

# 95. Hans Pringsheim und Helena Borchardt: Über die Gerüstsubstanz der Kohlarten (III. Mitteil.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1930.)

Durch die Feststellung, daß in den Blättern und Strünken des Weiß- und Rotkohls, wie in den Blättern und verbildeten Ständen des Blumenkohls eine Gerüstsubstanz besonderer Eigenschaften vorhanden ist, wurde das Primat der Cellulose für die Trägerfunktion der grünen Pflanzen, welches auf Grund meist von Botanikern beigebrachter Unterlagen bisher wohl allgemein anerkannt war<sup>2)</sup>, in Frage gestellt. Immerhin machten die von uns bisher untersuchten Pflanzenteile nicht gerade einen halm-artigen oder gar verholzten Eindruck. Anders ist das schon bei den die eßbaren Röschen tragenden Stämmen des Rosenkohls, welche härter, holz-ähnlicher und stärker inkrustiert sind. Die Gerüstsubstanz war dementsprechend auch erst nach energischer Vorbehandlung mit Natronlauge und Chlordioxyd aus ihnen zu gewinnen: aber sonst entsprach das Ergebnis doch den Feststellungen bei den anderen Kohlarten, d. h. wir gewannen wieder ein Acetat von etwa Nulldrehung in Chloroform-Methylal (9:1). Die Blättchen des Rosenkohls gaben dasselbe Acetat, auch die Ausbeuten entsprachen hier mit 53% den früheren Erfahrungen, während sie beim Stamm mit 43% d. Th. nicht unwesentlich dahinter zurückblieben. Die physikalische Beschaffenheit des aus dem harten Stiel gewonnenen Polysaccharids ist eben für den Acetylierungsprozeß noch etwas ungünstiger. Dieses Ergebnis legte uns die Frage nahe, ob nicht etwa durch die uns aufgezwungene Verschärfung der Acetylierungs-Bedingungen, vornehmlich durch die Anwendung von wesentlich mehr Schwefelsäure als den gewöhnlichen, z. B. Ostschens Ansätzen entspricht, der Drehwert des Acetats durch acetolytische Beimengungen heraufgesetzt sein könne. Dieses war jedoch nicht der Fall. Einmal beobachteten wir, daß beim Entwässern der Substanz mit Eisessig ein kleiner Teil als Triacetat in Lösung ging, das wieder Nulldrehung zeigte. Dieses Acetat war aber unter den denkbar mildesten Bedingungen gewonnen. Andererseits gab reine Cellulose in Gestalt entfetteter Watte in unserem Acetylierungs-Ansatz ein Acetat, wenn auch nicht von der der Acetyl-cellulose entsprechenden Drehung von  $-23^{\circ}$ , so doch immerhin von  $-14.8^{\circ}$ . Auch die Vorbehandlung unserer Naturstoffe mit Natronlauge war nicht die Ursache für den geringen Drehwert des Acetats, da uns z. B. Viscose-Fäden eine Acetyl-cellulose von gegen  $-20^{\circ}$  Durchschnitts-Drehung lieferten.

Bisher haben alle bekannten Methoden versagt, um durch Hydrolyse des Kohl-Polysaccharids zu einer für die Identifizierung ausreichenden Menge seiner Zucker-Bestandteile zu gelangen; auch überkonzentrierte Salzsäure lieferte nur sehr geringe Mengen zur Osazon-Reaktion befähigter Hydrolyseprodukte. Wir machten nun den Versuch, auf dem Wege der Acetolyse zu einem Abbau des Polysaccharids zu gelangen. Hierzu verwandten wir nicht nur die bei der Cellulose übliche Acetolysierungs-Mischung, sondern

<sup>1)</sup> I.: H. Pringsheim, K. Weinreb u. E. Kasten, B. **61**, 2025 [1928]; II.: H. Pringsheim u. Ch. R. Fordyce, B. **62**, 831 [1929].

<sup>2)</sup> vergl. F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Abschn. 5: Die Saccharide als Skelettsubstanzen des Pflanzenkörpers. Bd. I, S. 629, Jena 1913. — K. Hess, Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

noch eine ganze Anzahl anderer, z. B. mit mehr Schwefelsäure oder auch Essigsäure-anhydrid, ohne jedoch wasserlösliche Abbauprodukte gewinnen zu können. Es wurde nun aber gefunden, daß eine Mischung von 2 Vol.-Tln. 41-proz. Salzsäure und 1 Gew.-Tl. Chlorzink, unter Eiskühlung mit dem Polysaccharid zusammengebracht, in 24 Std. wesentlich besser wirkt. Zur gleichen Zeit, als das beobachtet wurde, machte uns Hr. Erich Schmidt in dankenswerter Weise darauf aufmerksam, daß gewisse „Cellulose-Arten“ schon durch relativ geringe Konzentrationen von Natronlauge unter starker Entquellung zu schwer hydrolysierbaren Präparaten verhornt werden. Wir schalteten dementsprechend die erste Reinigungsstufe der Kohlpflanzenteile durch Einlegen in 6-proz. Natronlauge aus und gewannen mit Chlordioxyd und Natriumsulfit ein von Inkrusten freies Polysaccharid, das nun durch die Salzsäure-Chlorzink-Mischung nahezu quantitativ ohne Verkohlung in Lösung zu bringen war. Der stickstoff-freie Rückstand, auf 3 g im Durchschnitt 0.4 g, enthielt 38.6% C und 3.0% H, in großer Abweichung von einem Polyhexosan.

Aus dem Hydrolysat wurde nun die überschüssige Salzsäure zuerst durch Absaugen im Vakuum-Exsiccator entfernt. Dann ließen sich der in Lösung gehaltene Chlorwasserstoff und das Chlorzink nach dem Verdünnen mit Wasser gemeinsam durch Schütteln mit überschüssigem Silbercarbonat entfernen. Am besten gelingt das durch frisch gefälltes Silbercarbonat.

Nach dem Entsilbern mit Schwefelwasserstoff blieb nun ein Zucker-Gemisch, das erst in der Wärme mit verd. Salzsäure vollständig zu hydrolysieren war. Durch eine besondere Versuchsreihe haben wir erprobt, daß das mit  $\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure innerhalb 15 Std. durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelingt. Dann mußte die Salzsäure wieder mit Silbercarbonat und das in Lösung gehaltene Silber nochmals mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Ausgehend von 3 g Polysaccharid, wurden dann, nach Bertrand auf Glucose berechnet, im Mittel 1.3 g in der Lösung gefunden. So gewannen wir eine wasserklare Zucker-Lösung, die uns die Gärprobe im Lohnsteinschen Apparat gestattete. Unser Apparat zeigte, mit Glucose erprobt, eine Fehlerquelle von etwa 10 %. Von einer 0.8-proz. Lösung wurden 0.67% vergoren. Es war also in der Lösung außerhalb der Fehlergrenze noch ein unvergärbare Rest vorhanden. Mit Phenyl-hydrazin gewannen wir reichliche Mengen Glucosazon (Zers.-Pkt. 207°, desgl. in Mischung mit Glucosazon) und in geringen Mengen ein wasser-lösliches Osazon. Das letztere erhielten wir auch aus vergorener Lösung. Da ein Disaccharid-osazon nach der vollständigen Hydrolyse ja nicht in Frage kam, konnte nur an Pentosazone gedacht werden: vor allem kam das der Xylose in Betracht, die ja die Pentosane der Gerüstsubstanzen grüner Gewächse aufbaut. Der Zersetzungspunkt lag nahe bei dem des Xylosazons, der jedoch mit dem des Arabinosazons nahezu identisch ist.

Um hier Klarheit zu schaffen, wandten wir uns wieder der Untersuchung des Furfurol gebenden Anteils des Kohl-Polysaccharids zu, der ja selbst mit 18-proz. Natronlauge nicht weg zu bekommen war. Auch ohne Vorbehandlung mit 6-proz. Natronlauge gelang die Entfernung der Inkrusten durch 2-malige Anwendung der Schmidtschen Methode, wie der Lagerversuch anzeigte, vollständig. Es blieben dann, wie früher, noch ca. 18% Pentosan. Durch Extraktion mit 6-proz. Natronlauge ließ es sich

auf ca. 14% herabdrücken. Gelegentlich haben wir die Freilegung des Polysaccharids auch durch Schütteln mit Bromwasser und Auskochen mit Ammoniak in mehreren Stufen im Anschluß an die Müllersche<sup>3)</sup> Methode zur Cellulose-Bestimmung erreicht. Wir gewannen dann wieder ein Präparat mit ca. 14% Pentosan, dem mit Natronlauge nur noch ganz wenig zu entziehen war. Für die Gewinnung des Kohl-Polysaccharids oder die Hydrolyse mit Salzsäure-Chlorzink bietet diese Methode keinen Vorteil. Der Gerüstsubstanzen der Kohlpflanzen sind die Pentosane nur sehr schlecht mit Natronlauge zu entziehen. Der acapillare Zustand, welcher auch der Hydrolyse so großen Widerstand entgegengesetzt, muß dem Eindringen des Alkalis zwischen den Micellen sehr hinderlich sein. Ähnliche Beobachtungen verzeichnet Schorger<sup>4)</sup> am Eschenholz. Ein aus Kupfer-ammin-Lösung ausgefälltes Kohl-Polysaccharid enthält ca. 8% Pentosan, das aus dem Acetat durch Verseifung zurückgewonnene nach den Ergebnissen der 1. Mitteilungen 6.6%. Kleine Differenzen im Drehwert der Acetate dürften also auf den wechselnden Gehalt an Pentosan-acetat-Beimengungen zurückzuführen sein. Wir konnten Xylose schließlich endgültig nachweisen. Bei der Behandlung des Präparates mit 2-proz. Salpetersäure<sup>5)</sup> ließ sich ein Zucker-Sirup gewinnen, der mit Brom und Cadmiumcarbonat<sup>6)</sup> die charakteristischen wetzsteinförmigen Krystalle des xylonsauren Cadmium-Bromcadmiums gab. Zum Vergleich gewannen wir das Xylan aus Stroh<sup>7)</sup>, aus dem wir dieselben Krystalle erhielten. Die Furfurol gebende Substanz ist also ein Xylan. Die Anwesenheit eines Arabans ist sehr unwahrscheinlich, wenn auch nicht ausgeschlossen.

Der Nachweis des Xylans bietet gegenüber den allgemeinen Erfahrungen nichts Neues. Anders liegen aber die Dinge bei den anderen, aus der Gerüstsubstanzen des Kohls zu erhaltenden Zucker-Bestandteilen. Wir stellten fest, daß unsere Hydrolysen-Flüssigkeit eine sehr deutliche Farbenreaktion auf Fructose gab. Hierfür erwies sich die von van der Haar<sup>8)</sup> als besonders eindeutig empfohlene Rotfärbung mit Resorcin und absolut-alkohol. Salzsäure nach der Seliwanoffschens Reaktion, abgeändert von Weehuizen, als geeignet. Auch die Differenz-Titration nach Bertrand (gef. 21.4 mg Zucker) und Willstätter-Schudel (gef. 18.6 mg Zucker) zeigte die Anwesenheit von etwa 10% einer Ketose an. Da der Zucker vergärbbar war, kommt nur Fructose in Frage. Glucose ließ sich in Gestalt der charakteristischen Krystalle des sauren zuckersauren Kaliums nachweisen. Galaktose suchten wir als Schleimsäure vergeblich. Mannose konnte als Phenylhydrazon nicht gefällt werden; zwar fiel schon in der Kälte mit essigsäurem Phenylhydrazin ein sich nach und nach vermehrender Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus 60-proz. Alkohol und wäßrigem Pyridin den Zers.-Pkt. des Mannose-Phenylhydrazons selbst im Misch-Schmelzpunkt zeigte, aber die Analyse wies auf Glucosazon hin, dessen Zers.-Pkt. von 207° nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol erreicht wurde. Die Ausfällung

<sup>3)</sup> Hugo Müller, „Die Pflanzenfaser“ in A. W. Hofmanns „Bericht über die Entwicklung d. Chem. Industrie“ 2, 27 [1877].

<sup>4)</sup> A. W. Schorger, The Chemistry of Wood and Cellulose, London 1926, S. 146.

<sup>5)</sup> E. Heuser u. G. Jayme, Journ. prakt. Chem. [2] 106, 232 [1923].

<sup>6)</sup> G. Bertrand, Bull. Soc. chim. France [3] 5, 546, 554 [1891]; vergl. auch A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis usw. der Monosaccharide, Berlin 1920.

<sup>7)</sup> E. Heuser u. G. Jayme, a. a. O.

<sup>8)</sup> van der Haar, a. a. O., S. 96.

des Glucosazons in der Kälte wird durch die Anwesenheit der Fructose verständlich: Wir fanden, daß eine derartige Reaktion im Gemisch von Fructose und Glucose möglich wird, und zwar so, daß, eingeleitet durch die Umsetzung mit Fructose, auch Glucose nach und nach in die Reaktion gerissen wird.

Die Frage taucht hier nun auf, ob die bisherigen Resultate genügen, um das Kohl-Polysaccharid gegenüber der echten Cellulose abzugrenzen. Die Fructose konnte bisher in den Gerüstsubstanzen der grünen Pflanzen nur selten und jedenfalls nicht im schwer hydrolysierbaren Teil nachgewiesen werden. Es ist natürlich unmöglich zu sagen, ob sie mit dem Glucosan ein einheitliches Polysaccharid bildet, oder ein hochmolekulares Fructosan als Beimengung erscheint. Aber schließlich wissen wir ja nicht einmal mit Sicherheit, daß die Cellulose im Holz gegenüber den Pentosanen, ja selbst dem Lignin, ein chemisch unabhängiges Dasein führt.

Es bleiben also zwei mögliche Annahmen: Einmal, daß es sich beim Kohl-Polysaccharid um eine auch in der Beteiligung der Zucker-Bausteine von der Cellulose verschiedene Gerüstsubstanz handelt, oder daß eine „Cellulose“ von neuartigen Eigenschaften vorliegt, die einerseits so ungemein schwer zu hydrolysieren ist, andererseits schon durch verd., selbst 2-proz. Natronlauge mercerisierbar ist. Denn die röntgenographischen Untersuchungen des Hrn. Katz ergaben, daß mit verd. Alkalien vorbehandeltes Kohl-Polysaccharid auf alle Fälle kein mit der nativen Cellulose identisches Diagramm ergibt. Weitere gemeinsame Untersuchungen mit ihm sollen entscheiden, wie weit der Unterschied von der Cellulose zu fassen ist.

Jedenfalls zeigt das Kohl-Polysaccharid gegenüber den bisher untersuchten Gerüstsubstanzen charakteristische Unterschiede. Die Frage taucht auf, ob die bisherige Verallgemeinerung, daß die echte Cellulose der Hauptbestandteil des Trägerstoffes grüner Pflanzen sei, nicht zu weit geht. Vielleicht kann sie durch verschiedene Polysaccharide in ihrer Funktion vertreten werden. So schwierig die Weiterführung dieser Untersuchungen an einem ausgedehnten Material auch sein möge, so wird sie sich doch lohnen, um die Verwandtschafts-Verhältnisse der einzelnen Pflanzen-Gattungen auf dieser Grundlage gegeneinander abzugrenzen. Bisher haben wir in verschiedenen Teilen derselben Pflanzen immer dasselbe Zellbaugerüst aufgefunden; es wird weiter geprüft werden müssen, ob diese Regel eine allgemeine ist, und ob z. B. das Vorkommen von Mannan in Samenschalen oder Kernen, wie in der Dattel, auch einen Rückschluß auf seine Beteiligung am Aufbau der Gerüstsubstanz des Stammes und der Blätter, z. B. der Dattelpalme, gestattet.

### Beschreibung der Versuche.

Gewinnung der Acetate der Rosenkohl-Blätter und des Rosenkohl-Stamms.

Die Gerüstsubstanz wurde entsprechend den Angaben der I. Mitteilung gewonnen. Beim Stamm war dazu mindestens 14-tägiges Verbleiben in der 6-proz. Natronlauge unter Zerdrücken und 4-malige abwechselnde Behandlung mit Chlordioxyd und Natronlauge notwendig. Zur Acetylierung wurde folgendermaßen vorgegangen: 120 g feuchte, abgepreßte Substanz (15,6 g Trockensubstanz) legten wir 2-mal zum Verdrängen des noch vorhandenen Wassers in je 400 ccm Eisessig ein, gossen den Eisessig ab und schüttelten mit einem Acetylierungsgemisch aus 200 ccm Eisessig,

400 ccm Essigsäure-anhydrid und 2.8 ccm konz. Schwefelsäure 72 Stdn. bei 37°; dabei löste sich die Substanz zu einer Gallerte. Diese gossen wir auf Eiswasser, wuschen gut mit Wasser aus, entwässerten mit Alkohol und trockneten im Vakuum-Exsiccator. Die Ausbeute an Acetat betrug 14.5 g, entspr. 53% d. Th. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und mit Äther ausgefällt.

0.0662 g Sbst. in 4.85 ccm Chloroform und 0.15 ccm Methylal,  $d = 0.5$ ;  $\alpha = -0.01^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -1.5^{\circ}$ .

Beim Stamm wurden aus 7.2 g Trockensubstanz 5.5 g Acetat gewonnen, entspr. 43% d. Th.

0.0614 g Sbst. in 5 ccm Chloroform-Methylal,  $d = 0.5$ ;  $\alpha = -0.01^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -1.6^{\circ}$ .

Drehung und Acetyl-Bestimmung des Acetats, das durch Behandeln allein mit Eisessig entstand:

0.038 g Sbst in 5 ccm Chloroform-Methylal,  $d = 0.5$ ;  $\alpha = 0^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = 0^{\circ}$ .

0.1058 g Sbst. verbrauchten 2.2 ccm  $n/2$ -KOH, entspr. 44.7%  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

### Acetylierung von Cellulose.

1 g entfettete Watte wurde mit obigem Acetylierungsgemisch 72 Stdn. bei 37° behandelt, wobei die Cellulose ganz in Lösung ging. Die Ausbeute von 1.3 g Acetat entspr. 73% d. Th.

0.0536 g Sbst. in 5 ccm Chloroform-Methylal,  $d = 0.05$ ;  $\alpha = -0.08^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -14.8^{\circ}$ .

Die Menge des Kohl-Polysaccharids in verschiedenen Pflanzenteilen ist natürlich verschieden groß, in den härteren wie im Stamme des Rosenkohls und in den Strünken am größten, kleiner schon in den Blattrippen und am kleinsten in den weichen Teilen der Blätter. Da sich die letzteren am besten verarbeiten ließen, stellten wir hier die Ausbeute fest. In 1 kg feuchter Substanz mit 89.1% Wasser waren 109 g Trockensubstanz enthalten; nach 2-maligem Behandeln mit Chlordioxyd und Natriumsulfit blieben nur 9.8 g und schließlich nach der Extraktion mit 6-proz. Natronlauge 9.0 g. In der Trockensubstanz der Weichteile der Blätter waren also nicht einmal 10% Gerüstsubstanz vorhanden. Sicher ist auch der Lignin-Gehalt gering; die Hauptmasse besteht demnach aus Protein und stickstoff-freien Extraktivstoffen.

Um die Gerüstsubstanz nach der Müllerschen Methode zu gewinnen, wurde z. B. 1 kg Weißkohl-Blätter mit 100 ccm Wasser und 100 ccm Brom über Nacht an der Maschine geschüttelt, die abgetrennte Substanz darauf mit 0.4-proz. Ammoniak 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt, die Substanz mit Wasser gewaschen und diese beiden Operationen wiederholt, bis die Substanz farblos wurde. Darauf wurde 1-mal mit 6-proz. Natronlauge behandelt. Das folgende Beispiel der Hydrolyse wurde mit so gewonnener Substanz ausgeführt.

Hydrolyse des Kohl-Polysaccharids: Zu einer Lösung von 15 g Chlorzink in 30 ccm 37-proz. Salzsäure gaben wir 27 g feuchte Substanz aus Weißkohl-Blättern mit 3 g Trockensubstanz und leiteten unter starker Eis-Kochsalz-Kühlung solange Salzsäure-Gas ein, bis nichts mehr absorbiert wurde. Den Ansatz ließen wir 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen, gossen ihn dann in eine flache Schale und saugten einen Teil der Salzsäure über pulverförmigem Ätzkali 2 Stdn. im Vakuum-Exsiccator ab. Darauf

gossen wir das Hydrolysat in 500 ccm Wasser und zentrifugierten den ungelösten Teil ab. Er wurde unter Alkohol und Äther getrocknet.

Zur Entfernung des Chlorzinks und des Chlorwasserstoffs durch Schütteln mit feuchtem, frisch gefälltem Silbercarbonat war ein großer Überschuß von etwa 270 g nötig. Das in Lösung gehaltene Silber entfernten wir durch Schwefelwasserstoff, dampften im Vakuum auf 30 ccm ein, gaben Salzsäure bis 0.5% zu und erwärmten 15 Stdn. auf siedendem Wasserbade. Nach nochmaligem Behandeln mit Silbercarbonat und Schwefelwasserstoff wurde schließlich im Vakuum auf 10 ccm eingengt. Die mit 0.1 ccm dieser Flüssigkeit ausgeführte Zucker-Bestimmung nach Bertrand gab folgende Werte: Verbrauch von 4.3 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ , entspr. 13.6 mg Glucose, in der Gesamtlösung also 1.36 g.

Von einem Teil des Hydrolysats wurde eine 0.8-proz. Lösung hergestellt und in einem Lohnsteinschen Präzisions-Gärungs-saccharimeter vergoren, in dem eine 1-proz. Glucose-Lösung in 4 Stdn. nach Abschluß der Gärung im Durchschnitt 0.9% anzeigte; es wurden 0.67% vergorener Zucker angezeigt.

Zur Osazon-Gewinnung erhitzen wir 0.5 g Substanz in 3.5 ccm Wasser mit einem Gemisch von 1.2 g Phenyl-hydrazin und 1.2 g 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. im Wasserbade. Das Osazon fiel in der Hitze aus und zeigte nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol den Zers.-Pkt. 207–209°. Der Mischungspunkt mit Glucosazon gab den gleichen Wert.

3.039 mg Sbst.: 0.427 ccm N (23°, 744 mm). Ber. N 15.6. Gef. N 15.86.

In einem anderen Falle wurde das Hydrolysat aus 3 g Polysaccharid zur Entfernung der Zymohexosen mit Hefe vergoren. Eine Lösung, welche in 90 ccm nach der Bertrand-Bestimmung, auf Glucose berechnet, 1.33 g Substanz erhielt, wurde zuerst über Nacht bei 30° mit einer ausreichenden Menge von Bäckerhefe vergoren, worauf 0.59 g zurückblieben. Nach dem Absaugen der Hefe über Kieselgur vergoren wir noch einmal in derselben Weise mit Hefe und behielten 0.53 g reduzierende Substanz zurück. Wir enteiweißten dann mit kolloidalem Eisenhydroxyd, dampften im Vakuum auf 10 ccm ein und gewannen das Osazon, das wir zur Umkrystallisation in siedendem Wasser zur Lösung brachten. Es zeigte einen Zers.-Pkt von 166–169°.

Zur Pentosan-Bestimmung wurde nach Tollens mit 12-proz. Salzsäure destilliert und das Furfurol als Phloroglucid ausgefällt:

1. Weißkohlblätter-Polysaccharid, das 2-mal mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt worden war: 1.0914 g Sbst.: 0.2192 g Phloroglucid, entspr. 0.1985 g = 18.16% Pentosan. — 2. Von derselben Substanz, nachbehandelt mit 6-proz. Natronlauge: 0.7462 g Sbst.: 0.1144 g Phloroglucid, entspr. 0.1062 g = 14.2% Pentosan. — 3. Von mit Brom und Ammoniak behandeltem Weißkohl: 1.2462 g Sbst.: 0.1897 g Phloroglucid, entspr. 0.1725 g = 13.87% Pentosan. — 4. Von derselben Substanz mit 6-proz. Natronlauge nachbehandelt: 0.5210 g Sbst.: 0.0726 g Phloroglucid, entspr. 0.0694 g = 13.3% Pentosan. — 5. Rotkohl-Polysaccharid aus Kupfer-amminlösung umgefällt: 0.514 g Sbst.: 0.0396 g Phloroglucid, entspr. 0.040 g = 7.77% Pentosan.

Nachweis der Xylose: Das Weißkohlblätter-Polysaccharid I.) erhitzen wir mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.0175) 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden, entfernten die Salpetersäure mit Bariumcarbonat und dampften zum Sirup ein. Mit dem Zucker-Sirup führten wir die Bertrandsche Reaktion mit Brom und Cadmiumcarbonat bis zur Gewinnung

der wetzstein-förmigen Krystalle der Doppelverbindung von xylonsaurem Cadmium-Bromcadmium durch.

Nachweis der Fructose: Einige ccm der Hydrolysen-Flüssigkeit wurden zum Sirup eingedampft, dann mit 2—3 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem absol. Alkohol und 50 mg Resorcin gemischt. Es entstand während ganz kurzer Zeit eine intensive kirschrote Färbung. Zur Differenz-Titration nach Bertrand einerseits und Willstätter-Schudel andererseits verwandten wir 0.5 ccm unseres Hydrolysats.

Bertrand-Bestimmung: Verbraucht 6.7 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ , entspr. 21.4 mg Zucker. — Willstätter-Schudel: Verbraucht 2.95 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei 5 ccm 0.1-n. Jodlösung (Titer 1.0056), entspr. 18.6 mg Zucker.

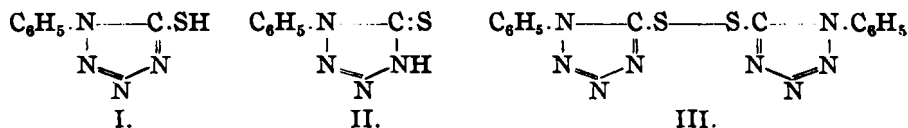
Glucose-Nachweis: Die Hydrolyse-Flüssigkeit wurde im Vakuum zum Sirup eingengt. Diesen verdampften wir mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) zum Sirup, nahmen mehrere Male mit Wasser auf und verdampften wieder. Dann wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Es entstanden die dicken, nadelförmigen Krystalle mit Trapezflächen des sauren zuckersauren Kaliums, die wir mit aus Glucose bereiteten verglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns Mittel zur Verfügung stellte, sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

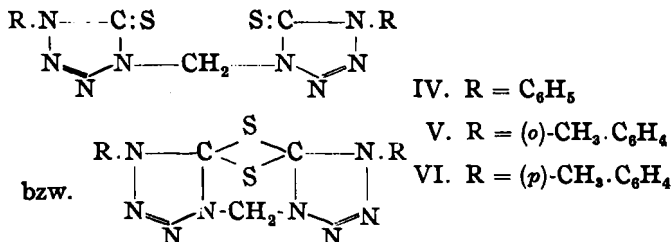
## 96. R. Stollé und Hertha Perrey: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolydisulfide<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 29. Januar 1930.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol<sup>2)</sup> (I) war mit der



Bildung einer isomeren Verbindung Phenyl-1-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (II) gerechnet worden. Zur Kennzeichnung wurde versucht, mit Diazomethan das entsprechende, am Stickstoff methylierte Produkt zu gewinnen. Stickstoffwasserstoffsäure dehydriert unter bestimmten Bedingungen Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (I) zunächst unter Bildung von Bis-[phenyl-1-tetrazo-



<sup>1)</sup> vergl. H. Perrey, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, 1929.

<sup>2)</sup> vergl. A. Strittmatter, „Über Mercaptotetrazole“, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, 1924.