

# Über die Furool und Methylfurool liefernden Bestandteile der Lignocellulose.

Von

**Konrad Fromherz.**

Mit einer Tafel.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br., Abteilung der philosophischen Fakultät.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. November 1906.)

Schon im Anfang des vorigen Jahrhunderts war bekannt, daß die Membran vieler Pflanzenzellen im Laufe ihrer Entwicklung tiefgreifende Umwandlungen durchmacht. Die fast reine Cellulose der jungen Zellwand wird allmählich in ammoniakalischer Kupferlösung unlöslich und zeigt die Veränderungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, die man unter dem Namen Verholzung zusammenfaßt.

Den Grund dieser Veränderungen erkannte zuerst Payen in der Bildung von sogenannten «inkrustierenden Substanzen», die später Lignin oder Ligninsäuren genannt wurden. Payen dachte sich diese Stoffe in die ursprüngliche Cellulosemembran einfach eingelagert und erklärte dadurch die veränderten Eigenschaften. Die spätere Forschung hat jedoch erwiesen, daß das Lignin mit der Cellulose chemisch verbunden sein muß.

Die chemische Zusammensetzung der «inkrustierenden Substanzen» oder des Lignins selbst war Gegenstand vielfacher Arbeiten und Erörterungen, ohne daß viel Sicheres hätte festgestellt werden können.<sup>1)</sup>

Lange hat versucht, das Lignin durch Schmelzen mit Kali von der Cellulose zu trennen. Er hat hierbei neben anderen Produkten auch zwei Ligninsäuren erhalten, deren zur weiteren

---

<sup>1)</sup> Ausführliche Zusammenstellungen dieser älteren Arbeiten finden sich in den Abhandlungen von Lange, Czapek und Grafe.

G. Lange, Zur Kenntnis des Lignins, Diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 15 (1890).

F. Czapek, Die sogen. Ligninreaktion des Holzes, Ebenda, Bd. XXVII, S. 141 (1899).

V. Grafe, Untersuchungen über die Holzsubstanz, Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-naturw. Klasse, Bd. CXIII, Abt. I, S. 253 (1904).

Untersuchung sehr wenig einladende Eigenschaften darauf hindeuten, daß sie zu den Humussäuren in naher Beziehung stehen.

Nachdem man Reaktionen aufgefunden hatte, durch die sich die Verholzung der Zellen, d. h. also das Vorhandensein von Ligninsubstanzen leicht und sicher nachweisen ließ, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die Ursache dieser sogenannten Ligninreaktionen zu ermitteln. Die gebräuchlichsten derselben bestehen bekanntlich in der Gelbfärbung des Holzes mit Anilinsalzen oder in der Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure.

Als Träger dieser Farbreaktionen wurde von Wiesner und seinen Schülern das Vanillin angesehen, das auch als solches auf die verschiedenste Weise aus Holz erhalten worden war. Czapek, der sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, glaubte dagegen, in dem von ihm dargestellten Hadromal die chromogene Substanz des Holzes gefunden zu haben. Durch die eingehenden Untersuchungen von Grafe kann diese Frage jetzt wohl als endgültig erledigt angesehen werden; das Hadromal ist hiernach nichts weiter als ein Gemisch von Vanillin, Brenzkatechin und Methylfurol, so daß das Vanillin tatsächlich die wesentliche Ursache der Ligninreaktionen ist. Wenn aber Grafe nun Vanillin und Methylfurol für die einzigen Ligninsubstanzen ansieht, so geht er hierin ohne Zweifel viel zu weit. Die Lignocellulose besteht rund zur Hälfte aus Cellulose, zur Hälfte aus Lignin. Wäre dieses nun, wie Grafe annimmt, wirklich fast nur Vanillin, so ist nicht recht einzusehen, warum man bei der Verarbeitung von Holz immer nur so geringe Mengen davon erhält; aus 50 kg Holzmehl erhielt Grafe nur 35—40 g eines Rohproduktes, das neben Vanillin noch erhebliche Mengen Brenzkatechin und Methylfurol enthielt. Die Ansicht Grafes, daß das Lignin nichts anderes als Vanillin sei, beruht auf der ganz unzulässigen Voraussetzung, daß sämtliche Methoxylgruppen des Holzes in Form von Vanillinresten vorhanden seien. Die Frage, was eigentlich Lignin ist, wird also auch durch die Grafeschen Untersuchungen nicht entschieden.

Da es sich bis jetzt als unmöglich erwiesen hat, das Lignin für sich abzuscheiden, bleibt nur der indirekte Weg zur Ergründung seiner Natur übrig, indem man die Unterschiede

im Verhalten der verholzten und der nicht verholzten Cellulose untersucht. Dieser Weg ist bereits von Cross und Bevan mit gutem Erfolg beschritten worden.

Sie studierten<sup>1)</sup> die Einwirkung von Chlor und von einer großen Zahl anderer Reagenzien auf Jutefaser, die nach ihrer Ansicht die einfachste Lignocellulose ist, sowie auf Holz, und kamen so zu Ergebnissen, die sich besser mit den Mengenverhältnissen von Lignin und Cellulose in Einklang bringen lassen. Diese Forscher unterscheiden zwei Hauptgruppen von mit der Cellulose verbundenen Stoffen; einerseits einen furol-liefernden Komplex, der wahrscheinlich seiner Struktur nach mit Oxycellulose und Pentosen in Beziehung steht, andererseits ringförmige Gruppen, Keto-R-Hexenderivate, die beim Behandeln mit Chlor krystallisierende Verbindungen liefern, die den Chlorierungsprodukten des Pyrogallols, Mairogallol und Leukogallol, nahestehen. Mit diesen Hauptgruppen verbunden ist die Methoxylgruppe und andere weniger wichtige Seitenketten.

Wohl zu unterscheiden von dem furolliefernden Komplex der Lignocellulose ist das von Thomsen<sup>2)</sup> entdeckte Holzgummi, das später als Xylan<sup>3)</sup> erkannt wurde. Derartige Pentosane entstehen in älterem Holz wahrscheinlich aus dem furol-liefernden Bestandteil der Lignocellulose. Während dieser selbst nicht zunimmt,<sup>4)</sup> wächst die Menge des Holzgummis mit dem Alter des Holzes.

Wenn dieses Pentosan auch zweifellos zu den Zellwandbestandteilen des Holzes gehört, so steht es doch nur in sehr lockerer Bindung mit der eigentlichen Lignocellulose, da es schon durch verdünnte Alkalilauge aus dem Holze herausgelöst werden kann.

Auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Meigen habe ich in Folgendem versucht, zur Kenntniss des chemischen

<sup>1)</sup> Cross u. Bevan, Cellulose, London 1903.

<sup>2)</sup> Thomsen, Chem. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes, Journal f. prakt. Chemie, Neue Folge, Bd. XIX, S. 146 ff. (1879).

<sup>3)</sup> Koch, Holzgummi, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XX, Ref. S. 145 (1887). Tollens und Wheeler, Xylose und Holzgummi, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 1046 (1889).

<sup>4)</sup> Thomsen, l. c., Cross und Bevan.

Verhaltens und der Zusammensetzung der Furol liefernden Gruppe der Lignocellulose, einen Beitrag zu liefern.

### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche benutzte ich Aspenholz (*Populus tremula*, Zitterpappel, Espe), das ich von der Papierfabrik Flinsch & Co. in Freiburg i. Br. bezog. Das Holz war zum Zweck der Papierfabrikation bereits geschliffen und dadurch außerordentlich fein zerkleinert, sonst aber in keiner Weise verändert.

Das natürliche Holz enthält neben dem eigentlichen Zellwandbestandteil, der Lignocellulose, noch eine ganze Anzahl andere Stoffe, die vor der weiteren Untersuchung entfernt werden mußten. Der wichtigste und zumal bei Laubhölzern in größter Menge vorkommende dieser Stoffe ist das Holzgummi, das zwar auch einen Bestandteil der Zellwand bildet, mit der Lignocellulose jedoch nur in sehr lockerer Bindung steht, die schon durch verdünnte Natronlauge leicht gelöst wird.

Die Reinigung des Rohmaterials führte ich nach der Vorschrift von Lange<sup>1)</sup> in folgender Weise aus: Der Holzschliff, den ich zu einer Art lockeren Papiers zusammengepreßt erhielt, wurde zunächst in Wasser aufgeweicht und nochmals fein zerrieben. Die Masse wurde etwa 36 Stunden mit Wasser stehen gelassen, dann in 5%ige Salzsäure gebracht und unter häufigem Umrühren wieder 1—1½ Tage stehen gelassen. Sodann wurde sie mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol und Äther ausgezogen. Darauf folgte eine Behandlung mit 5%igem Ammoniak und nach nochmaligem Auswaschen das zur Entfernung des Holzgummis sehr wichtige Ausziehen mit Natronlauge, das bei der Darstellung im großen in folgender Weise vorgenommen wurde:

Die auf der Nutsche abgepreßte, feuchte Substanz wurde zerrieben und mit 10%iger Natronlauge übergossen. Auf 1 Kilo des rohen Holzschliffs kam jeweils eine Lösung von 1500 g Ätz-

<sup>1)</sup> G. Lange, Zur Kenntnis des Lignins, Diese Zeitschrift, Bd. XIV, 1890, S. 15 ff.

natron in 15 l Wasser. Die breiartige Masse wurde gut umgerührt und wenigstens 36 Stunden stehen gelassen. Zur völligen Entfernung der gelösten Stoffe und des besseren Filtrierens wegen ist es sehr zweckmäßig, möglichst stark zu verdünnen. Ich verdünnte daher die Lauge auf das 5- bis 6-fache, ließ auf etwa ein Drittel bis ein Viertel absitzen, goß oder heberte ab und füllte wieder auf das ursprüngliche Volumen auf. Dieses Dekantierverfahren wurde 5 bis 6 mal wiederholt. Das Absitzen erfolgt vom zweiten Auffüllen an sehr rasch, und die so verdünnte Lauge läßt sich äußerst leicht und schnell filtrieren. Auf der Nutsche mit Wasser nachgewaschen und abgepreßt, kommt der Rückstand sofort in frische Natronlauge, wobei wie bei der ersten Behandlung verfahren wird.

Dieses Ausziehen mit 10%iger Natronlauge wurde gewöhnlich sechsmal wiederholt. Beim sechsten Mal gab eine Probe der über dem Holzstoff stehenden Lauge, angesäuert und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, erst nach längerem Stehen eine Spur einer flockigen Fällung. Eine besondere Menge, die zu Kontrollbestimmungen diente, wurde neunmal mit Natron ausgezogen. Ein Teil der für die Zuckerdarstellung verwendeten Lignocellulose endlich wurde nur dreimal mit Lauge behandelt; bei diesem Teil wurde auch das erste Ausziehen mit Salzsäure, Alkohol und Äther weggelassen und sofort mit der Behandlung mit Ammoniak begonnen; sie soll deshalb als abgekürzt gereinigte Substanz bezeichnet werden.

Nach der letzten Behandlung mit Natronlauge wurde wie immer abgegossen, filtriert und abgepreßt, der Rückstand zerrieben und 36 Stunden in 5%iger Salzsäure stehen gelassen; dann wurde wieder auf der Nutsche filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Um ganz sicher jede Spur von Säure zu entfernen, wurde schließlich noch 24 Stunden mit Wasser stehen gelassen, das jedoch stets neutrale Reaktion behielt. Endlich wurde nach dem Trocknen nochmals mit Alkohol und Äther ausgezogen. Nur bei der abgekürzt gereinigten Substanz wurde das Ausziehen mit Äther weggelassen.

Die in dieser Weise gereinigte Substanz nenne ich im Anschluß an Lange «Lignocellulose», wobei ich es einstweilen

dahingestellt sein lasse, ob sie sich noch vollständig in ihrem ursprünglichen Zustand befindet, oder ob durch die lange Behandlung mit Natronlauge bereits Veränderungen eingetreten sind.

Die Ausbeute betrug bei der abgekürzten Reinigung etwa 55% (von ungefähr 2200 g Holzschliff 1200 g Lignocellulose); bei dem vollständigen Verfahren war sie noch erheblich geringer, da insbesondere bei dem häufigen Abgießen große Verluste unvermeidlich sind.

Der Aspenholzschliff ist ursprünglich fast rein weiß und nimmt bei der ersten Behandlung mit Natron eine gelbliche Farbe an, die in allen folgenden Flüssigkeiten unverändert bestehen bleibt.

Die hygroskopische Feuchtigkeit der lufttrockenen, gereinigten Lignocellulose, die mehrfach bestimmt wurde, betrug: 12,4%.

Im Anschluß daran sei auch das Ergebnis einer quantitativen Bestimmung der in Ammoniak und Natronlauge löslichen Substanzen des Aspenholzes nach den Vorschriften von Thomsen<sup>1)</sup> angeführt:

I. 3,300 g bei 100° getrocknetes Holz hinterließen nach dem Ausziehen mit Ammoniak einen Rückstand von 3,009 g.

II. 5,510 g derselben Substanz hinterließen nach dem Ausziehen mit Ammoniak und Natronlauge einen Rückstand von 3,936 g (nach Abzug der Asche). Die Natronlauge wurde auf 500 ccm verdünnt:

a) 200 ccm dieser Lösung gaben 0,380 g,

b) 150 » 0,290 g Holzgummi, beides nach Abzug der Asche.

Daraus berechnet sich:

In Natronlauge und Ammoniak gelöst (II): 1,574 g 28,6%

» Ammoniak » (I) : 0,291 » 8,8%

» Natronlauge » 19,8%

Davon ist Holzgummi: Nach II a: 17,2%

» II b: 17,6% Mittel: 17,4%

Demnach sonstige in Natronlauge gelöste Stoffe: 2,4%

Diese Zahlen stimmen annähernd mit den erhaltenen Ausbeuten überein, wenn man bedenkt, daß bei der quantitativen Bestimmung nach Thomsen nur einmal mit Natron ausgezogen wird, und daß außerdem noch bei der Verarbeitung in größeren Mengen erhebliche Verluste unvermeidlich sind.

<sup>1)</sup> Thomsen, Journal f. prakt. Chemie, I. c.

## I. Bestimmungen von Furol und Methylfurol in der Pappellignocellulose.

Die so verarbeitete Substanz wurde zunächst auf Furol und Methylfurol geprüft und beide sodann quantitativ bestimmt.

Der qualitative Nachweis des Methylfurols wurde nach der Methode von Tollens und Oshima erbracht:<sup>1)</sup> Das Destillat, das die Substanz mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 lieferte, wurde mit Phloroglucin gefällt, nach 10 Minuten filtriert und das Filtrat mit dem Spektroskop untersucht. Das Spektrum wurde vom Blaugrün an ausgelöscht.

Die quantitative Bestimmung wurde zunächst durch Fällen mit Phloroglucin nach den Methoden von Kröber<sup>2)</sup> und Ellet und Tollens<sup>3)</sup> ausgeführt. Die Methode von Kröber bezieht sich auf die Bestimmung von Furol und Pentosanen, die nicht mit Methylpentosanen vermischt sind; sie ist das Endergebnis langjähriger im Tollensschen Laboratorium ausgeführter Versuche, diese wichtige quantitative Bestimmung möglichst zu vervollkommen. Die Fällung des Methylfurols in Form des schwerlöslichen Phloroglucids, bei Abwesenheit von anderen Beimengungen, wurde zuerst von Votoček<sup>4)</sup> angegeben.

Auf Veranlassung von Tollens arbeitete dann Ellet diese

---

<sup>1)</sup> Tollens und Oshima, Qualitativer Nachweis des Methylfurols, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIV, S. 1425. (1901.)

<sup>2)</sup> Die Kröbersche Methode ist ausführlich beschrieben: Kröber, Journal für Landwirtschaft, Bd. XLVIII, S. 357 (1900).

Auszüge finden sich in folgenden Arbeiten:

Tollens, Zeitschrift f. angew. Chemie, Bd. 15, S. 477 und 508. (1902).

Tollens, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, S. 239 (1902).

Hier sind auch die Kröberschen Tabellen zur Berechnung von Furol, Pentosen und Pentosanen nochmals veröffentlicht.

v. Rudno Rudzinski, Diese Zeitschrift, Bd. XL, S. 332.

<sup>3)</sup> Ellet, Quantitative Bestimmung von Pentosen und Methylpentosen, Dissertation, Göttingen 1904.

Ellet und Tollens, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXVIII, S. 492 (1905).

<sup>4)</sup> Votoček, Bestimmung des Methylfurols durch Phloroglucin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXX, S. 1195. (1897.)

Methylfurolobestimmung nach dem Muster der Kröberschen Methode aus; er konnte auch die von Votoček vergeblich versuchte quantitative Trennung der beiden Phloroglucide durchführen. Ich verfuhr folgendermaßen:

Etwa 5 g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Lignocellulose wurden mit 12%iger Salzsäure destilliert. Hierzu wurde ein ähnlicher Apparat verwendet, wie ihn Rudzinski beschreibt. Jedesmal, wenn 30 ccm Destillat übergegangen waren, wurde die gleiche Menge Säure nachgefüllt. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis das mit einem Tropfen Destillat befeuchtete Anilinacetatpapier dauernd farblos blieb. Nicht immer war dies schon nach der Destillation von 400 ccm erreicht. Das Destillat wurde mit einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure von spezifischem Gewicht 1,06 versetzt und 15—24 Stunden stehen gelassen. Anfangs achtete ich nicht auf die Dauer des Stehens vor dem Filtrieren und es standen deshalb einzelne der Versuche 36 Stunden bis 2 Tage. Dabei machte ich die Beobachtung, daß in solchen Fällen erheblich weniger Methylfurolobestimmung gefunden wurde, was ich später durch Versuche mit reinen Substanzen bestätigen konnte. Es sind deshalb die berechneten Durchschnittswerte für Methylfurolobestimmung sicher zu niedrig und die höchsten der gefundenen Werte kommen wohl der Wahrheit am nächsten.

Zum Filtrieren wurden Goochtiiegel verwendet, die in der von Kröber vorgeschriebenen Weise vorbehandelt waren. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat abgemessen und der Niederschlag mit 150 ccm Wasser ausgewaschen, wobei man sorgfältig vermeidet, daß sich im Niederschlag Sprünge bilden.

Nach 4—5 stündigem Trocknen im Dampftrockenschrank wurden die Tiegel in Wägegläschen im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

Das so erhaltene Gesamtphloroglucid wurde dann im Tiegel in der von Ellet beschriebenen Weise mit Alkohol ausgezogen, bis dieser farblos abfloß, getrocknet und wieder in Wägegläschen gewogen; der Gewichtsverlust ergibt das Methylfurolobestimmung.

Die Bestimmung der Pentosen und Pentosane ist nun in doppelter Weise rein empirisch.

Erstens ist allein durch sorgfältige Versuche festgestellt, wieviel Phloroglucidniederschlag bei gleicher Flüssigkeitsmenge und gleichem Überschuß des Fällungsmittels reines Furol in verschiedenen Mengen liefert, denn die Menge des Niederschlags ändert sich mit wechselndem Überschuß an Phloroglucin.

Zweitens ist ebenso ermittelt, wieviel Furol oder Phloroglucid bei genau eingehaltener Arbeitsweise bestimmte Mengen der reinen Pentosen und Pentosane liefern.

Die Berechnung der Pentosen oder Methylpentosen nach den Tabellen von Kröber und Ellet wird keinen wesentlichen Fehlern ausgesetzt sein, solange es sich um einen verhältnismäßig hohen Gehalt eines Stoffes an nachgewiesenem Pentosan handelt. Liegt jedoch ein Material wie hier vor, bei dem man gar nicht genau weiß, aus was für Gruppen Furol und Methylfurol entstehen, da die gewöhnlichen Pentosane bereits entfernt sind, und da, wie Cross und Bevan nachgewiesen haben, auch die Cellulose des Holzes, eine Oxycellulose, eine furolbildende Gruppe enthält, dann tut man wohl gut, auf die Umrechnung auf Pentosane ganz zu verzichten, und nach dem Vorgang von Unger<sup>1)</sup> und anderen nur die Prozente des gebildeten Furols und Methylfurols anzugeben.

Beim Methylfurol stößt man jedoch dabei auf Schwierigkeiten. Ellet arbeitete nur mit Rhamnose, im übrigen jedoch nach den Kröberschen Vorschriften. Aus seinen Tabellen berechnet sich eine Löslichkeit des Methylfurol-Phloroglucids von 7—7,5 mg auf 400 ccm 12%ige Salzsäure, entsprechend 5,2 mg beim Furolphloroglucid. Versucht man aus den Zahlen von Votoček die Löslichkeit zu berechnen, dann kommt man auf höhere Werte, offenbar weil dieser Autor das Phloroglucid unter anderen Verhältnissen abschied wie Kröber; er arbeitete mit größeren Mengen von Methylfurol, wendete einen größeren Überschuß an Phloroglucin und nur 200 ccm Flüssigkeit an. Da ich insbesondere bei den unten zu besprechenden Versuchen gezwungen war, mit Lösungen zu arbeiten von einem Volumen bis zu 800 ccm, wurde zur Berechnung auf Methylfurol folgende

<sup>1)</sup> Unger, Pentosanbestimmungen, Dissertation, München 1904. — Jäger und Unger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXV, S. 4440.

nach den Zahlen von Votoček und Ellet am richtigsten erscheinende Formel benutzt:

$$M = \frac{1}{1,9} \cdot (\text{Ph} + n \cdot 0,000018);$$

dabei bedeutet Ph die nach dem Ausziehen mit Alkohol erhaltene Gewichtsabnahme, n die Zahl der Kubikzentimeter der Lösung, M das gesuchte Methylfurol.

Tabelle I.

Sechsmal mit Natronlauge behandelte Substanz.

Nr.	Angew. Substanz g	Gesamt- phloro- glucid g	Methyl- furol- phloro- glucid g	Furol <hr/> %	Methyl- furol %	Summe %
1	5,8600	0,2940	0,0340	2,35	0,37	2,72
2	4,9635	0,2595	0,0315	2,47	0,39	2,86
3	4,2283	0,2086	0,0388	2,17	0,56	2,73
4	4,2185	0,2145	0,0470	2,15	0,69	2,84
			Mittel:	2,29	0,50	2,79

Tabelle II.

Neunmal mit Natronlauge behandelte Lignocellulose.

Nr.	Angew. Substanz g	Gesamt- phloro- glucid g	Methyl- furol- phloro- glucid g	Furol %	Methyl- furol %	Summe %
5	5,3700	0,2493	0,0540	2,12	0,61	2,73
6	4,1970	0,2126	0,0311	2,33	0,46	2,79
7	4,6065	0,2332	0,0310	2,35	0,42	2,77
			Mittel:	2,27	0,50	2,76

Nach diesen Methoden wurden mit der sechsmal mit Natronlauge ausgezogenen Lignocellulose die Bestimmungen von Furol und Methylfurol ausgeführt und berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Zur Kontrolle wurden dieselben Analysen auch mit einer neunmal mit Natron ausgezogenen Substanz ausgeführt (Tabelle II). Ein Vergleich zeigt, daß die

Lignocellulose nach sechsmaligem Ausziehen mit Lauge durch weitere Fortsetzung dieser Behandlung kaum mehr verändert wird. Ferner wurden zum Vergleich einige Bestimmungen mit dem ursprünglichen, nur mit Alkohol und Äther ausgezogenen Holzschliff ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen enthält Tabelle III.

Tabelle III.

Mit Alkohol und Äther ausgezogenes Holzmehl.

Nr.	Angew. Substanz g	Gesamt- phloro- glucid g	Methyl- furol- phloro- glucid g	Furol %	Methyl- furol %	Summe %
8	1,8290	0,4510	0,0110	12,50	0,38	12,88
9	0,9935	0,2447	0,0075	12,87	0,48	13,35
			Mittel:	12,68	0,43	13,12

Diese Resultate bedurften noch einer weiteren Nachprüfung; denn die Zuverlässigkeit der Phloroglucinmethode wurde von Unger<sup>1)</sup> insbesondere für derartige Stoffe, die nicht verhältnismäßig viel Pentosen enthalten, in Zweifel gezogen. Er analysierte die Niederschläge, die er aus Salzsäuredestillaten verschiedener reiner und roher Stoffe mit Phloroglucin erhielt, und fand hierbei, daß sie eine verschiedene Zusammensetzung besaßen.

Diese Verschiedenheit des Niederschlags ist entweder bedingt durch verschiedenen Gehalt der Lösungen an Furol und Phloroglucin,<sup>2)</sup> dann kann durch ein genaues Arbeiten nach den Kröberschen Vorschriften ein Fehler vermieden werden. In vielen Fällen ist sie aber dadurch verursacht, daß das Destillat außer Furol noch andere Stoffe enthält, die durch Phloroglucin niedergeschlagen werden. Solche Stoffe liefern Hexosen, Cellulosen und insbesondere Stärke. Wenn also ein zu untersuchendes Material neben wenig echten Furol liefernden Be-

<sup>1)</sup> Unger und Unger und Jäger, l. c.

<sup>2)</sup> Vergl. auch: Tollens und Goodwin, Die Zusammensetzung des Furolphloroglucids, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXVII, S. 315 bis 319 (1904).

standteilen einen sehr großen Prozentsatz derartiger Stoffe enthält, dann dürfte dies für die Phloroglucinmethode eine nicht außer acht zu lassende Fehlerquelle bedeuten, während der Fehler bei Substanzen, die vorwiegend aus Pentosan bestehen, verhältnismäßig klein ist.

Um diese Fehler zu vermeiden, führte Unger die Furolbestimmung mit Barbitursäure aus. Der Niederschlag, den diese Säure mit Furol bildet, ist ein sehr schwerlösliches Kondensationsprodukt mit wenigstens ebenso günstigen Eigenschaften für das Filtrieren, wie sie das Phloroglucid besitzt. Es bietet den Vorteil, daß es eine sehr beständige einheitliche chemische Verbindung ist, deren Zusammensetzung nicht von der Größe des Überschusses an Fällungsmittel beeinflußt wird, daß also wenigstens die Bestimmung von Furol nicht mehr rein empirisch und zu sehr von einer genau vorgeschriebenen Arbeitsweise abhängig ist.

Fremde Substanzen werden von Barbitursäure viel weniger niedergeschlagen, sodaß diese Methode bei der Untersuchung von rohem Material immer niedrigere Zahlen liefert, als die Phloroglucinmethode.

Leider bleiben sie jedoch nicht ganz ohne Einfluß, sondern insbesondere ein Zusatz von Stärke zu reiner Pentose liefert, wie die Versuche von Unger zeigen, auch eine Vermehrung des Barbitursäureniederschlags, wobei dieser statt der gewöhnlichen hellgelben eine grünliche Farbe annimmt.

Immerhin schien es zweckmäßig, die Versuche mit Phloroglucin durch einige Versuche mit Barbitursäure zu kontrollieren. Die Methode ist im wesentlichen bei den Versuchen mit Methylfurolbarbitursäure beschrieben.<sup>1)</sup> Die Berechnung auf Furol geschah nach der Formel von Unger:

$$F = 0,4659 (B + n \cdot 0,0000122),$$

wobei F Furol, B den gewogenen Niederschlag, n die Kubikzentimeter der Lösung bedeuten. Zu bemerken ist, daß der Niederschlag immer rein gelb aussah, nur war die Farbe entsprechend dem Gehalt an Methylfurolbarbitursäure etwas gesättigter als die blaßgelbe der reinen Furolbarbitursäure.

<sup>1)</sup> Siehe unten: Zur quantitativen Bestimmung des Methylfurols, S. 243.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse:

	Nr.	Angew. Substanz g	Gewogene Furol- barbitur- säure g	Menge der Lösung ccm	Auf Furol berechnet %
I. Neunmal mit Natron ausgezogene Substanz	10	6,2000	0,2445	530	1,90
	11	4,3600	0,1840	600	2,04
				Mittel:	1,97
II. Sechsmal mit Natron ausgezogene Substanz	12	5,2400	0,2055	450	1,87
III. Nicht mit Natron aus- gezogene Substanz	13	1,3525	0,3602	550	12,4

Wie später nachgewiesen werden wird, fällt auch Methylfurol, wenn es nicht nur in Spuren vorhanden ist, mit Barbitursäure aus. Die mit Barbitursäure gefundenen Zahlen liefern also die Summe von Methylfurol und Furol.

Mit Phloroglucin fand ich für diese Summe 2,78 %

Mit Barbitursäure dagegen 1,92 %.

Da die Barbitursäurebestimmung bei reinen Substanzen mit der Phloroglucinmethode übereinstimmende Zahlen liefert, kann dieser Unterschied nur auf der Anwesenheit von fremden Stoffen beruhen, die ebenfalls durch Phloroglucin niedergeschlagen werden; das mit Barbitursäure erhaltene Resultat ist daher ohne Zweifel das richtigere. Da aber auch hier die Verunreinigungen doch nicht ganz ohne Einfluß bleiben, so sind die gefundenen Werte immer noch eher zu hoch als zu niedrig.

Leider ist eine Trennung der Barbitursäureverbindungen nicht gelungen. Wir sind also für die Bestimmung des Verhältnisses von Furol zu Methylfurol auf die Phloroglucinmethode angewiesen und werden wohl der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir bei Gegenwart derartiger Substanzen willkürlich das durch die Phloroglucinmethode gewonnene Verhältnis von Furol zu Methylfurol als richtig annehmen.

Die Berechnung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Summe der Furol- und Methylfurolbarbitursäure (Versuch 11) =  $0,1840 + 6 \cdot 0,00122 + 6 \cdot 0,0023 = 0,2051$  g.

Bezeichnet man Furol mit x, Methylfurol mit y, dann hat man 1. nach der Phloroglucinmethode:

$$x : y = 228 : 50;$$

2. nach der Barbitursäuremethode:

$$\frac{220}{110} y + \frac{206}{96} x = 0,2051;$$

daraus berechnet sich Furol =  $0,0795$  g =  $1,82\%$ , Methylfurol =  $0,0173$  g =  $0,40\%$ .

Ebenso berechnet sich:

Versuch 10. Furol  $1,63\%$ , Methylfurol  $0,36\%$ .

» 12. »  $1,64\%$ , »  $0,36\%$ .

Bei Versuch 13 ist die Menge des Methylfurols wegen der geringen Menge der angewandten Substanz so klein, daß angenommen werden muß, daß es vollständig in Lösung geblieben ist. Die angegebenen  $12,4\%$  beziehen sich also wohl ganz auf Furol.

Wir haben also im Mittel:

	Lignocellulose		Holz	
	Furol %	Methylfurol %	Furol %	Methylfurol %
Phloroglucinmethode . . . . .	2,28	0,50	12,68	0,43
Barbitursäuremethode . . . . .	1,75	0,37	12,4	—

Aus der Tatsache, daß die Furol liefernde Gruppe der Pappelholzlignocellulose sich durch  $10\%$ ige Natronlauge nicht mehr beeinflussen läßt, geht hervor, daß sie in anderer Weise gebunden sein muß, als in den ebenfalls in der verholzten Zellwand vorhandenen Pentosanen (Holzgummi); wahrscheinlich liegen der Furolbildung hier ähnliche Verhältnisse zugrunde, wie der von Cross und Bevan beobachteten aus Oxycellulose und aus der Lignocellulose der Jutefaser und verschiedener Stroharten. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Cross und Bevan, l. c., und Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIX, S. 1457. (1896.)

Das Vorkommen von Methylfurol liefernden Gruppen in Holzstoffen wurde bereits von Grafe<sup>1)</sup> nachgewiesen, der aus mit Alkohol und Äther ausgezogenem Nadelholzmehl, nach Spaltung mit Wasser unter Druck, Methylfurol und Vanillin rein darstellte.

## II. Verhalten der Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile beim Erhitzen mit Wasser unter Druck.

Nach dem Vorgang von Grafe wurde versucht, durch Erhitzen der Lignocellulose mit Wasser unter Druck auf 180° besseren Einblick in die Natur dieser Furol und Methylfurol liefernden Gruppen zu erhalten.

### A. Vorversuche.

Die nach der Vorschrift von Lange gereinigte Lignocellulose wurde im Autoklaven in einem Porzellaneinsatz mit Wasser auf 180° erhitzt und eine Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Beim Öffnen des erkalteten Autoklaven strömte die Luft durch das Ventil hinein, es war also ein verminderter Druck im Apparat vorhanden.

Das Reaktionsprodukt hatte einen eigenartigen, karamelartigen Geruch, der jedoch durchaus nicht obstartig war, wie Grafe es für das seinige angibt. Die Holzsubstanz war mäßig braun verfärbt und nach kurzem Stehen an der Luft nahm auch die abfiltrierte Lösung eine gelbbraunliche Färbung an, die mit der Zeit immer dunkler wurde.

Die wässrige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung ohne vorheriges Hydrolysieren mit Säure beim Kochen und zwar stärker, wenn die Masse über 180 oder 190° erhitzt war.

Qualitativ ließen sich im Destillat dieser Lösung immer Furol und Methylfurol nachweisen, und zwar sowohl bei der Destillation ohne, wie mit Zusatz von Salzsäure.

Die Intensität der Reaktionen war jedoch verschieden. Zur Prüfung auf Furol diente Phloroglucin und Anilinacetat; Methylfurol wurde spektroskopisch nachgewiesen.

---

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung, Bd. CXIII, S. 253 (1904).

## B. Quantitative Bestimmungen.

Um einen genaueren Einblick in das Verhalten der Furol und Methylfurol liefernden Gruppen beim Erhitzen der Lignocellulose mit Wasser unter Druck zu gewinnen, wurde eine Reihe von quantitativen Versuchen ausgeführt. Hierbei wurde folgendermaßen verfahren.

Eine gewogene Menge der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten, sechsmal mit Natronlauge behandelten Lignocellulose wurde mit Wasser in den Porzellaneinsatz gebracht und dieser mit einem Uhrglas bedeckt in den Autoklaven gesetzt; außerhalb des Einsatzes wurde ebenfalls eine geringe Menge Wasser in den Autoklaven gegossen, dieser dann verschraubt und auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Nach dem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit nicht zu viel Wasser möglichst gründlich ausgewaschen. Auch das Wasser, das sich außerhalb des Einsatzes befand, wurde herausgespült und filtriert.

In diesen mit dem Waschwasser vereinigten Filtraten wurde zunächst das freie Furol und Methylfurol bestimmt. Zu diesem Zweck wurden von der Flüssigkeit ohne Säurezusatz etwa  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  abdestilliert; und zwar wurde das Wasser, das außerhalb des Einsatzes sich befand, zusammen mit dem betreffenden Spülwasser getrennt abdestilliert. Beim Ausspülen und Nachwaschen muß man die Anwendung zu großer Flüssigkeitsmengen vermeiden, da sonst die durch die Löslichkeit der Phloroglucide bedingten Fehler größer werden, als durch etwaige geringe Verluste.

Die vereinigten Destillate wurden durch Zusatz von konzentrierter Säure auf einen Gehalt von 12% Salzsäure gebracht und ihr Gehalt an Furol und Methylfurol durch Fällen mit Phloroglucin bestimmt.

Der im Destillierkolben verbliebene Rest konnte noch gelöste Furol liefernde Stoffe enthalten. Da diese jedenfalls nicht flüchtig sind, wurde bei ihrer Bestimmung der außerhalb des Einsatzes befindliche Teil der Lösung nicht mehr berücksichtigt.

Der Destillationsrückstand wurde im Kolben durch Zusatz von konzentrierter Säure auf einen Gehalt von 12% Salzsäure

gebracht, darauf in eine neue Vorlage destilliert und nach den Vorschriften von Kröber und Ellet Furol und Methylfurol bestimmt.

Endlich wurde der sorgfältig ausgewaschene im Autoklaven ungelöst gebliebene Rückstand mit 12%iger Salzsäure in einen Kolben gespült und auch in diesem Teil die Furolbestimmungen ausgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche mit der Lignocellulose sind in Tabelle IV und in den dazugehörigen Kurven zusammengestellt. Jeder Versuch besteht aus drei Furolbestimmungen, erstens einer Bestimmung des freien Furols und Methylfurols, das beim Erhitzen im Autoklaven gebildet wurde, zweitens des Furols und Methylfurols aus den im Autoklaven in Lösung gegangenen Furol liefernden Stoffen, und drittens, des Furols und Methylfurols aus dem ungelösten Rückstand.

In der Tabelle IV sollen die Zahlen I bis IV in der vierten Spalte direkt auf die entsprechenden Kurven verweisen. In diesen letzteren hätte eigentlich als Abszisse die Stärke der Erhitzung eingetragen werden müssen, die nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Dauer abhängig ist. Da jedoch immer rasch auf die gewünschte Temperatur erhitzt und darauf die Flammen entsprechend verkleinert wurden, nahm ich für die Versuche 1 bis 6 diese Dauer als gleich an. Versuch 7, bei dem sicher am stärksten erhitzt wurde, habe ich willkürlich an das Ende der Kurven eingetragen. Die Kurven sind alle so gezeichnet, daß übereinanderliegende Punkte aller Kurven durch denselben Versuch gewonnen sind. Bei Kurve IV ist der Maßstab für das gefundene Furol auf die Hälfte verkleinert.

Zu dem letzten Versuch sei noch folgendes bemerkt: Das Destillat des Filtrates ohne Salzsäure (I) färbte Anilinacetatpapier orange und gab mit Phloroglucin den für Methylfurol charakteristischen, erst ziegelroten, dann braunrot werdenden Niederschlag. Nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen war dieser ockergelb gefärbt und löste sich sehr leicht mit ganz geringem Rückstand, den ich nicht mit Sicherheit als Furolphloroglucid bezeichnen möchte, in Alkohol auf.

Nr.	Angewandte Substanz g	Art der Erhitzung	
1	7,6794	1 Stunde zwischen 145 und 152°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
2	5,4534	1 Stunde zwischen 158 und 164°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
3	6,5600	1 Stunde zwischen 170 und 175°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
4	6,9693	1 Stunde zwischen 175 und 185°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
5	5,9628	1 Stunde zwischen 195 und 204°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
6	5,4806	1 Stunde zwischen 205 und 210°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .
7	5,9762	12 Stunden auf 210°	I. Im Destillat des Filtrats ohne HCl II. » » » » mit » III. Im ungelösten Rückstand IV. Zusammen . . . . .

IV.

Gesamt-phloroglucid g	Methylfurol-phloroglucid g	Menge der Lösung ccm	Furol %	Methylfurol %	
0,0146	0,0078	350	0,94	0,09	
0,1403	0,0103	600	0,08	0,15	
0,1630	0,0457	425	0,83	0,36	
.....			1,85	0,60	
0,0418	0,0304	800	0,12	0,47	
0,0698	0,0142	450	0,60	0,21	
0,0840	0,0362	425	0,63	0,39	
.....			1,35	1,07	
0,0700	0,0350	800	0,32	0,40	
0,0544	0,0102	400	0,39	0,14	
0,1212	0,0522	450	0,58	0,52	
.....			1,29	1,06	
0,0944	0,0270	700	0,57	0,30	
0,0250	0,0090	400	0,15	0,13	
0,0668	0,0280	450	0,33	0,28	
.....			1,05	0,71	
0,0782	—	—	—	—	(mißlungen)
kein Niederschlag mit Phloroglucin			Spur (?)	Spur (?)	
0,0222	0,0158	400	0,10	0,20	
.....			—	—	
0,1170	0,0320	800	0,87	0,44	
Furol und Methylfurol nicht nachweisbar.					
0,0114	0,0050	450	0,11	0,12	
.....			0,98	0,56	
0,0271	0,0239	400	Spur (?)	0,27	
} Furol und Methylfurol nicht nachweisbar.					
.....			Spur	0,27	

Auf folgenden Kontrollversuch zu dieser Reihe, bei dem die Bestimmung des Furols und Methylfurols mit Barbitursäure ausgeführt wurde, möchte ich weniger Wert legen, da mir doch bei dieser Methode die Trennung der beiden Aldehyde nicht gelang. Er läßt sich deshalb schwer mit den übrigen Bestimmungen vergleichen.

7,9854 g bei 100° getrocknete Lignocellulose wurden im Autoklaven mit Wasser auf 165—173° erhitzt und in der beschriebenen Weise die drei Furolbestimmungen ausgeführt, nur daß statt mit Phloroglucin mit Barbitursäure gefällt wurde.

I. Das Destillat des Filtrats mit Salzsäure (600 ccm) gab trotz längeren Stehens im Eisschrank keine Fällung, war aber doch stark gelb gefärbt. (Ein entsprechendes Destillat von geringerem Volumen, bei einem Versuch mit mehr Substanz und bei gleicher Stärke der Erhitzung gab den gelben Niederschlag der Barbitursäureverbindungen; dieser Versuch war jedoch nicht quantitativ. Daß hier keine Fällung entstand, rührt wohl von der Neigung der Methylfurolbarbitursäure, übersättigte Lösungen zu bilden, her. S. unten «Zur quantitativen Bestimmung des Methylfurols», S. 243.)

II. Das Destillat des Filtrats mit Salzsäure (600 ccm) lieferte 0,0965 g Barbitursäureverbindungen, woraus sich, wenn man für das Verhältnis von Furol zu Methylfurol das vom Versuch 3 (Tabelle IV) als richtig annimmt (s. oben S. 221 und 222.)

0,52% Furol und 0,18% Methylfurol berechnet.

III. Der ungelöste Rückstand lieferte 0,0708 g Barbitursäureniederschlag bei 550 ccm Destillat; unter derselben Voraussetzung wie vorher berechnet sich daraus:

0,30% Furol und 0,27% Methylfurol.

Leicht zu deuten ist bei diesen Versuchen das Verhalten des Furols. Es geht verhältnismäßig früh, schon bei niedriger Temperatur ein beträchtlicher Teil der Furol liefernden Stoffe, die ich der Kürze halber als Pentosan bezeichnen will, in Lösung, ohne daß sich viel freies Furol bildet (Versuch 1). Bei weiterem Erhitzen zersetzen sich die gelösten Pentosane (Kurve II), ebenso wie die noch ungelösten Furol liefernden Gruppen (Kurve III) unter Bildung von freiem Furol (Kurve I). Bei langem Erhitzen zersetzt sich aber auch ein Teil des gebildeten Furols, infolge dessen nimmt die gesamte Ausbeute an demselben beständig ab (Kurve IV). Schließlich sind die Furol liefernden Stoffe, gelöste, wie ungelöste, erschöpft und es ist nur noch freies Furol übrig, das bei genügend langem Erhitzen wegen der allmählichen Zersetzung auch verschwindet (Versuch 7).

Nicht ganz so einfach liegen die Verhältnisse beim Methylfurol. Wenig Methylfurol liefernde Substanz geht bei etwas höherer Temperatur in Lösung als das Pentosan und zersetzt sich mit diesem gleichzeitig (Kurve II). Die Menge der Methylfurol liefernden Gruppen des ungelösten Rückstands nimmt nicht sofort ab, sondern zunächst zu und geht erst bei höheren Temperaturen zurück (Kurve III). Das freie Methylfurol (Kurve I) nimmt rasch zu, überschreitet jedoch wegen seiner größeren Zersetzlichkeit (s. unten, Versuche mit Rhamnose) einen gewissen Höchstwert nicht. Trotzdem ist selbst nach 12 Stunden lang fortgesetztem, starkem Erhitzen (Versuch 7) immer noch freies Methylfurol mit Sicherheit nachzuweisen.

Entsprechend diesem Verhalten im einzelnen, steigt auch die gesamte Ausbeute an Methylfurol zunächst an und nimmt verhältnismäßig langsam ab (Kurve IV).

Um das Verhalten einer reinen Methylpentose unter den gleichen Bedingungen kennen zu lernen, wurden die folgenden zwei vergleichenden Bestimmungen mit Rhamnose ausgeführt:

1. 0,6000 g reine Rhamnose wurden eine Stunde lang mit Wasser im Autoklaven auf  $180-185^{\circ}$  erhitzt. Die klare Reaktionslösung ergab, in der beschriebenen Weise mit und ohne Säurezusatz destilliert:

a) Freies Methylfurol: 0,0887 g Phloroglucid, entsprechend 8,48% Methylfurol oder 23,48% Rhamnose (Tabelle von Ellet).

b) Unzersetzte Methylpentose: 0,0187 g Phloroglucid, entsprechend 6,78% Rhamnose. Insgesamt wurde also eine Menge Methylfurol erhalten, die

30,26% der angewandten Rhamnose entspricht.

2. 0,5427 g reine Rhamnose, zwei Stunden im Autoklaven auf  $185-195^{\circ}$  erhitzt, ergaben:

a) Freies Methylfurol: 0,0538 g Phloroglucid, entsprechend 6,09% Methylfurol oder 17,27% Rhamnose.

b) Unzersetzte Methylpentose: nur in Spuren nachweisbar.

Wie man sieht, geht die Zersetzung der Methylpentose sehr schnell vor sich; nach einstündigem Erhitzen auf 180 bis  $185^{\circ}$  sind nur noch etwa 7% unveränderte Methylpentose vorhanden und nach zweistündigem Erhitzen auf  $185-195^{\circ}$  ist alles umgewandelt. Gleichzeitig zeigen die Versuche aber auch, daß sich das gebildete Methylfurol verhältnismäßig schnell weiter zersetzt, was am besten die wieder auf Rhamnose zurückbe-

rechneten Zahlen zeigen; nach einstündigem Erhitzen ist nur noch ungefähr ein Drittel und nach zweistündigem Erhitzen nicht einmal mehr ein Fünftel des Methylfurols zu gewinnen, das die Rhamnose bei direkter Destillation mit Salzsäure geliefert hätte.

Ganz anders verhält sich die Lignocellulose, bei der wir nach einstündigem Erhitzen auf 205—210° (Versuch 6, Tabelle IV) immer noch dieselbe Gesamtausbeute an Methylfurol erhalten haben, wie aus der ursprünglichen Substanz.

Diese Erscheinung läßt sich nur dadurch erklären, daß das Methylfurol zum Teil aus Stoffen entsteht, die beim Erhitzen mit Wasser nicht wie Methylpentosen weniger, sondern mehr Methylfurol liefern. Insbesondere das lange Andauern der Methylfurolbildung (Versuch 7) ließ auf Beständigkeit und reichliches Vorhandensein der Muttersubstanz schließen.

Es war nun die Frage, ob das Furol und Methylfurol aus dem Lignin stamme oder aus der damit verbundenen Cellulose. Da es bekanntlich nicht möglich ist, das Lignin für sich darzustellen, bestand die einzige Möglichkeit, diese Frage zu entscheiden, in einer Untersuchung des Verhaltens der aus der Lignocellulose dargestellten Cellulose unter den gleichen Bedingungen.

Zur Gewinnung der Cellulose wurde die Lignocellulose mehrmals abwechselnd mit Hofmeisterschem Reagens und mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt, bis sie auch in der alkalischen Lösung rein weiß blieb. Bei jedem Wechsel des Extraktionsmittels wurde gründlich ausgewaschen. Schließlich wurde der Rückstand noch mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Cellulose hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 4,3%. Die angegebenen Zahlen beziehen sich jedoch alle auf bei 100° getrocknete Substanz.

Tabelle V enthält die mit dieser Substanz angestellten Versuche. Sie zeigen, daß auch die Cellulose des Aspenholzes Methylfurol liefert und sich beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven ähnlich verhält wie die Lignocellulose. Man vergleiche Versuch 4 in Tabelle V mit Nr. 6, Tabelle IV; Nr. 1 in Tabelle V

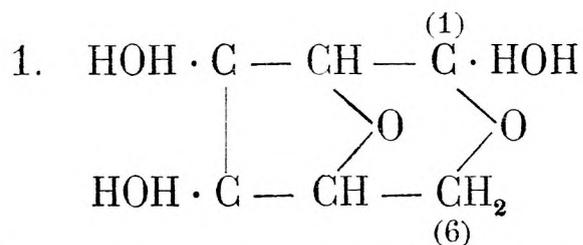
Tabelle V.  
Versuche mit der Aspenholz-Cellulose.

Nr.	angewandte Substanz g	Art des Erhitzens	Gesamt-phloroglucid g	Methyl-furool-phloroglucid g	Menge der Lösung ccm	Furool %	Methyl-furool %
1	6,4647	nicht im Autoklaven erhitzt	0,1964	0,0106	400	1,53	0,53
2	8,3492	I. Destillat des Filtrats ohne HCl	Spuren von Furool und Methylfurool (Trübung mit Phloroglucin)				
		II. » » mit HCl	0,0644	0,0049	400	0,41	0,08
		III. Im ungelösten Rückstand	0,1986	0,0210	500	1,14	0,19
		Zusammen				1,55	0,27
3	11,0512	I. Destillat des Filtrats ohne HCl	0,0548	0,0088	500	0,29	0,087
		II. » » mit HCl	Spuren von Furool (Grüne Trübung m. Phloroglucin)				
		III. Im ungelösten Rückstand	0,0634	0,0090	450	0,32	0,081
		Zusammen				0,61	0,17
4	12,1203	I. Destillat des Filtrats ohne HCl	0,2730	0,0950	600	0,79	0,46
		II. » » mit HCl	Furool und Methylfurool nicht nachweisbar				
		III. Im ungelösten Rückstand	Spuren von Furool (Grüne Trübung m. Phloroglucin)				
		Zusammen				0,79	0,46

mit dem Gehalt der Lignocellulose an Furol und Methylfurol (Seite 222). Auch geringe Mengen von Stoffen, die bei der Destillation mit Salzsäure Furol liefern, gehen, wie Versuch 2 zeigt, bei niedrigen Temperaturen in die wässrige Lösung.

Daß Nr. 3, Tabelle V sich nicht so gut in die ganze Versuchsreihe einordnet, rührt wohl von der Art des Erhitzens her. Bei den anderen Versuchen wurde immer rasch mit großer Flamme auf die gewünschte Temperatur erhitzt und dann die Flamme soweit verkleinert, daß die Temperatur bestehen blieb; bei diesem Versuch wurde jedoch, wie angegeben, sehr langsam erhitzt. Bei dem raschen Erhitzen wird möglichst viel von dem tatsächlich gebildeten Furol und Methylfurol gewonnen, während bei längerer Dauer diese zersetzlichen Körper mehr und mehr verschwinden.

Immerhin ist durch diese Versuche sicher nachgewiesen, daß ein Teil des Methylfurols, das die Lignocellulose liefert, aus der Cellulose stammt. Das ist nicht überraschend, nachdem Fenton und Gostling<sup>1)</sup> aus Cellulose durch Behandeln mit trockenem Brom- und Chlorwasserstoff, in Chloroform gelöst, Brom- und Chlormethylfurol erhalten haben. Auch die Greensche Celluloseformel<sup>2)</sup> kann das Verständnis meines Ergebnisses erleichtern. Diese Formel stützt sich wesentlich auf die Befunde von Fenton und Gostling, sowie auf die Tatsache, daß es nicht möglich ist, mehr als drei Acetylgruppen in das Cellulosemolekül einzuführen. Sie wird der Kürze wegen gewöhnlich wie Formel 1 angegeben, ist aber so zu verstehen,

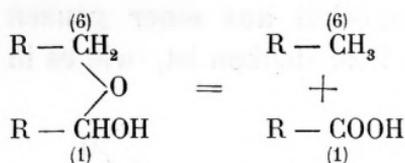


daß das Sauerstoffatom, das die Kohlenstoffatome 1 und 6 verbindet, tatsächlich immer zwei solcher Gruppen vereinigt, so

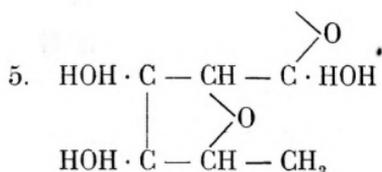
<sup>1)</sup> Fenton und Gostling, Journ. of the chem. soc. of London, Bd. LXXV, S. 423 (1899) und Bd. LXXIX, S. 362 und S. 808 (1901).

<sup>2)</sup> Green, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie. Referat: Chem. Centralblatt (1904), Bd. II, S. 980. — Green, Journ. of the chem. soc. of London, Bd. LXXXIX/XC, S. 811. (1906.)





wobei (1) und (6) jeweils die entsprechenden Kohlenstoffatome von verschiedenen Cellulosegruppen (Formel 2) sind. So würde entstehen können:



eine Gruppe, aus der man durch Wasserabspaltung, ebenso wie aus einer Methylpentose, leicht Methylfurol erhalten müßte, gerade wie aus einer Verbindung von der Formel 3 durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure Furol entsteht. Dabei braucht ja diese innere Oxydation und Reduktion nicht gerade in der angegebenen Weise zwischen zwei benachbarten Komplexen vor sich zu gehen, so daß nicht notwendig freie Carboxylgruppen zu entstehen brauchten.

Es wäre nicht undenkbar, daß eine derartige Reaktion bei der Einwirkung von Wasser unter Druck und hoher Temperatur auf die gewöhnliche Cellulosegruppe vor sich ginge. Es wurden deshalb einige qualitative Versuche mit Filtrierpapier- und Baumwollcellulose angestellt. Etwa 30 g Cellulose wurden mit Wasser im Autoklaven auf 190—200° erhitzt. Das Filtrat des Reaktionsproduktes gab bei der Destillation ohne Salzsäurezusatz kein oder nur Spuren von Methylfurol.

Es ist demnach höchstwahrscheinlich, daß das Methylfurol der Lignocellulose, soweit es aus der Cellulose stammt, aus einer besonderen, vorgebildeten, reduzierten Gruppe entsteht, ebenso wie bereits bekannt ist, daß das von einer Cellulose gelieferte Furol aus oxydierten Gruppen hervorgeht.

Nach den quantitativen Bestimmungen stammt jedoch nur ein Teil der Furolkörper aus der Cellulose, ein Teil entsteht sicher aus dem Lignin. Dies gilt namentlich für den größten Teil der bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in Lösung

gehenden Furol und Methylfurol liefernden Stoffe. Eine Untersuchung dieser Stoffe bezweckten die folgenden Versuche.

### C. Untersuchung der aus Lignocellulose beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehenden löslichen Stoffe.

Etwa 1 kg der vollständig nach der Langeschen Vorschrift gereinigten Lignocellulose wurde in drei Teilen in einem größeren Autoklaven mit je 5 l Wasser auf 150° erhitzt und eine Stunde auf einer Temperatur zwischen 148 und 155° erhalten.

Das Filtrat des Reaktionsprodukts war schwach gelb gefärbt, färbte sich jedoch bei längerem Stehen immer tiefer braun. Nach dem Aufkochen mit Säure und Neutralisieren reduzierte es Fehlingsche Lösung erheblich, während die ursprüngliche Lösung kaum reduzierend wirkte.

Wurde eine Probe des Rückstands nochmals in derselben Weise auf 150° erhitzt, so reduzierte das so gewonnene Filtrat nach dem Kochen mit Säuren Fehlingsche Lösung nur spureweise. Wurde jedoch beim zweiten Erhitzen die Temperatur auf 170° und darüber gesteigert, so wirkten die entstandenen Lösungen ziemlich stark reduzierend, ein Zeichen, daß die Reaktion bei 150° nach einer Stunde nahezu beendet ist, daß jedoch bei höheren Temperaturen weitere Stoffe in Lösung gehen. Meine Untersuchungen erstrecken sich nur auf die beim Erhitzen auf 150° in Lösung gehenden Stoffe.

Die so gewonnene Lösung wurde im Vakuum auf 2 l eingeeengt, mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und schließlich noch 1—2 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Erkalten wurde sie mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen. Die jetzt tief dunkelbraune Lösung wurde wieder im Vakuum zum Sirup eingeeengt, was durch außergewöhnlich starkes Schäumen sehr erschwert wurde. Der Sirup wurde mit Alkohol ausgewaschen, wobei außer Gips noch geringe Mengen von in Wasser leicht löslichem, dunkel gefärbten (nicht vollständig hydrolysierten) Stoffen zurückblieben.

Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert, zum Sirup eingedampft und dieser 2 Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Seine Menge betrug nach dieser Zeit 22 g.

### *I. Untersuchung auf Pentosen.*

Eine mehrmalige Prüfung auf Xylose nach Bertrand,<sup>1)</sup> wozu jedesmal 4 Tropfen Sirup verwandt wurden, hatte stets ein negatives Ergebnis, während bei einem Kontrollversuch mit einem aus dem Holzgummi des Pappelholzes dargestellten Zuckersirup leicht die charakteristischen wetzsteinförmigen Krystalle des Bromcadmiumxylonats erhalten werden konnten.<sup>2)</sup> Auch nach der von Tollens und Widtsoe<sup>3)</sup> verbesserten Methode konnte aus einer Probe des Sirups kein Bromcadmiumxylonat erhalten werden.

Ein anderer Teil wurde nach Ruff und Ollendorf<sup>4)</sup> mit Benzylphenylhydrazin auf Arabinose geprüft. 20 Tropfen Sirup wurden in 2 ccm 70%igem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 20 Tropfen Benzylphenylhydrazin in 1 ccm absolutem Alkohol gegeben. Die Mischung wurde gut durchgeschüttelt und dann stehen gelassen. Am nächsten Tag hatten sich weiße Krystallnadeln abgeschieden, die sich bei längerem Stehen noch vermehrten. Nach dem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 110°, bei weiterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die ausgeschiedenen Krystalle waren also sicher kein Arabinosebenzylphenylhydrazon (F. 173); sie unterschieden sich davon auch schon äußerlich dadurch, daß sie nicht zu den kugeligen Drusen vereinigt waren, die für dieses Hydrazon so charakteristisch sind.

---

<sup>1)</sup> Bertrand, Bull. de la Société chim. de Paris, Série III, Bd. V, S. 556. (1891.)

<sup>2)</sup> Bisweilen wurden zwar Krystalle erhalten, diese waren aber von ganz anderer Gestalt als die gesuchten.

<sup>3)</sup> Tollens und Widtsoe, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIII, S. 132 (S. 136 Anm.). (1900.)

<sup>4)</sup> Ruff und Ollendorf, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXII, S. 3234. (1899.)

Diese Krystalle waren, wie eine Verbrennung zeigte, überhaupt kein Hydrazon:

I. 0,1559 g Substanz: 0,4853 g CO<sub>2</sub> und 0,0913 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1047 » » : 0,3238 » » » 0,0669 » ».

Berechnet für Diphenyl-dibenzylhydrazin, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>:

85,4 % C und 6,64 % H.

Gefunden: I. 84,87 % » » 7,12 % ».

II. 84,34 % » » 6,58 % ».

Es handelte sich also offenbar um ein Zersetzungsprodukt des Benzylphenylhydrazins; ich konnte jedoch in der Literatur keine derartige Verbindung finden, auf die Schmelzpunkt und Zusammensetzung paßten. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers lag nicht im Rahmen dieser Arbeit und wurde daher unterlassen.

Obwohl also die beiden am häufigsten in der Natur vorkommenden Pentosen nicht vorhanden waren, gab der Sirup trotzdem beim Destillieren mit Salzsäure reichliche Mengen Furol:

0,8294 g Sirup gaben 0,3112 g Gesamtpfloroglucid und 0,0135 g Methylfurolpfloroglucid; daraus berechnen sich nach den Kröberschen Tabellen: <sup>1)</sup>

0,3040 g = 36,7 % Pentosen;

nach den Tabellen von Ellet: <sup>2)</sup>

0,0327 g = 3,94 % Methylpentosen.

Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß diese bei 150° unter Druck in die wässrige Lösung gehenden Stoffe, soweit sie Furol liefern, den von Cross und Bevan entdeckten Furoiden <sup>3)</sup> nahestehen. Es war mir jedoch nicht möglich, mit dem nicht mehr reichlichen Material eine diesbezügliche Untersuchung durchzuführen.

## II. Untersuchung auf Mannose.

Ein anderer Teil des Sirups gab mit Phenylhydrazin in der Kälte ein krystallisiertes gelbes Hydrazon. Dasselbe war in 96 % igem Alkohol so gut wie unlöslich, blieb aber nach der Behandlung damit fast rein weiß zurück.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, 1902.

<sup>2)</sup> Dissertation Göttingen 1904.

<sup>3)</sup> Cross und Bevan, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIX, S. 1457. (1896.)

In heißem 60%igen Alkohol löste sich die Substanz und krystallisierte daraus in weißen Blättchen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 194° schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis auf 198°, bei etwas raschem Erhitzen. Hiernach kann es sich wohl nur um Mannosephenylhydrazon handeln, es ist somit das Vorhandensein von Mannose in dem Sirup nachgewiesen. Aus 16 g wurden 4 g Hydrazon erhalten; der Sirup enthielt also etwa 16% Mannose.

### *III. Untersuchung auf Galaktose, Dextrose und Fruktose.*

Das Filtrat von dem Mannosehydrazon schied bei längerem Stehen einen Niederschlag aus, der die Eigenschaften eines unreinen Galaktoseosazons besaß.

Beim Kochen einer Probe des Filtrats von diesem Niederschlag erhielt ich einen gelben Niederschlag, der mikroskopisch deutlich die Formen von Phenylglukosazon erkennen ließ.

Es wurde deshalb mit einem frischen Sirup, der aus der abgekürzt gereinigten Lignocellulose in der beschriebenen Weise gewonnen war, die Oxydation nach der Vorschrift von Tollens mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 ausgeführt. Nach dem Eindampfen der salpetersauren Lösung auf ein Drittel ihres Volumens schied sich beim Stehen über Nacht eine weiße, krystallinische Masse aus, die abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Nach dem Trocknen schmolz sie bei 215° unter Zersetzung und erwies sich somit als Schleimsäure. Der Sirup enthielt demnach Galaktose.

Die weitere Prüfung auf Zuckersäure wurde ebenfalls nach der Tollensschen Vorschrift fortgesetzt. Es wurde zwar eine Krystallisation, ähnlich dem sauren zuckersauren Kalium erhalten; das Silbersalz war jedoch nicht mit dem der Zuckersäure identisch. Dextrose konnte also nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Mit einer Probe des ursprünglichen Sirups wurde mit Hilfe der Seliwanoffschen Reaktion auf Fruktose geprüft. Ich erhielt jedoch immer nur Spuren einer Rotfärbung, während durch Zusatz von sehr geringen Mengen von Invertzuckerlösung sofort die charakteristische feuerrote Farbreaktion auftrat.

Mannose und Galaktose fanden bereits Tollens und seine Schüler in verschiedenen europäischen Hölzern<sup>1)</sup> und in der sogenannten Sulfitablauge des Celluloseprozesses.<sup>2)</sup> In dieser Lauge fand neuerdings auch Krause<sup>3)</sup> Mannose, Galaktose und Fruktose, während er die Abwesenheit von Dextrose feststellen konnte. Aus meinem Befund geht nunmehr hervor, daß die Muttersubstanzen eines Teils der Mannose und Galaktose eine Zwischenstellung zwischen dem alkalilöslichen Holzgummi und der eigentlichen Cellulose einnehmen.

### Zusammenfassung.

I. Ein Teil der Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Aspenholzlignocellulose läßt sich durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150° in Lösung bringen. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Verbindungen, die den von Cross und Bevan aus Stroh dargestellten sogenannten Furoiden nahestehen, doch bedarf dies noch einer näheren Prüfung.

II. Gleichzeitig mit diesen Stoffen gehen in der Lignocellulose vorhandene Mannane und Galaktane in Lösung. Fruktose ist in der Lösung höchstens in Spuren vorhanden. Dextrose konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

III. Ein anderer Teil des Furols stammt aus der Cellulose des Holzes und wird, wie aus den Versuchen von Cross und Bevan hervorgeht, wohl größtenteils von oxydierten Gruppen geliefert. Aus dieser Cellulose stammt aber auch ein Teil des Methylfurols, während Filtrierpapiercellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck höchstens geringe Spuren dieses Aldehyds liefert. Die Cellulose des Holzes enthält demnach höchst wahrscheinlich ebenso wie oxydierte Furol liefernde, so auch reduzierte Methylfurol liefernde Gruppen.

IV. Während die Ausbeute an Furol durch Erhitzen der Lignocellulose wie der Cellulose, ebenso wie auch die Ausbeute

<sup>1)</sup> Tollens und Wheeler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 1046 (Mannose). (1889.)

<sup>2)</sup> Weld, Lindsay und Tollens, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 2990. (1890.)

<sup>3)</sup> Krause, Sulfitablauge, Chem. Industrie, Jahrg. XXIX, S. 217. (1906.)

an Methylfurol durch Erhitzen von Rhamnose mit Wasser unter Druck beständig abnimmt, nimmt die Gesamtausbeute an Methylfurol beim Erhitzen der Lignocellulose und der Cellulose des Holzes bis zu einem gewissen Grade sogar zu. Dieses Verhalten erinnert an die Beobachtung von Cross und Bevan, daß Oxycellulose die größte Menge Furol liefert, wenn man sie mit kalter, starker, mit Salzsäure gesättigter Schwefelsäure vorbehandelt hat. Beide Erscheinungen haben vielleicht ähnliche Ursachen.

Vor allem die quantitativen Versuche (S. 224 ff.) zeigen in gewisser Beziehung eine weitgehende Gleichartigkeit der Lignocellulose und der Holzcellulose. Man wird überhaupt vielleicht der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man nicht mit Grafe das Vanillinals hauptsächlichste Ligninsubstanz annimmt, sondern im Anschluß an Cross und Bevan sich den Übergang zwischen Cellulosen, Oxycellulosen und Lignocellulosen weniger scharf denkt. Die ursprünglich gleichartigen Gruppen des Cellulosemoleküls machen im Laufe der Entwicklung der Pflanze einzeln, ohne ihre Verbindung unter sich zu lösen, mehr oder minder tiefgreifende Veränderungen durch. So ist dann das, was wir als Lignocellulose bezeichnen, eine Kette von Gruppen, unter denen alle Stufen der Umwandlung vertreten sind, von den spätesten, den Keto-R-Hexenderivaten und Stoffen wie Vanillin, ferner Gruppen, die zu Pentosanen und Methylpentosanen in nächster Beziehung stehen, bis zu der ursprünglichen Cellulosegruppe. Was wir dagegen als Holzcellulose erhalten, ist der Rest des Moleküles nach Zerstörung der wenigst beständigen Gruppen.

---