

Ueber die Darstellung des Xylans.

Von
E. Salkowski.

Aus dem chem. Laboratorium des pathol. Instituts zu Berlin.
(Der Redaction zugegangen am 24. November 1901.)

Die Nahrung des Menschen und, in weit höherem Maasse, die Nahrung der Pflanzenfresser enthält Anhydride der Pentosen — die Pentosane —, deren Verhalten im Organismus daher nicht ohne Interesse ist. Versuche über das Verhalten der einzelnen Anhydride liegen meines Wissens nicht vor. Das erste Erforderniss für die Anstellung solcher ist ein Verfahren, welches gestattet, die Anhydride in grösseren Mengen auf möglichst einfachem Wege rein darzustellen. Selbstverständlich habe ich dabei nicht die Darstellung von Pentosen-Gemischen, sondern von chemischen Individuen im Auge.

Die Darstellung des Xylans oder Xylosans, des Anhydrids der l-Xylose, welches zuerst hinsichtlich seines Verhaltens im Organismus untersucht werden sollte, ist nach den bisherigen Angaben ziemlich umständlich und das Verfahren bietet auch keine ausreichende Gewähr für die Reinheit des Produktes. Tollens¹⁾ sagt hierüber: Man erhält es (sc. das Xylan) durch Extrahiren von Holzspähnen, welche vorher mit verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser von andern Stoffen möglichst befreit sind, mittelst Natronlauge . . . Man digerirt die gereinigten Sägespähne 24—48 Stunden lang in gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme mit 5%iger Natronlauge und fällt die

¹⁾ In Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, Bd. XIII, S. 736 (1895).

abgepresste geklärte Flüssigkeit mit Alkohol aus. Das gefällte Holzgummi wird durch Digestion mit Salzsäure und Alkohol und wiederholtes Extrahiren mit Alkohol und zuletzt Aether sowie Trocknen über Schwefelsäure rein und trocken erhalten.

Das Verfahren ist nicht gerade einfach zu nennen. — Die Ausbeute ist nicht gering: aus Buchenholz erhielten Wheeler und Tollens 5–6%, aus Kirschbaumholz 12,4%, aus Weizenstroh Allen und Tollens 11,4% Holzgummi. Aus anderen, weniger leicht zugänglichen Materialien wurde noch mehr Holzgummi erhalten.

Bezüglich der Reinheit des Produkts sagt Tollens l. c.:

«Das so erhaltene Holzgummi ist wahrscheinlich zum grössten Theil $C_5H_8O_4$, doch ist es wohl kaum ganz frei von Kohlehydraten der Formel $C_6H_{10}O_5$ zu gewinnen.»

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Kohlehydrate der Hefe¹⁾ habe ich angegeben, dass «die Fällung mit Fehling'scher Lösung sich auch sehr gut zur Isolirung des der Xylose zu Grunde liegenden Xylosans,²⁾ vermüthlich auch anderer Pentosen eignet.» Diese Angabe stützte sich damals darauf, dass das aus Stroh dargestellte Produkt mir bei der Hydrolyse erhebliche Quantitäten gut krystallisirter Xylose geliefert hatte.

Auf diese Beobachtungen habe ich zurückgegriffen und ein Verfahren zur Darstellung von Xylan ausgearbeitet, welches sich schliesslich folgendermaassen gestaltet hat.

100 g Weizenstroh in Häckselform werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 2½ Liter 6%iger Natronlauge zum gelinden Sieden erhitzt und etwa ¾ Stunde unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden durch heisses Wasser darin erhalten. Man lässt erkalten, setzt noch etwas Wasser hinzu, colirt durch Leinwand, presst den Rückstand ab oder wäscht ihn aus und lässt die verdünnten etwas trüben Lösungen zur Abscheidung der ungelösten fein suspendirten Substanz in einem

1) Ber. der deutsch. chem. Ges., Bd. 27, S. 497–502 (1894).

2) Statt «Xylosan» ist jetzt «Xylan» gebräuchlich.

hohen Glaszylinder bis zum nächsten Tage stehen. Man hebert die klare, stets bräunlich gefärbte Lösung von dem Bodensatz ab. Will man den Rest nicht verlieren, so filtrirt man ihn durch Asbest oder nach Verdünnung mit dem vielfachen Volumen Wasser auch durch Papier.

Die erhaltene Lösung versetzt man in einer grossen Porzellanschale oder Porzellankessel mit 1 Liter Kupferlösung, welche ungefähr die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung hat (35 g krystallisirtes Kupfersulfat, 173 g Kaliumnatriumtartrat, 100 g Natronlauge von 1,34 D, aufgefüllt auf 1 Liter) und erwärmt gelind, wobei der sofort entstehende, Anfangs schleimige Niederschlag sich etwas zusammenzieht. Der Niederschlag wird durch Leinwand colirt oder auch auf der Nutsche auf einer Leinwandunterlage¹⁾ abgesogen und einige Mal mit Wasser gewaschen. Zu langes Waschen ist zu vermeiden, da der stets alkalihaltige Niederschlag Neigung zum Zerfliessen zeigt und dadurch sehr grosse Verluste entstehen können. Der Niederschlag wird alsdann zwischen Leinwand leicht abgedrückt — bei Anwendung der Nutsche ist dieses natürlich überflüssig. Man nimmt den — einen zusammenhängenden Kuchen bildenden — Niederschlag von der Leinwand ab — dieses gelingt sehr leicht, ohne dass Leinfasern hineingelangen — und verreibt ihn in einer Reibschale unter allmählichem Zusatz von verdünnter Salzsäure (gleiche Volumen Salzsäure von 1,12 D und Wasser), bis durchaus keine bläulichen Partikelchen mehr zu sehen sind, vermischt den grau-grünlichen Brei mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Alkohol von 90—93%, filtrirt ab, wäscht zuerst mit etwa 50%igem Alkohol, um die anhängende Salzsäure und das Chlornatrium zu entfernen, dann mit stärkerem Alkohol, entwässert und entfettet durch mehrtägiges Stehen unter Alkohol

1) Bei Anwendung von Papier haftet der Kupferniederschlag so fest, dass er nicht abzulösen ist: er lässt sich aber sehr gut unter Hinterlassung einer Schicht vom Papier abschneiden. Dieses Verfahren bietet volle Garantie vor der Verunreinigung mit Papierfasern. Will man also einen kleinen Verlust in den Kauf nehmen, so ist das Verfahren ganz empfehlenswerth.

absolutus, dann Aether (nach vorgängigem Verreiben damit), reibt schliesslich das abfiltrirte und abgepresste oder abgenutzte Präparat in der Reibschale trocken und entfernt die anhängenden Aetherreste in gelinder Wärme.

Das so erhaltene Produkt bildet ein feines, schwach graugelbliches oder fast weisses Pulver, das entweder völlig oder fast völlig frei von Stickstoff ist und zwischen $1\frac{1}{4}$ und $2\frac{1}{4}\%$ Asche enthält. Die Ausbeute ist eine sehr erhebliche: sie beträgt etwa $22-23\%$ des Strohes. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in verdünnter Natronlauge, lässt die Lösung stehen, decantirt von einem geringen Bodensatz ab und wiederholt die Fällung mit alkalischer Kupferlösung. Der Aschengehalt lässt sich so, jedoch nicht immer, bis auf ca. $0,7\%$ herunterdrücken; ein völlig aschefreies Präparat herzustellen, gelang nicht. Die Asche ist fast völlig frei von Kupfer. Der Nachweis desselben gelang in der salzsauren oder salpetersauren Lösung der Asche von etwa $\frac{1}{2}$ g Substanz durch Ammoniak meistens nicht, sondern nur — andeutungsweise — durch Ferrocyankalium. Die Zusammensetzung des Rohprodukts weicht nicht merklich von der des gereinigten ab. Als Kriterium der Reinheit kann man ansehen, dass sich das Präparat in verdünnter Natronlauge leicht und klar mit gelblicher Farbe löst.

Ehe ich auf die Frage eingehe, wodurch es nachgewiesen sei, dass die erhaltene Substanz wirklich reines Xylan ist, möchte ich noch einige Bemerkungen bezüglich der Darstellung machen:

1. Es liegt sehr nahe, der Bequemlichkeit und Billigkeit halber zur Fällung statt der Fehling'schen Lösung ammoniakalische Kupferlösung zu nehmen, welche sich jederzeit aus der meistens vorrätzig gehaltenen Kupfersulfatlösung improvisiren lässt. In der That kann man sie anwenden, mir hat es aber immer geschienen, als ob der Kupferniederschlag, der an sich schon gerade keine angenehme Consistenz hat, noch gelatinöser und schwerer zu behandeln ist.

2. Mehr wie 100 g Stroh rathe ich nicht, in Arbeit zu nehmen. Nimmt man mehr, so wächst die Gefahr, dass sich bei dem naturgemäss mehr Zeit in Anspruch nehmenden

Abfiltrieren und Auswaschen des Xylans Chlornatrium niederschlägt und wenigstens das erste Produkt verunreinigt. Ausserdem wird bei grösseren Quantitäten auch das Entwässern und Entfetten, resp. Trocknen unbequem. Ich habe meistens nur 50 g angewendet.

3. Es fragt sich, ob 1 Liter Fehling'sche Lösung auf 100 g Stroh ausreicht. Dies ist durch mehrfache Versuche festgestellt. Aus dem Filtrat ist durch erneuten Zusatz von Kupferlösung nichts mehr zu erhalten.

4. Wenn der Kupferniederschlag nicht genügend ausgewaschen und zufällig die Quantität der Salzsäure zur Zersetzung zu gering genommen ist, so kann es vorkommen, dass sich dem Xylan Monokaliumtartrat beimischt — eine sehr unangenehme Verunreinigung, da sie der Wahrnehmung leicht entgeht und — wenn man nicht noch einmal mit Kupferlösung fällt — nur durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure zu beseitigen ist. Es empfiehlt sich daher vielleicht, zur Herstellung der Fehling'schen Lösung statt des Kaliumnatriumtartrats Dinatriumtartrat zu nehmen und zwar 140 g $C_4H_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$ oder, falls dieses nicht zur Verfügung steht, 90 g Weinsäure und 48 g Natronhydrat (160 g Natronlauge von ca. 30° o). Jedenfalls ist es zweckmässig, das Xylan sofort abzufiltrieren, damit sich nicht nachträglich noch Monokaliumtartrat ausscheidet.

5. Genügt das 3 stündige Erhitzen mit 6%iger Natronlauge, um alles Xylan zu erhalten? Das ist nicht ganz der Fall.

Das einmal ausgekochte Stroh — es waren nur 40 g angewendet — wurde durch Aufschwemmen in Wasser und Stehenlassen, Abfiltrieren, Abpressen und mehrfache Wiederholung dieser Prozeduren von anhängender Natronlauge bezw. Xylanlösung befreit, dann aufs Neue mit Natronlauge gekocht u. s. w. Es wurden noch 1,3 g Xylan erhalten. Selbst dann ist das Xylan noch nicht völlig extrahiert. Das wieder sehr sorgfältig gewaschene Stroh gab beim Erhitzen mit Salzsäure und Phloroglucin noch eine — allerdings ziemlich schwache — positive Reaction. Es wurde 3—4 Stunden am Rückfluss-

kühler mit 500 ccm. 5%iger Schwefelsäure gekocht: die erhaltene Lösung gab schwache Phloroglucinreaction. Es bleibt also in dem Stroh noch etwas Xylan zurück, bei der Werthlosigkeit des Ausgangsmaterials würde es aber natürlich keinen Zweck haben, eine vollständige Extraction anzustreben oder das einmal extrahirte Stroh nochmals auszukochen, eher könnte man umgekehrt daran denken, die Zeit der Extraction oder die Temperatur herabzusetzen, da es doch nicht feststeht, dass die Natronlauge ganz ohne Einfluss auf das Xylan ist.

Die Analysen der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz hat Herr Dr. C. Neuberger im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom freundlichst für mich ausgeführt. Sie beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellungen.

Präparat I¹⁾ (mit Fehling'scher Lösung dargestellt, nicht umgefällt):

0.1545 g (= 0.1526 aschefrei) gaben 0.2373 CO₂ und 0.0895 H₂O = 42.41% C und 6.59% H.

Präparat II²⁾ mit ammoniakalischer Kupferlösung, nicht umgefällt:

0.1809 g (= 0.1766 aschefrei) gaben 0.2750 CO₂ und 0.1017 H₂O = 42.74% C und 6.74% H.

Präparat III³⁾ mit Fehling'scher Lösung 2 Mal gefällt:

1. 0.1671 g (= 0.1653 aschefrei) gaben 0.2553 CO₂ und 0.0980 H₂O = 42.10% C und 6.59% H.

2. 0.1740 g (= 0.1722 aschefrei) gaben 0.2684 CO₂ und 0.1032 H₂O = 42.52% C und 6.66% H.

Als wahrscheinlichste Formel ergibt sich daraus C₁₀H₁₈O₉:

	gefunden:			berechnet für:	
	I	II	III	C ₁₀ H ₁₈ O ₉	C ₅ H ₈ O ₄
C	42.41	42.47	42.10	42.55	45.45
H	6.59	6.74	6.59	6.39	6.06

Tollens hält die Formel C₅H₈O₄ für die wahrscheinlichere, indessen bezieht sich diese Angabe auf ohne Er-

1) 0.6406 g gaben 0.0081 Asche = 1.26%

2) 0.7314 g „ 0.0174 „ = 2.26%

3) 0.4716 g „ 0.0050 „ = 1.06%

wärmen oder unter sehr gelindem Erwärmen dargestelltes Holzgummi und es ist ja sehr leicht möglich, dass diese Verhältnisse von Einfluss auf die Zusammensetzung sind. Es lässt sich nun nicht verkennen, dass die Elementaranalyse in diesem Falle nur von sehr beschränktem Werth ist. Wie wenig die Zusammensetzung aussagt, das geht unter Anderem aus dem Vergleich mit dem Hefegummi hervor, welches ich vor einigen Jahren gleichfalls durch Kupferfällung aus Hefe dargestellt habe und welches bei der Hydrolyse Mannose liefert. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Formel erfordert 42,10% C und 6,43% H, also sehr annähernd dieselben Werthe, wie die Formel $C_{10}H_{18}O_9$.

Die Aufgabe, die Reinheit des erhaltenen Produktes zu erweisen, ist in der That eine recht schwierige. Es handelt sich einerseits darum, zu beweisen, dass das Produkt kein Hexosan enthält, und andererseits, dass keine anderen Pentosane darin sind, namentlich nicht Arabin. Leider besitzen wir für die Hexosen keine so typische Reaction, wie für die Pentosen: so leicht es ist, Beimischungen von Pentosen in Hexosen nachzuweisen, so schwierig ist die umgekehrte Aufgabe.

Was zunächst die etwaige Beimischung des Anhydrids der Arabinose betrifft, welches von Steiger und E. Schulze Metarabin genannt wird, so ist sie nach den darüber angestellten Versuchen auszuschliessen.

1. 20 g getrocknete feingemahlene Rübenschnitzel¹⁾ wurden mit 500 cem. 6%iger Natronlauge 1 Stunde erhitzt, die nach dem Erkalten abcolirte wenig gefärbte Lösung wurde mit Fehling'scher Lösung versetzt: es entstand kein Niederschlag, auch nicht beim Erwärmen, während sich bei Anwendung von Stroh unter denselben Verhältnissen ein dicker Brei bildet. Erst nach 24 Stunden waren einige Flocken ausgeschieden.

2. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit dem Unter-

¹⁾ Ich verdanke dieselben der freundlichen Vermittelung von Herrn Professor A. Wohl.

schied, dass das Kochen mehrere Stunden fortgesetzt wurde. Das Resultat war dasselbe.

3. 40 g desselben Materials wurden mit 1 Liter 6%iger Natronlauge 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten durch Leinwand colirt, auf das Volumen von 1500 ccm. gebracht. 100 ccm. wurden zu Versuchen, von welchen gleich die Rede sein soll, abgenommen, die Hauptquantität — 1400 ccm. mit 400 ccm. Fehling'scher Lösung erwärmt: es entsteht kein Niederschlag; am nächsten Tage haben sich einige Flocken ausgeschieden, welche abcolirt und gewaschen werden. (Ein Theil des Filtrats wurde angesäuert, durch H_2S entkupfert, das Filtrat von H_2S befreit, dann mit Salzsäure gekocht: es gab dann starke Phloroglucinreaction und Trommer'sche Probe.)

Sämmtliche, von 80 g Rübenschnitzeln erhaltenen, an Menge äusserst geringen Niederschläge wurden successiv abfiltrirt, ausgewaschen und mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Die erhaltenen Produkte sollten dazu dienen, festzustellen, ob es sich vielleicht auch hier — was sehr wahrscheinlich ist — um eine geringe, in den Rübenschnitzeln enthaltene Quantität Xylan handelt.

Zu dem Zweck wurden die erhaltenen Produkte im Kolben mit 5%iger Schwefelsäure gekocht, leider verunglückte der Versuch durch zu starkes Einkochen in einem unbewachten Augenblick, es konnte nur soviel constatirt werden, dass die entstandene Lösung starke Zuckerreaction gab unter Ausscheidung von rothem Oxydul und starke Phloroglucinreaction. Angesichts der äusserst geringen Menge, um die es sich handelte und bei der aus anderen Gründen sich ergebenden Wahrscheinlichkeit, dass die Lösung Xylose enthielt, hielt ich es nicht für erforderlich, den ganzen Versuch zu wiederholen.

Es fragt sich nun, ob überhaupt kein Araban oder Metaraban in die alkalische Lösung übergegangen ist oder ob dieses durch Fehling'sche Lösung nicht gefällt wird. Ich konnte nun jedesmal constatiren, dass die alkalische Lösung reichliche Mengen von Pentosanen enthielt: sie gab nach dem

Kochen mit Salzsäure intensive Phloroglucinreaction und starke Trommer'sche Probe. Das steht nicht mit den Angaben von Steiger und E. Schulze¹⁾ über die Unlöslichkeit des Arabans in Alkalilösung in Widerspruch, denn diese beziehen sich auf sehr schwache Alkalilösungen und Einwirkung bei Zimmertemperatur.

Zur näheren Feststellung der quantitativen Verhältnisse dienten die in dem dritten Versuch von der Hauptmenge abgenommenen 100 cem. Diese Quantität wurde nach Zusatz von 30 cem. 5%iger Schwefelsäure 1 Stunde lang im Kolben unter zeitweiligem Wasserzusatz gekocht. Das Volumen betrug nach dem Erkalten 140 cem., die Lösung drehte rechts, ungefähr entsprechend 0,4% Arabinose. 25 cem. Fehling'sche Lösung erforderten zur Ausfällung des Oxyduls 31,5 cem. der Lösung. Nach Bauer (citirt nach Tollens in Ladenburg's Handwörterbuch XIII, S. 663) erfordern 100 cem. Fehling'sche Lösung 0,4304 g Arabinose. Daraus berechnen sich für die 140 cem. — 100 cem. der ursprünglichen Lösung 0,477 g Arabinose, also für die ganze Quantität 7,155 g. Da diese aus 40 g trockner Rübenschnitzel stammte, so liefern 100 g Rübenschnitzel 17,89 g Arabinose, welche in Form von Araban in der alkalischen Lösung enthalten sind.

Da die alkalische Lösung also reichliche Mengen von Araban oder Metaraban enthielt und doch mit Fehling'scher Lösung nur minimale Niederschläge gab, so ist nicht abzusehen, warum diese Niederschläge Araban oder Metaraban enthalten haben sollten, es ist vielmehr höchstwahrscheinlich, dass sie aus der Xylankupferverbindung bestanden.

Weiterhin benutzte ich Kirschgummi als Ausgangsmaterial. Da Kirschgummi mit verdünnter Säure bekanntlich grosse Mengen von Arabinose liefert, so ist auch in ihm ein Anhydrid der Arabinose anzunehmen, welches vielleicht mit dem Araban aus Rübenschnitzeln identisch ist. Auch an Kirschgummi habe ich die Unfällbarkeit durch Fehling'sche Lösung nachweisen können.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 23. S. 3110.

Circa 50 g Kirschgummi wurden durch längeres Liegen in Wasser und wiederholtes Erhitzen auf dem Wasserbad zum Aufquellen gebracht, dann anhaltend unter Zusatz von Natronlauge erhitzt. Die Lösung erfolgt sehr unvollständig, die durch Leinwand colirte Lösung gab so gut wie gar keinen Niederschlag mit Fehling'scher Lösung. Die filtrirte kupferhaltige Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch H_2S entkupfert, abfiltrirt, H_2S durch Luftstrom entfernt, dann mit Salzsäure eingedampft. Die Lösung enthielt, wie nicht anders zu erwarten war, sehr reichlich Arabinose.

Danach muss man es als bestimmt erwiesen ansehen, dass Araban in alkalischer Lösung durch Fehling'sche Lösung nicht gefällt wird, in dem dargestellten Xylan also nicht enthalten sein kann. Vermuthlich wird sich auch unter anderen Verhältnissen die Fällung mit Fehling'scher Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zur Trennung von Araban und Xylan bewähren. Es lag nicht im Plan, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Zur weiteren Prüfung des Xylans auf seine Reinheit und Identität benutzte ich die durch Hydrolyse verschiedener Präparate hergestellten Lösungen.

Zur Hydrolyse diente 5%ige Schwefelsäure in dem Verhältniss von 1 Xylan zu 40—50 der verdünnten Säure. Die Hydrolyse geschah meistens durch 1—1 $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen am Rückflusskühler, nachdem es sich gezeigt hatte, dass 3—4 stündiges Erhitzen im Wasserbad (der Kolben versenkt) nicht ganz genügte. Die erhaltene Lösung wurde von einem geringen flockigen Rückstand abfiltrirt, die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat vom Baryumsulfat bei gelinder Wärme concentrirt, gelegentlich auch von etwas nachträglich ausgeschiedenem $BaSO_4$ abfiltrirt, dagegen nicht mit Kohle behandelt. Mit so erhaltenen Lösungen wurden folgende Versuche gemacht:

1. Eine Lösung, welche aus ca. 2 $\frac{1}{2}$ g Xylan dargestellt war (Volum ca. 30 ccm.), wurde mit 6,5 g Phenylhydrazin und 10 ccm. 50%iger Essigsäure versetzt, 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, dann erkalten gelassen. Der krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen

und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. Da die Substanz sich dabei etwas gebräunt hatte, wurden ca. 0,5 g derselben mit heissem Wasser unter Zusatz einer Spur Alkohol und Knochenkohle umkrystallisirt u. s. w. Von dem getrockneten Präparat wurden entsprechend den Angaben von C. Neuberg¹⁾ 0,2 g in 4 ccm. Pyridin + 6 ccm. Alkohol absolutus gelöst. Die Färbung der Lösung liess eine Bestimmung bei Natriumlicht nicht zu. Bei Auerlicht drehte die Lösung in einem für Traubenzucker graduirten Halbschattenapparat im Decimeterrohr 0,2° links.²⁾ Diese Drehung würde, direkt umgerechnet, annähernd 0° 13' entsprechen. Von den in Betracht kommenden Phenylsazonen dreht nach den Ermittlungen von Neuberg unter den angegebenen Verhältnissen

Xylosazon	—	0° 15'
l-Arabinosazon	+	1° 10'
d-Glucosephenylsazon	—	1° 30'
d-Galactosephenylsazon	+	0° 48'

2. Eine Quantität der Lösung, welche nach der Drehung ca. 4 g Xylose entsprach, wurde mit 10 g p-Bromphenylhydrazin — in der erforderlichen Menge 50% iger Essigsäure gelöst — versetzt. In der Kälte fiel nichts aus (dadurch ist die Gegenwart von Arabinose³⁾ und Mannose ausgeschlossen, da das p-Bromphenylhydrazon dieser beiden Zucker bekanntlich in Wasser schwer löslich ist). Beim Erwärmen im Wasserbad färbt sich die Flüssigkeit bald gelb und scheidet nach einiger Zeit krystallinische Flocken ab. Nach etwa einstündigem Erwärmen wird Alkohol bis zur völligen Lösung hinzugefügt, mit etwas Knochenkohle behandelt. Beim Abkühlen scheiden sich schwefelgelbe Krystalle ab, die ihre Farbe nach dem Trocknen bewahren.

0,2 g wurden in 4 ccm. Pyridin und 6 ccm. Alkohol absolutus gelöst. Auch diese Lösung erwies sich für die Beobachtung im Halbschattenapparat bei Natriumlicht zu dunkel,

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 32, S. 3386.

2) Auf Traubenzucker bezogen würde dieses 0,4° Traubenzucker entsprechen, da die Procente sich auf ein Rohr von 2 Decimeter beziehen.

3) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 24, S. 4221 und Bd. 27 S. 2490.

bei Auerlicht wurde mit dem erwähnten, für Traubenzucker graduirten Apparat eine minimale Linksdrehung constatirt. Von den in Betracht kommenden Bromphenylosazonen drehen nach Neuberg:

Xylose-p-Bromphenylosazon	0°
d-Glucose-p-Bromphenylosazon	0° 31'
l-Arabinose-p-Bromphenylosazon	0° 28'

3. Nach Neuberg¹⁾ ist das Diphenylhydrazon der l-Arabinose ebenso wie das der inactiven Arabinose aus Pentoseharn durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet und dadurch zur Erkennung der l-Arabinose in Gemischen geeignet. Eine durch Hydrolyse erhaltene Lösung, welche nach ihrer Drehung etwa 1,2 g Xylose entsprach, wurde mit 1,5 g Diphenylhydrazin (in Alkohol absolutus gelöst) langsam zum Syrup verdampft. Beim Ueberschichten mit Aether erhält man einen Krystallbrei. Derselbe löste sich glatt in Alkohol absolutus und ist dadurch als frei von Arabinosehydrazon gekennzeichnet. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung lag bei 126°, nach mündlicher Mittheilung von C. Neuberg liegt der Schmelzpunkt des Diphenylhydrazons der Xylose bei 128°. Die Uebereinstimmung kann als genügend angesehen werden, namentlich mit Rücksicht darauf, dass die Verbindung nicht umkrystallisirt war.

Bei Feststellung dieser Thatsachen hat mich Herr Dr. C. Neuberg freundlichst unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle bestens danke.

Ich verkenne nun keineswegs, dass auch die Beweiskraft dieser Beobachtungen ihre Grenzen hat. Beimischungen von einigen Procenten Arabinose, Glucose, Galactose würde man auf diesem Wege nicht erkennen können, um so weniger, als die Osazone erst noch einer Reinigung unterworfen werden mussten, um für die Ermittlung der Polarisation brauchbar zu werden; naturgemäss würde sich das Osazon einer in kleinen Mengen vorhandenen Pentose oder Hexose in der Mutterlauge befinden. Diese Feststellungen sind daher mehr als Identitätsnachweise anzusehen. Die Gegenwart von Araban in dem

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 33, S. 2253.

Xylan halte ich schon nach dem früher Angeführten für genügend ausgeschlossen.

Es fragt sich nun weiter, inwieweit man die Abwesenheit von Anhydriden der Hexosen in dem erhaltenen Präparat mit Sicherheit erweisen kann. Von diesen kommen zunächst wohl nur das Mannan und Galactan in Betracht, welche, wie E. Schulze in zahlreichen, zum Theil in Gemeinschaft mit seinen Schülern ausgeführten Arbeiten gezeigt hat, in den pflanzlichen Zellmembranen eine grosse Verbreitung haben.

Was zunächst das Mannan betrifft, so habe ich¹⁾ in Uebereinstimmung mit Hessenland²⁾ gefunden, dass das sogenannte Hefegummi bei der Hydrolyse d-Mannose liefert: ob nur diese oder, wie Hessenland angibt, ausserdem noch Glucose oder was sonst, kann hier dahingestellt bleiben. Das Hefegummi ist nun von mir aus Hefe auf demselben Wege dargestellt worden, wie das Xylan aus Stroh, nur mit dem Unterschied, dass statt Natronhydrat Kalihydrat angewendet wurde, und dass die angewendete Lösung nicht 6%ig, sondern nur 3%ig war. Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, dass etwa im Stroh enthaltenes Mannan sich dem Xylan beimischen musste. War das der Fall, so müsste die durch Hydrolyse erhaltene Lösung Mannose enthalten. Die Mannose ist bekanntlich ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihres Phenylhydrazons und Bromphenylhydrazons. Bei der eben beschriebenen Darstellung der Osazone ist wenigstens in dem einen Fall darauf geachtet worden, ob vielleicht beim Stehenlassen der Mischungen sich unlösliches Hydrazon ausscheidet. Es war nichts von einer solchen Ausscheidung zu constatiren.

Ich habe ausserdem die Gegenwart oder Abwesenheit von Mannan im Stroh noch auf einem anderen Wege zu entscheiden gesucht. Von den Untersuchungen über die Hefe ist mir bekannt, dass das Hefegummi, also auch das Mannan, verhältnissmässig leicht in Lösung geht, schon durch Erhitzen der Hefe mit Wasser unter Druck, ebenso auch durch Kochen mit ammoniakalisch gemachtem Wasser.

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 312.

2) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, Bd. 42, S. 671.

Daraufhin wurden 50 g desselben Strohs, welches zur Darstellung des Xylans gedient hatte, mit 1500 ccm. Wasser und 25 ccm. Ammoniak (gleiche Volumina Ammoniak von 0,91 D und Wasser) 4 Stunden bei 2 Atmosphären im Autoclaven erhitzt, die erhaltene braungefärbte Lösung abcolirt, nachgewaschen, eingedampft, von einer geringen schwärzlichen pulverförmigen Ausscheidung abfiltrirt, dann mit Natronlauge und Fehling'scher Lösung versetzt: es entstand so gut wie gar kein Niederschlag, auch nicht bei längerem Stehen, auch nicht beim Erhitzen der Mischung.

Um zu sehen, ob ein Galactangehalt in dem dargestellten Xylan zu befürchten sei, habe ich einige Versuche mit Leguminosen angestellt, welche nach den Untersuchungen von E. Schulze und seinen Schülern viel Galactan enthalten.

Da mir gerade sehr fein gemahlenes Bohnenmehl (von *Phaseolus vulgaris*) zur Verfügung stand, habe ich die ersten Versuche mit diesem gemacht.

40 g Bohnenmehl wurden mit 1 Liter Wasser und 200 g Natronlauge von 1,34 D (entsprechend ca. 60 g Natron) in einer Porzellanschale unter beständigem Rühren zum Sieden erhitzt und etwa $\frac{3}{4}$ Stunden unter Zusatz von heissem Wasser darin erhalten, wobei allmählich Verflüssigung der gallertig gequollenen Masse eintrat. Nach einigem Erkalten wurde noch mehr Wasser zugemischt und die Lösung in einen hohen Cylinder übertragen, durch weiteren Wasserzusatz das Volumen von etwa 2 $\frac{1}{2}$ Liter hergestellt, ganz entsprechend den beim Stroh eingehaltenen Verhältnissen. Am nächsten Tage wurde die im Cylinder befindliche Lösung von einem geringen Bodensatz abcolirt und mit 400 ccm. Fehling'scher Lösung versetzt: es entstand zunächst kein Niederschlag, am nächsten Tage war aber eine Abscheidung zu bemerken, welche abcolirt und gewaschen wurde. Das Filtrat gab bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad keine Ausscheidung mehr.¹⁾

Aus dem Niederschlag wurde in der gewöhnlichen Weise

1) Dieses Verfahren: 24stündiges Stehenlassen, Erhitzen des Filtrates resp. der ursprünglichen Mischung, wenn kein Niederschlag entstanden war, ist in allen folgenden Versuchen eingehalten worden, auch wenn dieses nicht besonders bemerkt ist.

das Kohlehydrat als feines weisses Pulver erhalten. Dasselbe gab starke Phloroglucinreaction. Es wurde nach dem Verfahren von Kent und Tollens¹⁾ mit Salpetersäure oxydirt, Schleimsäure jedoch nicht erhalten. Zur Sicherheit wurde die verdünnte Lösung nochmals eingedampft und mit stärkerer Salpetersäure behandelt, es gelang jedoch nicht, Schleimsäure nachzuweisen.

2. Derselbe Versuch wurde mit 40 g gemahlener Lupinen (*Lupinus luteus*) gemacht, die allerdings mit den Schalen gemahlen waren. Aus dem nach eintägigem Stehen erhaltenen, nicht sehr erheblichen Niederschlag wurde etwas über 1 g eines feinen weissen Pulvers erhalten, das starke Phloroglucinreaction gab. Die erhaltene Substanz wurde ca. 1 Stunde mit 200 cem. 5°-iger Schwefelsäure gekocht: sie löste sich bis auf einen geringen Rückstand. Die Lösung wurde durch Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, eingeengt, mit Kohle behandelt, dann bis zum Volumen von ca. 25 cem. reducirt, in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte diente zur Anstellung eines Gährungsversuches. Die Lösung wurde mit einem Stückchen Hefe gekocht, erkalten gelassen, dann mit etwas frischer Hefe in ein Gährungsröhrchen gebracht. Zur Kontrolle wurde Hefeabkochung mit frischer Hefe angesetzt. Es trat eine sehr träge Gasentwicklung ein, nach 24-stündigem Verweilen im Thermostaten war etwa 1 Centimeter des graden Röhrchens mit Gas gefüllt, in der Kontrollröhre ein kaum linsengrosses Bläschen. Das Gas wurde grösstentheils von Natronlauge absorbiert. Mit dem von dieser Hälfte übrig gebliebenen Rest wurde die Phloroglucinreaction angestellt, welche äusserst intensiv ausfiel. Die zweite Hälfte wurde eingedampft, mit soviel Salpetersäure versetzt, dass die Mischung etwa die Concentration der Salpetersäure von 1,15 D hatte, eingedampft. Es war keine Schleimsäure zu erhalten. — Die geringe Gährung hängt vielleicht von etwas Glucose ab, die aus mechanisch mitgerissenem Amylum entstanden sein könnte.

Nach diesen Versuchen ist ein Galactangehalt des Xylans auszuschliessen, da entweder das Galactan durch Fehling'sche

¹⁾ Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 227, S. 221.

Lösung nicht fällbar ist oder durch das Kochen mit Natronlauge zerstört wird. Es interessirte mich indessen, zu erfahren, welche von diesen Alternativen die zutreffende sei.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden folgende Versuche gemacht.

1. 50 g Bohnenmehl wurden mit 1500 cem. Wasser und 25 cem. Ammoniak (Concentration wie vorher) 4 Stunden im Autoclaven auf 2 Atmosphären erhitzt, dann mit 200 g Natronlauge versetzt und im Cylinder auf ca. 2½ Liter aufgefüllt, am nächsten Tage abcolirt und mit 400 cem. Fehling'scher Lösung versetzt. Am nächsten Tage hellblauer gelatinöser Niederschlag. Aus diesem durch die gewöhnliche Behandlung weisses Pulver erhalten, das zum grössten Theil aus Amylum besteht. Schleimsäure ist aus demselben nicht zu erhalten.

2. 50 g Bohnenmehl, mit 50 cem. Ammoniak (Concentration wie vorher) und 450 cem. Wasser gut verrieben, einen Tag lang kalt stehen gelassen, filtrirt, Ammoniak grösstentheils auf dem Wasserbad verdampft, dann mit etwa 100 cem. Natronlauge und 200 cem. Fehling'scher Lösung versetzt; geringer Niederschlag; aus diesem weisses Pulver, das starke Phloroglucinreaction gibt. Beim Erhitzen desselben mit Salpetersäure eine geringe Quantität Schleimsäure erhalten, die durch die Pyrrolreaction identificirt wird.

3. 50 g Lupinenmehl ebenso behandelt. Minimale Quantität Kupferniederschlag, aus dem nichts von Kohlehydraten zu erhalten ist.

Es scheint danach, als ob das Galactan schon in Ammoniakwasser in der Kälte zum Theil löslich und durch Fehling'sche Lösung fällbar, aber schon durch Erhitzen mit ammoniakalischem Wasser bei höherer Temperatur zerstört wird. Jedenfalls kann das erhaltene Xylan nicht mit Galactan verunreinigt sein. Es war denn auch durch Erhitzen des Xylans mit Salpetersäure keine Schleimsäure zu erhalten.

Trotz alledem ist das Xylan nicht völlig rein. Wäre es das, so müsste es sich in 5%iger Schwefelsäure schliesslich völlig lösen und das geschah nicht; es blieb stets ein flockiger Rückstand. Die Quantität dieses Rückstandes ist in einigen Fällen bestimmt. Die aus 7.5 g Xylan nach einstün-

digem Kochen erhaltene Substanz wurde abfiltrirt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Gewicht betrug $0,1536 \text{ g} = 2,05^{\circ} \text{ o.}$ In einem anderen Falle wurde aus derselben Quantität $0,265 \text{ g}$ erhalten $= 3,53^{\circ} \text{ o.}$

Woraus besteht dieser unlösliche Rückstand? Es sind nicht Huminsubstanzen, denn diese müssten sich in Natronlauge mit brauner Farbe lösen und das thut der Rückstand nicht, auch nicht in feuchtem Zustand. Es ist auch nicht unverändertes Xylan. Das beweist die anscheinende Unlöslichkeit in Natronlauge und der Umstand, dass die abfiltrirte Natronlauge mit Fehling'scher Lösung keinen Niederschlag gibt. Zu einem wechselnden Theil besteht der Rückstand aus Mineralsubstanzen, unter denen Kieselsäure vertreten zu sein scheint, zum Haupttheil aber ist er organischer Natur.

Beim Erhitzen mit Natronkalk gibt er wenig Ammoniak,¹⁾ beim Erhitzen im Glühröhrchen ein öliges, angenehm nach Buchenholztheer riechendes Destillat. Er gibt beim Erhitzen nur äusserst wenig Furfurol ab: ein in die Röhre eingeschobenes Anilinacetatpapier wird nur schwach röthlich gefärbt, während das Xylan selbst bei trockenem Erhitzen äusserst reichlich Furfurol gibt.

Endlich ist in dem feuchten Rückstand durch Behandeln mit Schweizer'schem Reagens²⁾ (dargestellt nach Tollens,

1. Dieses steht nicht im Widerspruch mit der früheren Angabe, dass das Xylan ganz oder fast N-frei sei, denn selbstverständlich gilt dies nur für die bei Proben übliche Substanzmenge — für den Versuch der quantitativen Bestimmung also etwa $0,3 \text{ g}$ —, während sich hier in den ca. $0,3 \text{ g}$ der N-Gehalt von $7,5 \text{ g}$ angehäuft findet.

2. Ich möchte bei dieser Gelegenheit zur Vorsicht beim Gebrauch alter Schweizer'schen Lösungen rathen. Unter den Vorräthen des Laboratoriums befand sich eine seit langen Jahren nicht gebrauchte Lösung mit der Bezeichnung «bas. kohlensaures Kupfer in Ammoniak» in einer etwa $\frac{3}{4}$ Liter enthaltenden Glasstöpselflasche — die Flasche war halb gefüllt —, die ich zunächst zu benutzen gedachte. Da der Glasstöpsel fest sass und durch sanftes Klopfen nicht heraus zu bringen war, gedachte ich ihn durch Erwärmen zu lockern. Kaum aber hatte ich den Hals der Flasche über die Gasflamme gebracht, als eine Detonation erfolgte und die Flasche zerschmettert wurde. Die Explosion war immerhin so stark, dass die Scherben nach beiden Seiten hin bis in die äussersten Winkel des über 7 Meter langen Raumes flogen. In Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. 3, S. 670, finde ich die Angabe: Salpetrigsaures Kupferoxyd-ammoniak bildet sich beim Einwirken von Luft auf eine Lösung von

Kohlehydrate. in Band VI des Ladenburg'schen Handwörterbuchs, S. 140) Cellulose nachweisbar. Die erhaltene blaue Lösung gibt, durch Glaswolle oder Asbest filtrirt, beim Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag. Dementsprechend gibt der feuchte Rückstand mit Jod und Schwefelsäure — wenn auch nur stellenweise — Blaufärbung.

Von diesem geringen Gehalt an Cellulose rührt es nun wohl auch her, dass die durch Hydrolyse aus dem Xylan erhaltenen stark eingeeengten Lösungen (nach dem Kochen mit Hefe) mitunter mit Hefe geringe Gärung zeigen. Es mag doch wohl bei dem energischen Kochen mit 5%iger Schwefelsäure auch etwas Cellulose verzuckert werden.

Dass beim Kochen von Stroh mit Natronlauge Cellulose in Lösung geht und durch Fehling'sche Lösung gefällt wird, ist darum besonders bemerkenswerth, weil reine Cellulose sich anders verhält, wie folgender Versuch zeigt:

20 g schwedisches Filtrirpapier wurden mehrere Stunden unter zeitweisem Zusatz von heissem Wasser mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 100 g Natronlauge (etwa dasselbe Verhältniss wie beim Stroh) gekocht, verdünnt, colirt, das Filtrat mit 200 cem. Fehling'scher Lösung versetzt. Am nächsten Tage hatten sich vereinzelte Flocken abgeschieden, ihre Quantität war aber so gering, dass nach dem Abcoliren nichts auf dem Colirtuch zu sehen war. Die colirte Lösung gab bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad keinen Niederschlag.

Mitunter ist das Xylan auch durch Spuren vom Amylum verunreinigt, wie man erkennt, wenn man es mit Wasser kocht, die Mischung erkalten lässt und Jodlösung hinzusetzt: es tritt dann an einzelnen Stellen bläuliche Färbung auf. Diese Verunreinigung, die nur minimal zu nennen war, hängt vermuthlich von nicht genügender Klärung der Auszüge ab; es handelt sich wahrscheinlich um suspendirtes Amylum, welches durch den

Kupferoxydul oder kohlensaurem Kupferoxyd in Ammoniak etc. und in höherer Temperatur verpufft es. Möglicher Weise hatte sich ira Hals der Flasche diese Verbindung gebildet. Bei der grossen Analogie zwischen Silber und Kupfer halte ich es aber auch nicht für unmöglich, dass sich in ammoniakalischer Kupferlösung bei längerem Aufbewahren ähnliche explosive Verbindungen bilden, wie in einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak.

Kupferniederschlag mit niedrigerissen wird, wenigstens wird Amylumlösung selbst durch Fehling'sche Lösung nicht gefällt.

40 g Kartoffelstärke wurden mit 1 Liter 6%iger Natronlauge unter zeitweisem Zusatz von heissem Wasser gekocht, bis die Anfangs dicke Masse sich verflüssigt hatte — es war mehr als 1 Stunde hierzu erforderlich —, nach dem Erkalten wurde wie gewöhnlich verdünnt, am nächsten Tage von etwas am Boden klumpig ausgeschiedenem gequollenen Amylum abgehert und colirt, 400 ccm. Fehling'sche Lösung hinzugesetzt. Am nächsten Tage kein Niederschlag, bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad gleichfalls nicht, nur schied sich, wie bei derartigen Lösungen auch sonst, an der Oberfläche eine weiche Schicht aus, welche in diesem Falle natürlich durch eingeschlossene Flüssigkeit blau gefärbt war.

Es ist bemerkenswerth, welche ausserordentliche Schwierigkeiten sich der Reindarstellung des Xylans entgegenstellen, trotzdem anscheinend nach allen Kontrollversuchen sich Einwendungen gegen die angewendete Methode der Fällung mit Fehling'scher Lösung nach dem Erhitzen mit Natronlauge nicht erheben lassen.

Die Versuche, zu einem ganz cellulosefreien Xylan zu gelangen, haben zu keinem Resultat geführt. Am nächsten lag es wohl, das Xylan durch Behandeln mit Schweizer'schem Reagens von Cellulose zu befreien, allein das Xylan ist darin ebenso löslich, wie die Cellulose. Eine solche Xylanlösung wird durch Natronlauge gefällt, allein eine Celluloselösung verhält sich ganz ebenso: auch sie gesteht bei Natronlaugezusatz zu einer dicklichen Masse, was die Schweizer'sche Lösung für sich natürlich nicht thut.

Für die Verwendung zu Fütterungsversuchen, welchen Zweck ich bei der Darstellung im Auge hatte, kommt die Verunreinigung des Xylans übrigens kaum in Betracht, da das Präparat immerhin zu 96—97% aus Xylan besteht und die Cellulose im Darmkanal nur wenig angegriffen wird. Die Reinheit des Xylans zeigt sich auch bei der Hydrolyse. Der aus dem Xylan erhaltene Syrup erstarrt allmählich bis auf den letzten Tropfen zu einer festen Krystallmasse von Xylose, die allerdings noch etwas Mutterlauge einschliesst.