

265. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:
Die Constitution der Cellulosen der Cerealien.

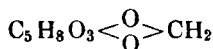
(Eingegangen am 16. Mai.)

Die Cellulosen des Strohs der Cerealien, wie sie durch die energische alkalische Behandlung bei der Papierfabrication isolirt werden, sind durch das Vorhandensein grosser Mengen von Furfurol liefernden Kohlehydraten charakterisirt. Die Natur dieser Gewebebestandtheile haben wir früher¹⁾ in allgemeinen Zügen in früheren Mittheilungen erörtert, in welchen wir die Ansicht vertraten, dass diese Gruppe von Furfuroiden eine Reihe von Uebergängen von den Hexosen zu den Pentosen darstelle. Wir haben seitdem ein langwieriges Studium der verschiedenen hydrolytischen Behandlungsweisen durchgeführt in der Absicht, diese Verbindungen abzuscheiden und zu isoliren.

Nachdem wir die Bedingungen der Behandlung mit Säuren festgestellt hatten, welche eine scharfe und fast quantitative Aufspaltung der Cellulose in die zwei Gruppen hervorruft, a) eine Cellulose (unlöslich) von normalen Eigenschaften und b) die »Furfuroide« in Lösung und in einem Zustande molekularer Einfachheit, waren wir im Stande, die letzteren Substanzen innerhalb bestimmter Grenzen zu charakterisiren.

Wir geben hier einen kurzen Bericht über unsere Untersuchungen, welche ausführlicher in einer gleichzeitig dem Journal of the Chemical Society (London) eingesandten Abhandlung beschrieben sind.

Die wahrscheinlichste Schlussfolgerung, welche wir aus unseren Resultaten ziehen konnten, ist die, dass das fragliche Furfuroid ein Pentosemonoformal der Formel



darstellt.

Eine solche Verbindung von der empirischen Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ trägt der gegenwärtigen Uebereinstimmung der Ansichten Rechnung²⁾, welche in Bezug auf die Identität dieser Gruppe von Furfurol liefernden Kohlehydraten ausgesprochen worden sind, da sie einerseits eine nahe Verwandtschaft zu den Pentosen und Pentosanen aufweist, von diesen aber sich unterscheidet in Beziehung auf die charakteristischen Reactionen, und auf der andern Seite viele Merkmale der Oxycellulosen besitzt. Die Verbindung ist (in ihrer Celluloseform) ihrer Wirkungsweise nach eine Oxycellulose wegen der Verdoppelung der CO-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2520; 27, 1061; 28, 1940, 2604. Chem. Soc. J. 65, 472; 67, 433. Journ. Amer. Soc. 1896, 8.

²⁾ Tollens, Kohlenhydrate [2] 60.

Gruppe des Hexosecomplexes, aber in dem Zustand, in welchem wir sie isolirt haben, d. h. als ein Product der sauren Hydrolyse, bleibt das so durch intramolekulare Verschiebung oxydirte endständige Kohlenstoffatom, obgleich es aus der Kohlenstoffkette herausgespalten wird, doch durch Sauerstoffbindung mit dem gleichzeitig resultirenden Pentoseresest verbunden.

Es ist wohl nicht nöthig, die physiologische Bedeutung einer molekularen Umwandlung der genannten Art besonders hervorzuheben. Es lässt sich aus vielen Gründen annehmen, dass die wichtigere von den secundären Umwandlungen der Hexosen, insbesondere der Mechanismus der Verholzung, die Bildung einer zweiten CO-Gruppe in der C₆-Kette hervorruft, und die Resultate unserer Untersuchungen hätten vielleicht aus a priori angestellten Betrachtungen vorausgesagt werden können. Es ist jedoch befriedigender, auf dem Wege experimenteller Beweisführung zu solchen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Wir lassen im Nachstehenden eine kurze Skizzirung der Resultate unserer experimentellen Untersuchung folgen.

Methoden der Hydrolyse: Die in Rede stehenden Cellulosen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, doch wird der Lösungsvorgang durch secundäre Veränderungen complicirt. Mit Säuren der Reihe $\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ erhält man farblose Lösungen. Beim Verdünnen wird eine Cellulose (Hydrat) von normaler Zusammensetzung niedergeschlagen, während die Furfuroide in der Lösung zurückgehalten werden.

Es bietet keine Schwierigkeiten bei Operationen in kleinem Maassstabe, die beiden Gruppen von Bestandtheilen in soweit von einander zu trennen, dass von der gesamten Furfurolmenge, welche aus der ursprünglichen Cellulose erhalten werden kann (12.5 pCt.), 90 bis 95 pCt. von den sauren Lösungen nach Abfiltriren der Cellulose geliefert werden. Die Menge dieser letzteren beträgt zwischen 60 und 70 pCt. der ursprünglichen Substanz, und in Zusammensetzung und Eigenschaften ist sie im Wesentlichen identisch mit dem auf ähnliche Weise aus Baumwollcellulose hergestellten Hydrat. Bei der Ausführung dieser Reaction mit einer Substanzmenge von 200—1000 g waren die erhaltenen Resultate weniger zufriedenstellend, und bei sorgfältiger Prüfung fanden wir, dass die Resultate durch geringe Abweichungen in der Zusammensetzung der Säure, in der Temperatur und der Dauer der Einwirkung wesentlich beeinflusst werden. Die beschriebene Methode wurde daher verlassen und durch einen Process von viel grösserer Einfachheit ersetzt, welcher übereinstimmende Resultate liefert und eine nahezu quantitative Trennung der beiden Gruppen von Bestandtheilen ermöglicht.

Der Process besteht darin, dass man die Cellulose mit einer sehr verdünnten Säure (1 pCt. H_2SO_4) bei hoher Temperatur (3 Atm.

Druck) während kurzer Zeit (30 Min.) digerirt. Die günstigsten Bedingungen der Einwirkung wurden durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, bei welchen alle wesentlichen Factoren der Reihe nach variiert wurden. Die schliesslich eingehaltenen Bedingungen waren die folgenden:

1 Gewichtstheil Cellulose und 6 Th. einprocentiger Schwefelsäure werden in einem Autoclaven bis auf 3 Atm. Druck erhitzt und bei diesem höchsten Druck 15 Minuten lang weiter erhitzt.

Die Producte dieser Behandlung sind:

a) Eine unzersetzte Cellulose von schwach grauer Farbe, deren Gewicht 66—70 pCt. der ursprünglichen Substanz beträgt, und welche enthält: C 45.2, H 5.6 pCt. Sie liefert beim Kochen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.06 1 pCt. Furfurol, während die ursprüngliche Cellulose 12—13 pCt. giebt.

b) Eine blass gefärbte Lösung der furfuroïdartigen Bestandtheile der ursprünglichen Cellulose, von welchen 90—95 pCt. der Gesamtmenge in Lösung gegangen sind.

Wir wollen nun in Kürze die Versuche und Analysen beschreiben, durch welche diese letzteren bestimmt worden sind.

1. Die Abwesenheit von Hexosegruppen zeigt sich durch die Resultate der Oxydation mit Salpetersäure. Säuren mit 6 Atomen Kohlenstoff werden dabei nicht erhalten.

2. Dass die in Lösung befindliche Verbindung sich in einem Zustande von molekularer Einfachheit befindet, geht aus den hohen Zahlen hervor, welche beim Kochen mit Fehling'scher Lösung erhalten werden. Wenn man das Reductionsvermögen der Dextrose = 100 setzt, so beträgt dasjenige dieser Verbindungen 120—130 pCt. (auf den gesammten Gehalt der Lösung an Trockensubstanz berechnet). Diese Zahlen deuten ferner auf eine Pentose oder ein Pentose-derivat hin.

3. Osazone. Man erhält unter den gewöhnlichen Reactionsbedingungen reichliche Mengen von Osazonen, d. h. 30—40 pCt. des Gewichts der in Lösung befindlichen festen Substanz. Während der ersten Minuten der Einwirkung bildet sich eine braune ölige Verbindung (Hydrazon); diese scheidet sich ab, und beim fortgesetzten Erhitzen bildet sich das Osazon, welches sich in citronengelben Massen absetzt. Bei der fractionirten Krystallisation liegen die Schmelzpunkte der Fractionen zwischen 146 und 153°. Die Analysen ergaben übereinstimmende Daten, von welchen die folgenden Zahlen die Mittelwerthe darstellen:

Analyse: Ber. für Pentosazon, $C_8H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$.

Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.5, 62.3, » 6.4, 6.3, » 17.1, 17.3.

Diese Zahlen beweisen die Identität unseres Osazons mit einem Pentosazon und seine Eigenschaften und die Ausbeute an der Ver-

bindung deuten darauf hin, dass das Xylosazon vorliegt. Es erschien daher höchst wahrscheinlich, dass die Lösung Xylose enthält.

Die Reaction mit Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure ist jedoch verschieden von derjenigen der Pentosen, die beim Erwärmen auftretende Färbung ist tiefviolett.

4. Nachdem alle Versuche, aus der vorher mit Baryumcarbonat neutralisirten, filtrirten und zum Syrup eingedampften Flüssigkeit eine Krystallabscheidung zu erhalten, fehlgeschlagen waren, wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der amorphe, gummiartige Rückstand bei 105° weiter getrocknet. Darauf wurde er mit folgendem Resultat analysirt:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_5$.

Procente: C 44.44, H 6.17.

Gef. » » 44.2, 44.5, » 6.7, 6.3.

Furfurolbestimmungen ergaben Zahlen, welche zwischen 39.5 und 42.5 schwankten.

5. Verschiedene Oxydationsversuche wurden mit dem Product vorgenommen, von denen einer specifische Anzeichen für die Identität der Verbindungen ergab. Beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd im Verhältniss von 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ wurde Aufschäumen beobachtet; beim Erwärmen machte sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar. Die Oxydation wurde darauf in einem Kolben ausgeführt, welcher mit einem Kali-Absorptionsapparat und dazwischengelegter Trockenröhre verbunden war.

Die Bestimmungen der gebildeten Kohlensäure ergaben folgende Zahlen:

CO_2 19.5, 20.5, 20.1 pCt. der Substanz.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde in verschiedenen Verhältnissen im Ueberschuss zugesetzt, und zwar 3 bis 5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$, dabei blieb jedoch die Menge der gebildeten Kohlensäure annähernd constant.

Für eine Verbindung von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ und der durch die allgemeine Formel $C_5H_8O_3 < \overset{O}{\text{O}} > CH_2$ ausgedrückten Constitution berechnet sich die Ausbeute an Furfurol auf $\frac{150}{162}$ vom Gewicht der Pentose, welche sich in der ersten Phase der condensirenden Einwirkung der Säure bilden müsste. Die so berechnete Menge beträgt 44.4 pCt. und wir erhalten 39—42 pCt., was für eine Reaction dieser Art eine zufriedenstellende Uebereinstimmung bedeutet.

Nach dem Neutralisiren und Filtriren enthält die Lösung nur Spuren von Baryumverbindungen.

Wenn die Oxydation des Formaldehydrestes zu Kohlensäure quantitativ verlief, so müsste die an letzterer erhaltene Menge 27 pCt.

betragen ($C_6H_{10}O_5$ liefert CO_2). Wir erhalten 20–21 pCt., was für eine Oxydationsreaction eine hinreichend nahe Uebereinstimmung mit der Theorie bedeutet.

Um die oben ausgesprochene Anschauung über die Constitution unserer Verbindung zu prüfen, wurden auch noch andere Reactionen und Zersetzungen mit derselben vorgenommen, deren Resultate die Annahme stützen, dass thatsächlich ein Pentosemonoformal vorliegt.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Synthese des Formaldehyds mit einer Pentose durchzuführen. Schulz und Tollens wenden bei der Darstellung der Formalderivate von Polyhydroxyverbindungen (Alkoholen) als Condensationsmittel Salzsäure bei Siedehitze an¹⁾.

Diese Bedingungen sind offenbar bei den Pentaldosen ungeeignet, es erübrigt mithin noch eine Methode ausfindig zu machen, welche es gestattet, dieselben mit Formaldehyd zur Reaction zu bringen. Mit Ameisensäure dagegen scheint bei Gegenwart von Salzsäure schon bei Temperaturen, welche tiefer liegen als die, bei denen die Aldose angegriffen wird, Reaction stattzufinden.

Die Producte sind zwar nicht isolirt worden, doch sind sie charakterisirt durch die tief purpurrothe Färbung mit Phloroglucin, welche man mit den Furfuroiden der Cellulosen der Cerealien erhält. Es verdient bemerkt zu werden, dass Tollens²⁾ durch Einwirkung von Permanganat auf Stärke ähnlich charakterisirte Verbindungen erhalten hat.

Die Producte hat er zwar nicht isolirt, doch erhielt er sie in einer Lösung, »die starke Furfurolbildung zeigte beim Destilliren mit Salzsäure« und die auch Milchsäure und Ameisensäure enthielt. Diese Untersuchung von Tollens war unternommen worden, um die Art der Bildung von Pentosen aus Hexosen aufzuklären; er ging dabei von der jetzt allgemein acceptirten Annahme aus³⁾, dass sie in dieser Weise in der Pflanze entstehen, d. h. durch einen secundären Umwandlungsprocess und nicht als directe Assimilationsproducte.

Die Resultate, zu denen wir jetzt gelangt sind, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht und geben in einfacher Weise Aufschluss über den Mechanismus der Umwandlung, für welchen bisher eine Erklärung nicht gegeben worden ist.

New Court, London W. C.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 20.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 2.

³⁾ De Chalmot, diese Berichte 27, 2723; E. Fischer, diese Berichte 27, 3230.