

Zur Kenntniss der Muttersubstanzen des Holzgummis.

Von

E. Winterstein.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 27. Juli 1892.)

Mit dem Namen Holzgummi bezeichnet man bekanntlich eine Substanz, welche aus zerkleinertem Holz dargestellt werden kann, indem man letzteres mit kalter 5 procentiger Natronlauge behandelt und den vom Ungelösten durch Filtration getrennten Extract mit Weingeist und Salzsäure versetzt, es scheidet sich dann als weisse amorphe Masse aus.

Das Holzgummi ist zuerst von Thomson¹⁾, dann von Koch²⁾ untersucht worden; der Letztere fand, dass es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Xylose (Holzzucker) übergeht.

Wheeler und Tollens haben diese Versuche wiederholt und das Verhalten der Xylose eingehender studirt³⁾. Auch hat Tollens mit mehreren Mitarbeitern den Nachweis erbracht, dass das Holzgummi, welches er auch mit dem Namen Xylan bezeichnet, in vielen anderen vegetabilischen Substanzen enthalten ist.

Bei diesen Untersuchungen ist die Frage nach den Eigenschaften der Muttersubstanz des Holzgummis, das heisst also des bei Einwirkung der kalten verdünnten Natronlauge in Holzgummi übergehenden Bestandtheils des Holzes, nicht näher erörtert worden. Dass das Holzgummi im Holz nicht

¹⁾ Journ. für pract. Chemie, Bd. 17, S. 146—168.

²⁾ Pharm. Zeitschrift f. Russland, Jahrg. 25, No. 38—46.

³⁾ Ann. d. Chemie, Bd. 254, S. 304.

in derjenigen Form enthalten sein kann, in welcher man es bei der Darstellung nach Thomson's Verfahren erhält, ist aber schon von G. Lange¹⁾ hervorgehoben worden. «Denn wäre dies der Fall», so sagt der Genannte, «so würde man in der Lage sein, dasselbe mittelst Wasser zu extrahiren, da es darin nicht unlöslich ist. Nun lassen sich aber aus dem Holze mit Wasser niemals auch nur die geringsten Spuren dieses Körpers erhalten; es muss derselbe demnach durch die Einwirkung kalter Natronlauge erst aus einem anderen durch vielleicht nur geringe Umwandlung gebildet werden».

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, durch welche ich über obige Frage Aufschluss zu erlangen suchte, wurden durch Beobachtungen, welche E. Schulze bei Ausführung der Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembran gemacht und in dieser Zeitschrift publicirt hat, veranlasst.

Der Genannte fand, dass Cellulosepräparate, welche sowohl mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, als auch mit F. Schulze'schem Reagenz behandelt worden waren, eine Substanz enthielten, welche bei Behandlung mit kalter 5procentiger Natronlauge in Lösung ging; aus dieser Lösung wurde durch Alkohl ein Product gefällt, welches das Verhalten des Holzgummis zeigte und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Xylose lieferte. E. Schulze schliesst aus seinen Beobachtungen, dass das Holzgummi (Xylan) in verschiedenen Modificationen in den pflanzlichen Zellwandungen enthalten ist. Während z. B. in den Zellwandungen der Weizenkleie²⁾ ein Xylan sich vorfindet, welches durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Lösung geht, enthalten manche Zellwandungen Modificationen desselben, welche nicht nur der Einwirkung verdünnter Säuren widerstehen, sondern auch durch Maceration mit F. Schulze'schem Reagenz nicht gelöst werden.

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 14, S. 17.

²⁾ Daneben findet sich ein Araban, das heisst ein in Arabinose übergehender Körper, vor.

Nachdem diese Resultate gewonnen waren, schien es von Interesse, dasjenige Material, welches bisher hauptsächlich zur Darstellung des Holzgummis gedient hat, nämlich Buchenholz, in dieser Richtung zu untersuchen.

Die Ausführung dieser Untersuchung wurde dadurch erleichtert, dass zur Zeit eine sehr brauchbare Methode zur Ermittlung des Gehalts vegetabilischer Substanzen an Xylan oder anderen Pentosanen vorliegt, nämlich diejenige von de Chalmot und Tollens¹⁾. Sie besteht darin, dass man die zu untersuchende Substanz mit 12procentiger Salzsäure der Destillation unterwirft, im Destillat das Furfurol (nach vorhergegangener Neutralisation mit Soda) durch essigsaures Phenylhydrazin ausfällt und das Hydrazon wägt. Aus der Furfurolmenge lässt sich dann der Gehalt der Substanzen an Pentosanen berechnen.

Das für meine Versuche verwendete Buchenholzmehl wurde, nachdem es durch Absieben von den gröbereren Theilen befreit worden war, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf 12 Stunden bei 50° getrocknet. Dann bestimmte ich in diesem Material den Xylangehalt nach dem oben angegebenen Verfahren.

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,4914 gr. Hydrazon = 0,2787 gr. oder 13,93% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,4842 gr. Hydrazon = 0,2750 gr. oder 13,75% Furfurol.

Daraus berechnet sich ein Xylangehalt von 26,46%.

Ich suchte nun zunächst festzustellen, wie dieses Xylan sich gegen verdünnte Mineralsäuren verhält, zu diesem Zwecke kochte ich das genannte Material 3 Stunden lang mit 1 $\frac{1}{4}$ % Schwefelsäure, brachte den Rückstand aufs Filter, wusch mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Schwefelsäure aus und trocknete wieder 12 Stunden bei 50°; den hierbei erhaltenen Rückstand benutzte ich zur Ermittlung des Xylangehalts.

¹⁾ Ber. der D. chem. Gesellschaft, Bd. 24, S. 3579.

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,3420 gr. Hydrazon = 0,2016 gr. oder 9,78% Furfurol.
 b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,3500 gr. Hydrazon = 0,2058 gr. oder 10,29% Furfurol.

Daraus folgt ein Xylangehalt von 18,46%. Demnach enthält das Buchenholz auch nach Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure noch sehr viel Xylan. Um die Menge des in Lösung gegangenen Xylans festzustellen, musste noch der Substanzverlust bestimmt werden, welcher bei Einwirkung 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure erfolgt. Derselbe ergibt sich aus folgenden Zahlen zu 17,75%:

- a) 3,1480 gr. Substanz verloren nach 48stündigem Trocknen bei 105° 0,036 gr. = 1,14%.
 b) 2 gr. (lufttrockener) = 1,9772 gr. Trockensubstanz verloren beim Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 0,3520 gr.
 c) Die gleiche Substanzmenge verlor beim Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 0,3500.

Aus diesen Zahlen folgt, dass durch dreistündiges Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Schwefelsäure 4,02% von dem, im Buchenholz enthaltenen, Xylan gelöst wurden.

Nach dreistündigem Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure enthielt der Rückstand noch 10,16% Xylan, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist.

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,1700 gr. Hydrazon = 0,1129 gr. oder 5,64% Furfurol.
 b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1676 gr. oder 0,1168 gr. oder 5,58% Furfurol.

Demnach wurde beim Kochen mit 5 procentiger Säure ein bedeutend grösserer Theil aufgelöst als beim Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger.

Es war nun zweitens festzustellen, wie sich das Xylan des Buchenholzes gegen F. Schulze'sches Reagenz verhält. Zu diesem Zwecke behandelte ich eine Partie des Buchenholzmehles mit genanntem Reagenz und bestimmte einerseits die dabei erfolgende Gewichtsabnahme, andererseits den Furfurolgehalt des Rückstandes.

Ueber die Details dieser Versuche ist Folgendes anzugeben: 5 gr. getrocknetes Buchenholzmehl werden mit 60 gr.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 übergossen und in die Masse allmählig 4 gr. Kaliumchlorat eingetragen; das Gemisch wurde 14 Tage in einem lose verschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die Säure wurde dann durch Auswaschen mit Wasser entfernt, der Rückstand $\frac{3}{4}$ Stunden mit verdünntem Ammoniak auf 60° erwärmt, dann zuerst durch Decantation, schliesslich auf dem Filter ausgewaschen und der Rückstand bei 105° getrocknet.

Aus 100 Theilen Buchholzmehl erhielt ich im Mittel 53% Cellulose. Die Furfurolbestimmung in dieser Cellulose gaben folgende Resultate:

2 gr. Substanz gaben 0,2200 gr. Hydrazon = 0,1387 gr. oder 6,93% Furfurol.

Die gleiche Substanzmenge gab 0,2160 gr. Hydrazon = 0,1366 gr. oder 6,83% Furfurol.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass 21,83% des Xylans der Wirkung des Schulze'schen Reagenz widerstanden hatten.

Um festzustellen, ob etwa das Xylan bei längerer Maceration mit F. Schulze'schem Reagenz vollständiger zerstört werde, habe ich die bei der ersten Behandlung mit F. Schulze'schem Reagenz erhaltene Cellulose noch 14 Tage lang der gleichen Behandlung unterworfen und den dabei erhaltenen Rückstand zur Furfurolbestimmung verwendet. Ich erhielt nun folgende Resultate:

a) 2 gr. Substanz gaben 0,1800 gr. Hydrazon = 0,1180 gr. oder 5,90% Furfurol.

b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1750 gr. Hydrazon = 0,9282 gr. oder 4,64% Furfurol.

Die zweimal mit F. Schulze'schem Reagenz behandelte Cellulose gab also eben so viel Furfurol wie die einmal behandelte, woraus zu schliessen ist, dass in der That eine Furfurol gebende Substanz vorhanden war, welche dem genannten Reagenz Widerstand leistete.

Um nun aber mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass diese Furfurol gebende Substanz Xylan (Holzgummi) ist, musste erstens festgestellt werden, dass sie durch verdünnte Natronlauge extrahirt werden konnte und zweitens bei der Hydrolyse Xylose lieferte.

Um diese Frage zu entscheiden, bedurfte ich einer grösseren Materialmenge; ich stellte mir daher in der beschriebenen Weise 400—500 gr. Buchenholzcellulose dar. 350 gr. dieser Cellulose wurden sodann mit 1 Liter 5procentiger Natronlauge einige Tage unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen, dann auf ein Filtrirtuch gebracht, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und der Filterinhalt gut ausgepresst; die so erhaltene klare alkalische Flüssigkeit versetzte ich mit Alkohol und concentrirter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Nachdem die amorphe weisse Füllung sich zu Boden gesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag noch einmal auf diese Weise mit Alkohol und etwas Salzsäure ausgewaschen, dann unter absoluten Alkohol gebracht, nach eintägigem Stehen wurde vom Alkohol abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Aether ausgewaschen und schliesslich vor der Saugpumpe von demselben befreit. Ich erhielt so eine weisse, leicht zerreibliche Masse, die das Verhalten des Holzgummis zeigte.

Behufs Inversion der so dargestellten Substanz (Holzgummi) kochte ich 5 gr. derselben mit 100 ccm. 2procentiger Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflusskühler, wobei nur ein geringer Theil ungelöst blieb. Die mittelst Baryts entsäuerte Flüssigkeit dunstete ich auf dem Wasserbade zum Syrup ein und extrahirte denselben in der Wärme mit 95procentigem Weingeist. Der alkalische Extract lieferte schon am dritten Tage warzenförmige Krystalle; dieselben wurden, um die Mutterlauge zu entfernen, auf eine poröse Thonplatte gestrichen und einige Male mit absolutem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so schöne weisse Nadeln; diese Krystalle besaßen die Eigenschaften der Xylose.

Die Untersuchung im Polarisationsapparat gab folgendes Resultat: Eine wässerige Lösung, welche in 20 ccm. 1,2530 gr. wasserfreie Substanz enthielt, drehte nach 24stündigem Stehen im 200 mm.-Rohr $6,8^{\circ}$ nach rechts¹⁾. Daraus berechnet sich

¹⁾ Die frisch hereitete Lösung drehte $18,2^{\circ}$; der Zucker zeigte also Mehrdrehung.

$(\alpha)_D = +18,77^\circ$. Diese Zahl stimmt mit dem für das Drehungsvermögen der Xylose angegebenen Werth $(\alpha)_D = +18$ bis $+19^\circ$ überein, so dass die Annahme, es habe Xylose vorgelegen, für eine berechtigte erklärt werden kann, zumal da auch die übrigen Eigenschaften des bezüglichen Präparats dieser Annahme entsprechen. Denn dasselbe gab beim Kochen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Flüssigkeit, lieferte beim Erhitzen mit 12procentiger Salzsäure viel Furfurol. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 145° ¹⁾. Das durch Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin dargestellte Osazon schmolz, schnell erhitzt, bei $160,5^\circ$ ²⁾.

Diese Resultate beweisen also, dass in dem bei Behandlung mit F. Schulze'schem Reagenz verbliebenen Rückstand (Cellulose) des Buchenholzmehles noch Xylan vorhanden war. Daraus ergibt sich dann weiter, dass das Xylan im Buchenholzmehl in mindestens zwei verschiedenen Modifikationen vorhanden ist. Die eine wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch das F. Schulze'sche Reagenz zerstört, die andere widersteht den Einwirkungen dieser Reagentien.

Koch³⁾ gibt an, dass durch das Schulze'sche Reagenz das Holzgummi bis zu 91% zerstört wird. Diese Angabe bezieht sich aber, wie aus seiner Abhandlung zu ersehen ist, auf das aus der alkalischen Lösung vermittelt Alkohol und Salzsäure gefällte Holzgummi, nicht aber auf die Muttersubstanz desselben. Dass diese Muttersubstanz bei Einwirkung der kalten verdünnten Natronlauge Veränderung erleidet, geht auch aus den von mir mitgetheilten Thatsachen hervor; wie ich oben gezeigt habe, wird das aus dem alkalischen Extracte durch Weingeist und Salzsäure gefällte

¹⁾ Tollens (Landw. Versuchstationen, Bd. 39, S. 439) fand den Schmelzpunkt der Xylose neuerdings bei $150-153^\circ$, nach früheren Beobachtungen $144-145^\circ$.

²⁾ Nach Tollens (l. c., S. 440) schmilzt Xylosazon bei 160° .

³⁾ Pharm. Zeitschrift f. Russland, Jahrg. 25, No. 38-46. Der Gewichtsverlust des Holzgummis aus Quebracholz betrug nach 6tägiger Maceration a) 90,17, b) 91,56%.

Product schon durch Kochen mit 2procentiger Säure in Lösung übergeführt.

Bemerkenswerth ist, dass das in der Buchenholzcellulose vorhandene Xylan durch 5procentige Natronlauge nur langsam ausgezogen wird. Den Beweis hierfür liefern folgende Versuche: ein Präparat dieser Cellulose, welche 6,88% Furfurol = 12,46% Xylan enthielt — lieferte, wurde zweimal mit kalter verdünnter Natronlauge in Berührung gelassen¹⁾. Die bei dieser Behandlung, nach Auswaschen und Trocknen, verbliebenen Rückstände gaben bei der Furfurolbestimmung folgende Zahlen:

1. Buchenholzcellulose einmal mit kalter 5procentiger Natronlauge behandelt.

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,0890 gr. Hydrazon = 0,0721 gr. oder 3,60% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,0820 gr. = 0,0675 gr. oder 3,38% Furfurol.

2. Buchenholzcellulose zweimal mit kalter 5procentiger Natronlauge behandelt.

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,0344 gr. Hydrazon = 0,0429 gr. oder 2,14% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,0430 gr. = 0,0472 gr. oder 2,36% Furfurol.

Auch 10procentige Natronlauge zieht das Xylan unvollständig aus; ein Cellulosepräparat mit kalter Natronlauge angegebener Concentration behandelt, gab im Mittel noch 1,98% Furfurol.

Alle die im Vorigen genannten Cellulosepräparate, welche Furfurol lieferten, gaben beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure die der ungelösten Substanz anhaftende violettrothe Färbung, welche von E. Schulze beschrieben worden ist²⁾.

In völliger Uebereinstimmung mit den an der Buchenholzcellulose gemachten Beobachtungen stehen auch Resultate, welche für eine aus den Schalen der Lupinensamen dargestellten Cellulose erhalten wurden. Von diesen Resultaten seien hier folgende erwähnt.

¹⁾ Die Dauer der Einwirkung betrug jedesmal 3 Tage.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 15, S. 429.

Eine aus dem genannten Material dargestellte Cellulose, welche 5,62% Furfurol gab, wurde noch einmal 14 Tage mit F. Schulze'schem Reagenz behandelt und zur Furfurolbestimmung verwendet. Ich erhielt nun folgende Resultate:

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,1010 gr. Hydrazon = 0,0773 gr. oder 3,86% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1040 gr. — 0,0788 gr. oder 3,94% Furfurol.

Demnach war auch hier bei der zweimaligen Behandlung mit dem F. Schulze'schen Reagenz nur ein Theil von der Furfurol gebenden Substanz (Xylan) zerstört worden.

Es liess sich ferner feststellen, dass das Xylan durch verdünnte Natronlauge nur äusserst langsam in Lösung ging, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist.

Dasjenige Cellulosepräparat, welches im Mittel 6,63% Furfurol lieferte, gab nach mehrtägiger Behandlung mit 5procentiger Natronlauge folgende Furfurolmengen:

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,1374 gr. Hydrazon = 0,0961 gr. oder 4,80% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1450 gr. Hydrazon = 0,0100 gr. oder 5,00% Furfurol.

Das gleiche Präparat zweimal mit 5procentiger Natronlauge extrahirt gab bei der Furfurolbestimmung folgende Resultate:

- a) 2 gr. Substanz gaben 0,1130 gr. Hydrazon = 0,0835 gr. oder 4,17% Furfurol.
- b) Die gleiche Substanzmenge gab 0,1210 gr. Hydrazon = 0,0876 gr. oder 4,38%.

Die aus dem Buchenholzmehl und den Schalen der Lupinensamen dargestellten Präparate verhielten sich also ganz ähnlich. Es ist also in diesen Präparaten eine bei der Hydrolyse in Xylose übergehende Substanz enthalten, welche in der Resistenzfähigkeit gegen Agentien der gewöhnlichen Cellulose gleicht. Da dieselbe nun ferner mit letzterer zweifellos die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und einem Gemisch von Chlorzink und Salzsäure theilt, so ist man wohl berechtigt,

diese Substanz für eine Modification der Cellulose zu erklären. Es ist möglich, dass diese Substanzen in chemischer Verbindung mit der Cellulose vorhanden ist. Die gleiche Ansicht spricht Tollens und E. Schulze aus¹⁾. Auch ist es denkbar, dass im Holz ebenso wie die Cellulose auch die Xylan liefernde Substanz in Verbindung mit den inkrustirenden Substanzen sich vorfindet (vergleiche W. Hoffmeister, Versuchst., Bd. 39, S. 462).

¹⁾ Versuchstat., Bd. XXXI, S. 378.
