koliertücher in 8 Liter Methanol einfließen gelassen. Die Weiterbehandlung erfolgte wie beim Xylan I. Das Roh-Xylan ist ein gelbliches, leichtes Pulver.

Herstellung von Xylan A aus Buchenholz

200 g Buchenholzmehl wurden 1 Tag mit fließendem Wasser gewaschen, unter Stickstoff mehrmals mit 0,2%iger Natronlauge behandelt, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich gefärbt war. Auf das so vorbehandelte Holzmehl ließ man unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 3 Liter 8%ige Natronlauge unter Schütteln 2 Tage einwirken. Die Ausfällung in Methanol und Weiterbehandlung erfolgte wie oben angegeben. Das schwach grau gefärbte Rohprodukt wurde 1 Tag mit 0,2%iger ClO_2 -Lösung behandelt, durch Dekantieren vom geringfügigen wasserlöslichen Anteil getrennt und der Rückstand mit Methanol entquollen und gewaschen. Nach Umfällung aus 6%iger NaOH erhielt man das Xylan als weißes Pulver.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_{\text{D}} = -87^\circ$ (1%ig in 6%iger NaOH); 45,20% C, 6,40% H, 0,85% OCH_3 entsprechend einer Methoxylgruppe auf 27 Xylosen.

Zur Gewinnung von Xylan B aus Buchenholz unterzog man das mit 8%iger Natronlauge extrahierte Holzmehl einer nochmaligen Laugenbehandlung, bei der nur noch geringfügige Mengen in Lösung gingen. Nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser wurde das Holzmehl mit 50 Liter einer 0,25%igen ClO_2 -Lösung und Pyridin 4 Wochen behandelt und, wie beim Stroh-Xylan I beschrieben, gewaschen und mit 8%iger Natronlauge extrahiert. Das noch schwach gelblich gefärbte Xylan B ließ sich erst durch mehrtägige Behandlung mit ClO_2 -Lösung und Umfällung aus Natronlauge als weißes Pulver gewinnen.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = -83^\circ$ (1%-ig in 6%-iger NaOH); 45,61% C, 5,99% H, 1,69% OCH₃, entsprechend einer Methoxylgruppe auf 14 Xylosen.

Die Methylierung der Xylane erfolgte nach den Angaben von Bywater, Haworth, Hirst und Peat¹⁾ mit Ansätzen von 2,5 g. Das Xylan wurde in 10%-iger Kalilauge unter Stickstoff gelöst und durch Zufügen der berechneten Menge Ätzkali die Alkali-Konzentration auf 40% erhöht. Die Methylierung erfolgte bei 20° durch Zugabe von Dimethylsulfat in kleinen Portionen unter heftigem Rühren und ständigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff. Die starke Schaumentwicklung ließ sich durch wenige Tropfen Amylalkohol in erträglichen Grenzen halten. Zur Isolierung des Methyläthers wurde das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Methylierung 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, heiß filtriert, und der Filtrerrückstand mit kochendem Wasser gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Auflösen in Chloroform und Eingießen in Petroläther.

Fraktionierung von Methyl-Xylan II

Der Methyläther des Roh-Xylans aus Stroh, insgesamt 5 g, wurde in Chloroform gelöst und durch stufenweise Zugabe von Äther in 7 Fraktionen unterteilt (vgl. Tab. 25). Die Methyl-Xylane sind weiße, pulvrige Substanzen, die in Chloroform und kaltem Wasser löslich sind.

Methoxylgehalte: Methyl-Xylan I aus Stroh 32,13%; Methyl-Xylan II: 32,0%; Fr. II 32,1%, Fr. III 32,27%, Fr. IV 32,32%. Etwa 1½ Hydroxylgruppen sind veräthert worden, das Grundmolekulargewicht beträgt 155.

Die Acetylierung von Methyl-Xylanen erfolgte durch Auflösen von je 1 g in 20 ccm Pyridin, Zugabe des gleichen Volumens Essigsäureanhydrid und Erwärmung auf 60°. Nach 24 Stunden wurde nach dem Abkühlen das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Äther ausgefällt, nochmals in Chloroform gelöst und in Petroläther umgefällt. Die Methyl-Acetyl-Xylane sind weiße, pulvrige Substanzen, die sich leicht in Aceton, Chloroform und Dioxan lösen.

Analysen:

Methyl-Acetyl-Xylan I:	31,27% OCH ₃	8,04% CH ₃ CO
„ „ „ Fr. II:	30,51% „	8,15% „
„ „ „ „ III:	30,09% „	8,02% „

¹⁾ J. chem. Soc. (London) 1937, 1983.

Die Benzilylierung der Xylane ging folgendermaßen vor sich: In einem Doppelhalskolben mit Rühraufsatz, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 2 g Xylan in 10%-iger Natronlauge gelöst, die Alkalikonzentration auf 30% erhöht durch Zugabe von Ätznatron und mit 60 ccm Benzylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter starkem Rühren und Durchleiten von Stickstoff 8 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, die Nacht über unter Stickstoff belassen und nach beendeter Reaktion in Methanol gegeben. Das überschüssige Benzylchlorid ließ sich durch Äther herauslösen. Nach kurzer Trocknung erfolgte anschließend die Acetylierung der freien Hydroxylgruppen, wie beim Methyl-Xylan angegeben.

Analysen:

Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh:

67,89% C 6,29% H 8,47% CH₃CO Grundmol.-Gew. 285.

Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche:

68,00% C 6,21% H 8,59% CH₃CO Grundmol.-Gew. 285.

Benzyl-Acetyl-Xylan B aus Buche:

65,50% C 6,26% H 12,40% CH₃CO Grundmol.-Gew. 280.

Es berechnet sich daraus, daß 1½ Hydroxylgruppen veräthert und ½ verestert sind. Das Grundmolekulargewicht beträgt 285.

Die Fraktionierung der Benzyl-Acetyl-Xylane erfolgte durch tropfenweise Zugabe von Wasser bis zur Trübung zu 2%-igen Lösungen in Dioxan unter Schütteln. Von dem zähflüssigen Niederschlag wurde abdekantiert, in wenig Dioxan gelöst und durch Eingießen in Petroläther ausgefällt, getrocknet und gewogen. In gleicher Weise wurden aus der klaren Lösung durch weiteren Wasserzusatz die übrigen Fraktionen ausgefällt.

Analysen der Benzyl-Acetyl-Xylane A aus Buchenholz:

Fr. II:	68,05% C	6,27% H	8,74% CH ₃ CO	Grundmol.-Gew.	285
„ IV:	68,04% „	6,21% „	8,65% „	„	285
„ V:	66,63% „	6,12% „	8,26% „	„	280.

Die Acetylierung von Xylanen mit Pyridin-Essigsäureanhydrid¹⁾ und ebenfalls die Nitrierung mit Phosphorsäure-Salpetersäure²⁾ lieferte unlösliche Derivate, die nicht weiter untersucht wurden.

Analysen:

Acetat 38,80% CH_3CO (ber. für Diacetat 40,90%)

Nitrat 11,31% N („ „ Dinitrat 12,6%).

B. Mannan aus Fichtenholz

Zur Gewinnung von Mannan wurden 150 g Fichtenholzmehl 24 Stunden in fließendem Wasser gewaschen und anschließend 4 Wochen mit 50 Liter 0,25%-iger Chlordioxydlösung und 500 ccm Pyridin behandelt. Aus dem gewaschenen Rückstand extrahierte man durch 15-stündiges Schütteln mit 3 Litern 8%-iger Natronlauge unter Luft- und Lichtausschluß die alkalilöslichen Polysaccharide und fällte durch Eingießen in 10 Liter Methanol aus. Die Isolierung erfolgte wie beim Xylan beschrieben. Die schwach gelblich gefärbte Roh-Substanz wurde nochmals 2 Tage mit ClO_2 -Lösung behandelt und aus Natronlauge durch Eingießen in Methanol umgefällt. Zur Fraktionierung wurden 10 g der Substanz in 500 ccm 6%-iger Natronlauge unter Luftausschluß gelöst und mit Methanol versetzt bis zur bleibenden Trübung. Nach 24-stündigem Stehen bei 27° wurde vom Niederschlag abzentrifugiert und zur Lösung weiteres Methanol gegeben. Die auf diesem Wege erhaltenen Fraktionen wurden in Natronlauge gelöst und durch Eingießen in Methanol ausgefällt. Die OCH_3 -Gehalte und Drehwerte der einzelnen Fraktionen sind in Tab. 29 bereits angegeben.

Charakteristische Daten der vereinigten Fraktionen V, VI und VII: $[\alpha]_D = -43^\circ$ (1%-ig in 6%-iger NaOH), 44,25% C, 6,28% H, 2,31% OCH_3 ; entsprechend 1 OCH_3 -Gruppe auf 8 Mannosereste.

Zur Herstellung von Benzoyl-Acetyl-Mannan wurde 1 g der vereinigten Fraktionen V, VI und VII in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Verdrängung des Luftsauerstoffes durch gereinigten Stickstoff mit 20 g Ätz-

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

²⁾ Vgl. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937); dort sind die Literaturangaben zusammengestellt.

natron versetzt. Die Zugabe von Benzoylchlorid erfolgte in kleinen Portionen unter dauerndem Schütteln und Eiskühlung. Das Ende der Reaktion zeigte sich daran, daß in einer filtrierten Probe mit Methanol keine Fällung mehr erfolgte. Der Ester wurde mit Wasser, Methanol und Äther sorgfältig gewaschen, kurz i. V. vom Äther befreit, in 30 ccm Pyridin gelöst und mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24-stündigem Stehen ließ sich das Benzoyl-Acetyl-Mannan durch Eingießen in 1 Liter Eiswasser unter starkem Rühren in pulvriger Form ausfällen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Eingießen der filtrierten 1 $\%$ -igen Chloroformlösung in das 4-fache Volumen Petroläther.

Analysen:

62,12% C, 5,33% H. 1 mg Substanz verbraucht zur Verseifung 0,694 ccm n/100-NaOH; Grundmolekulargewicht 412.

B. Arabo-Galaktane aus Lärche und Derivate

Zur Gewinnung von Arabo-Galaktan wurden je 200 g Lärchenholzmehl mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen 2 Tage unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht mit 2 Liter destilliertem Wasser geschüttelt. Die filtrierte Lösung engte man i. V. bei 30° auf etwa den 5. Teil ein und fällte das wasserlösliche Polysaccharid durch Eingießen in die 5-fache Menge Methanol aus. Zugabe von 50 ccm 0,1 n CaCl₂-Lösung vervollständigte die Fällung. Nach Filtration und Behandlung mit Methanol und Äther resultiert ein gelbliches Pulver. Der zu osmotischen Messungen und zur Acetylierung verwendete Anteil wurde in wenig Wasser gelöst, von Verunreinigungen durch Zentrifugieren befreit und 3 Stunden mit verdünnter ClO₂-Lösung behandelt. Das durch Eingießen in Methanol gewonnene Produkt ist ein weißes leichtes Pulver.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = 16,5^\circ$ (2 $\%$ -ig in Wasser) 44,11% C, 6,38% H; OCH₃ in nicht bestimmbareren Spuren, keine titrierbaren Säuregruppen.

Die Acetylierung erfolgte unter wechselnden Bedingungen. Zur Gewinnung von Acetat (20 $\%$) wurde 1 g Arabo-Galaktan in 20 ccm Pyridin unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, dann nach Zusatz von 20 ccm Essigsäureanhydrid 1 Tag

bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Isolierung des Acetates erfolgte durch Eingießen in ein Gemisch aus Äther und Petroläther. Zur Umfällung wurde in wenig Chloroform gelöst und in Petroläther ausgefällt. Das Acetat ist ohne Quellung in Aceton und Chloroform löslich.

Charakteristische Daten: 47,21% C, 6,39% H, 33,44% CH_3CO ; es kommen etwa 2 Acetylgruppen auf 1 Kettenglied; Grundmolekulargewicht 238.

Das Acetat (60°) wurde erhalten durch Ausführung der Acetylierung bei 60°. Die Aufarbeitung geschah in gleicher Weise wie bei Acetat (20°).

Charakteristische Daten: 49,62% C, 6,17% H, 43,92% CH_3CO ; das Produkt ist vollständig acetyliert, das Grundmolekulargewicht beträgt 282.

Die Verseifung des Acetates (20°) wurde durch Behandlung von 1 g Acetat mit 50 ccm einer 0,5 n-Natrium-methylatlösung durchgeführt¹⁾ unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff.

Die Nitrierung von Arabo-Galaktan erfolgte durch Behandlung von 0,5 g hochvakuumtrockner Substanz mit 50 ccm Nitriergemisch aus P_2O_5 , kryst. H_3PO_4 und HNO_3 bei 0°, wie von Staudinger und Mohr²⁾ für Cellulosen angegeben.

Analysen:

12,8% N Grundmol.-Gew. 275.

Die Fraktionierung des rohen Arabo-Galaktans ging in folgender Weise vor sich. 14 g Polysaccharid wurden in 150 ccm 0,1 n- CaCl_2 -Lösung aufgelöst und unter Schütteln tropfenweise mit Methanol versetzt bis zur schwachen Trübung. Die Abtrennung des nach 24-stündigem Stehen bei 27° ausgefallenen Niederschlags erfolgte durch Dekantieren. Auf diesem Wege wurde die Substanz in 6 Fraktionen zerlegt, die, wie beim Arabo-Galaktan beschrieben, durch kurze ClO_2 -Behandlung gereinigt wurden.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 819 (1936).

²⁾ Genaue Vorschrift und Literaturangaben bei H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

Analysen:

Fraktion II:	44,20% C	6,32% H
„ IV:	44,42% „	6,21% „
„ V:	44,32% „	6,27% „

Die Fraktionen II und IV wurden, wie oben beschrieben, bei Zimmertemperatur acetyliert.

Charakteristische Daten:

Fr. II:	46,27% C	6,02% H	28,17% CH_3CO	Grundm.-Gew.:	216
„ IV:	48,54% „	6,17% „	33,95% „	„	238.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Staudinger, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und seine großzügige Förderung. Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsforschungsrat für Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.