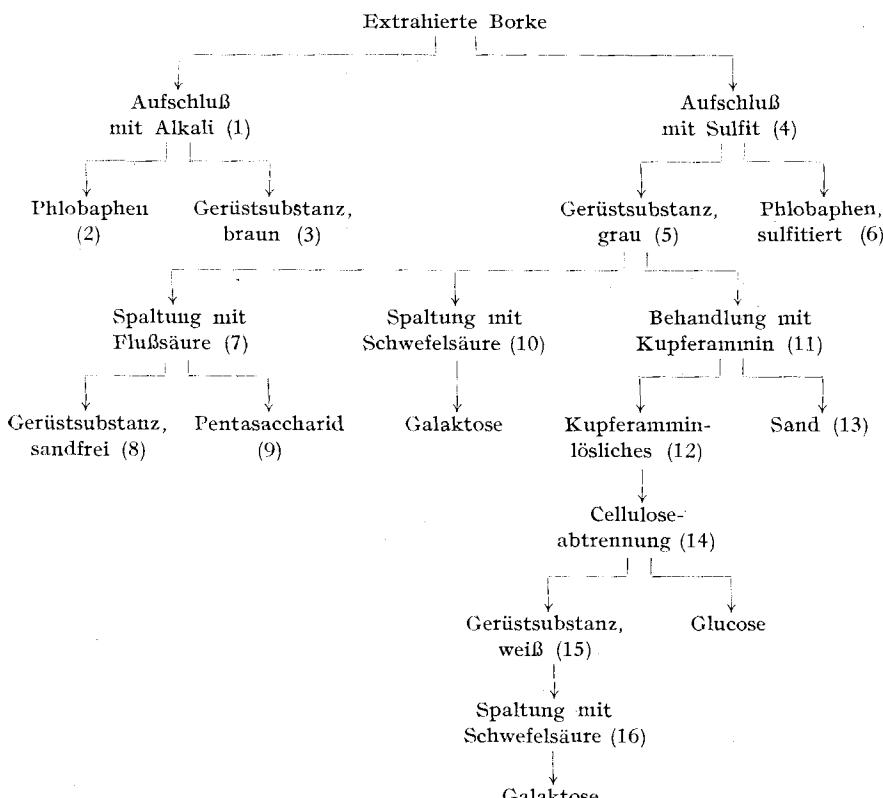


### 171. Erich Lehmann und Fritz Eisenhuth: Untersuchungen an Kiefernborke (I.).

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 21. April 1939)

Obwohl die Baumrinden in der Kulturgeschichte schon seit langer Zeit eine gewisse Rolle spielen, sind sie in ihrem chemischen Aufbau z. Tl. recht mangelhaft erforscht. Die meisten Untersuchungen erfaßten Einzelstoffe oder bestimmte Stoffgruppen wie Heilstoffe, Farbstoffe, Gerbstoffe, Abdichtungsstoffe, fast immer aber blieben solche Untersuchungen auf die Erforschung der Inhaltsstoffe der Rinden beschränkt. Die eigentliche Gerüstsubstanz blieb ihrem Wesen und ihrem chemischen Aufbau nach unbekannt. Mit der Gerüstsubstanz einer Rinde beschäftigten sich erstmalig von der rein chemischen Seite die Arbeiten von F. Zetsche und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, denen es gelang, die Struktur der Korksubstanz in ihren Hauptzügen aufzuklären. Die Kiefernborke war bisher noch nicht Gegenstand solcher Arbeiten.

Im folgenden sollen Verfahren geschildert werden, die eine Zerlegung der Kiefernborke in ihre wichtigsten Stoffgruppen gestatten, darüber hinaus aber auch die Möglichkeit bieten, die Gerüstsubstanz der Borke rein darzustellen und ihrer chemischen Natur nach zu kennzeichnen. Der besseren Übersicht wegen ist der Arbeitsplan für unser Vorgehen beigefügt.



<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. **150**, 68—80, 140—144 [1937].

Zur Abtrennung der Fette und Wachse wurde die zerkleinerte Borke erschöpfend mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Es wurde hauptsächlich Äthylalkohol verwendet, weil dieser den größten Ertrag (13%) brachte. Über die Aufarbeitung des Alkohollöslichen soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

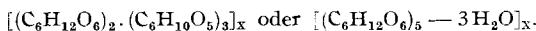
Die extrahierte Borke wurde zur Trennung von Gerüstsubstanz und Phlobaphenfarbstoff zunächst mit Sodalösung aufgeschlossen, da aber auf diese Weise nur eine sehr unvollständige Scheidung erreicht werden konnte, wurden Ätzalkalien (1) angewandt. Auch diese Behandlung ließ noch Farbstoffreste in der Gerüstsubstanz zurück, doch war die Trennung nahezu vollständig. Aus der alkalischen Lösung ließ sich der Phlobaphenfarbstoff (2), allerdings in abgebauter Form, durch Ansäuern wieder ausfällen. Er stellte ein kaffeebraunes Pulver dar, das 54—55 % der extrahierten Borke ausmachte. Die Untersuchungen über seine chemische Natur sind noch nicht abgeschlossen.

Die Gerüstsubstanz sah im feuchten Zustande durchscheinend braun, im trocknen Zustande kaffeebraun aus. Das hartnäckige Anhaften der Farbstoffreste an der Gerüstsubstanz läßt darauf schließen, daß zwischen beiden Komponenten der Borke feste chemische Bindungen bestehen. Zur weiteren Reinigung blieb daher nichts anderes übrig, als zu oxydativen Bleichmitteln zu greifen. Unter wochenlanger Einwirkung von Eisessig und Wasserstoffperoxyd gelang schließlich die Abtrennung der letzten Farbstoffreste. Danach blieb eine elfenbeinfarbige Masse zurück, die allerdings einen gewissen Abbau erfahren haben mußte, denn es stellte sich heraus, daß erhebliche Mengen an Spaltprodukten in den Eisessig gegangen waren. Die Substanz erschien uns daher für die Analyse ungeeignet und, da das Herstellungsverfahren sehr langwierig war, wurde versucht, auf dem Wege des Aufschlusses mit Natriumsulfit (4) zur Reindarstellung der Gerüstsubstanz zu kommen. Dabei fand eine Sulfitierung unter Bildung der Natriumsalze von Sulfonsäuren (6) statt, die wie beim Lignin in Wasser leicht löslich sind. Aber auch hier blieb ein kleiner Rest von Phlobaphen in der Gerüstsubstanz zurück. Dieser ließ sich durch Einwirkung von freier Schwefliger Säure abspalten, so daß schließlich die Gerüstsubstanz als hellgraue, im feuchten Zustand knetbare, im trocknen Zustand harte, zähe Masse zurückblieb (5).

Sie machte etwa 20—22% der Rohborke aus und war mit deutlich erkennbaren, vereinzelten Cellulosefibrillen und holzartigen Splitterchen durchsetzt, die sich nicht ohne weiteres entfernen ließen. Diese Fremdstoffe entstammten zweifellos den auf der Innenseite der Borke hängengebliebenen Bastfasern. Da mit der Einwirkung der Schwefligen Säure infolge von Reduktionsprozessen kleine Mengen Schwefel in die Gerüstsubstanz gelangt waren, wurde erschöpfend mit Äther extrahiert; gleichzeitig wurden damit die in geringer Menge nebenher entstandenen Spaltprodukte entfernt. Die entschwefelte Gerüstsubstanz enthielt etwa 8 % Asche, die praktisch ausschließlich als lockerer Sand beigemischt war und sich vom Beginn des Aufschlusses hartnäckig durchgeschleppt hatte. Durch Schlämmen mit Tetrachlorkohlenstoff konnte der Sandgehalt auf 2% herabgedrückt werden.

Das Ergebnis der Analyse verwies diesen Stoff eindeutig in das Gebiet der Polysaccharide. Die gefundenen Werte lagen mit 42.53% C und 6.42% H zwischen denjenigen der einfachen Zucker,  $C_6H_{12}O_6$  und denen der Polysaccharide,  $(C_6H_{10}O_5)_x$  und entsprachen einer Zusammensetzung, bei der

auf zwei  $C_6H_{12}O_6$ -Gruppen drei  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen entfielen. Dies führt zu der Formel



Um die Gerüstsubstanz von den Resten des Sandes zu befreien, wurde sie der Einwirkung von 40-proz. Flußsäure (7) ausgesetzt in der Hoffnung, dabei gleichzeitig eine Aufspaltung des Polysaccharids bis zum Grundbaustein zu erreichen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Hydrolyse nur sehr zögernd vorwärtsging, so daß selbst 15-maliges Abrauchen mit der Säure kaum die Hälfte der vorhandenen Substanz zur Auflösung brachte. Diese ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit eines Polysaccharids wies darauf hin, daß auch sein Aufbau von besonderer Art sein mußte, und bot experimentell den Vorteil, die Gerüstsubstanz in sehr großer Reinheit und in nahezu ursprünglicher Verfassung (8) darzustellen, zumal dabei auch die beigemengte Cellulose der Hydrolyse zum Opfer fiel, und die holzartigen Splitterchen größtenteil zerstört wurden. Die analytische Zusammensetzung war dieselbe, wie sie vorher für die noch aschehaltige Gerüstsubstanz gefunden worden war. Der durch die Flußsäure hydrolysierte Anteil reduzierte Fehlingsche Lösung, doch konnte dies von der durch Spaltung der beigemengten Cellulose entstandenen Glucose herrühren. Zur Isolierung der in dem Hydrolysat verborgenen Zucker wurde dieses der Acetylierung unterworfen. Als Umsetzungsprodukt konnte jedoch nur die Acetylverbindung eines Pentasaccharides,  $C_{68}H_{92}O_{46}$ , isoliert werden. Die Acetylverbindung eines Monosaccharides war nicht zu fassen, so daß man annehmen mußte, daß die Spaltung mit Flußsäure beim Pentasaccharid stehen geblieben war. Merkwürdigerweise besaß die Acetylverbindung kein Reduktionsvermögen, so daß zu vermuten war, daß es sich um ein Saccharid vom Trehalosetyp handelte.

Es wurde nunmehr nach Mitteln gesucht, um die Spaltung der Gerüstsubstanz bis zum Monosaccharid vorzutreiben, und zwar kamen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schweflige Säure und Schwefelsäure zur Anwendung. Unter milden Bedingungen war jedoch kein Erfolg zu verzeichnen, Verschärfung der Bedingungen führte zu Zersetzung unter Kohleabscheidung und Bildung von Spaltstücken. Nur bei Behandlung mit 75-proz. Schwefelsäure (10) bei Zimmertemperatur gelang die Spaltung bis zum Monosaccharid, das sich als Galaktose identifizieren ließ und als Osazon zur Abscheidung gebracht wurde. Die Pentosanbestimmung ergab einen Gehalt von 6.1%, der auf das Vorhandensein der beigemengten Holzsplitter zurückzuführen war. Der verhältnismäßig hohe Prozentgehalt erklärt sich dadurch, daß die Holzanteile der spaltenden Wirkung der Schwefelsäure leichter erliegen als die Gerüstsubstanz, von der etwa 25% hydrolysiert wurden. Eine nochmalige Spaltung des Rückstandes bestätigte diese Annahme, da wiederum 25% als Galaktose erhalten wurden, aber nur 3.7% Pentosan.

Um nachzuweisen, daß Pentosan und Cellulose nur Begleitstoffe der eigentlichen, aus Galaktose aufgebauten Gerüstsubstanz sind, wurde folgendes Reinigungsverfahren angewandt.

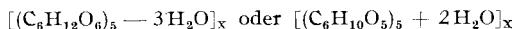
Als Kohlehydrat war die mit Tetrachlorkohlenstoff zum Teil entsandete Gerüstsubstanz (5) in Kupferammin löslich (11) und konnte so von Sandresten (13) und geringen Mengen organischer Fremdstoffe getrennt werden; diese machten zusammen 3.7% der Gerüstsubstanz aus. Die aus Kupferamminlösung wieder ausgefälltene Gerüstsubstanz war in feuchtem Zustande

eine schwammige, knetbare, durchscheinend braune Masse, in trocknem Zustande aber fast schwarz und sehr hart (12). Sie war aschefrei, hatte einen Pentosangehalt von 0.72% und zeigte eine etwas andere analytische Zusammensetzung als die Gerüstsubstanz von der Spaltung mit Flußsäure, nämlich 40.60% C und 6.72% H, die fast der Zusammensetzung eines Monosaccharides,  $C_6H_{12}O_6$ , entsprach, gleichwohl aber die Eigenschaften eines sehr hochmolekularen Polysaccharides besaß. Das Absinken des Kohlenstoffgehaltes ließ erkennen, daß in gewissem Umfange Wasseranlagerung eingetreten war. Zur Herauslösung der beigemengten, nun aber naturgemäß nicht mehr ohne weiteres erkennbaren Cellulose und des Pentosans wurde die noch feuchte, aus Kupferaminin gefällte Gerüstsubstanz (12) einer 80-stdg. Hydrolyse mit 42-proz. Salzsäure in der Kälte unterworfen (14). Die Begleitstoffe wurden dadurch vollständig verzuckert, während die Gerüstsubstanz beim Verdünnen als weiße, flockige Masse (15) wieder ausfiel. Beim Trocknen backte sie zu einem durchscheinenden, hellgelblich grauen, fast weißen Produkt zusammen, das mit 40.47% C und 6.74% H dieselbe analytische Zusammensetzung besaß wie vor der Behandlung mit Salzsäure.

In der salzsäuren Lösung wurde der aus der Cellulose stammende Traubenzucker in Form des Glucosazons nachgewiesen. Aus der quantitativen Bestimmung der Glucose errechnete sich ein Cellulosegehalt von 3.3% der Gerüstsubstanz bzw. 0.6—0.7% der Rohborke.

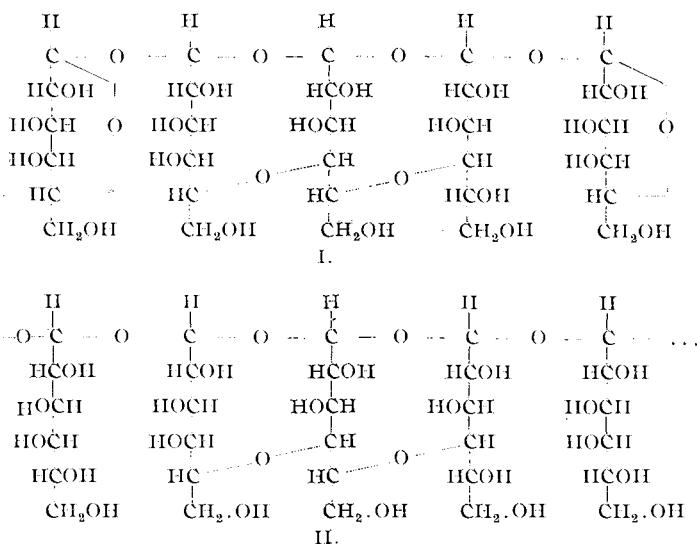
Die pentosan- und cellulosefreie, weiße Gerüstsubstanz (15) wurde nunmehr mit 75-proz. Schwefelsäure weiter gespalten und wiederum Galaktose erhalten, die in Form des Phenylsazons zur Abscheidung gebracht wurde. Die Gerüstsubstanz der Kiefernborke besteht somit aus Galaktose als Baustein.

Damit erhebt sich die Frage nach dem inneren Gefüge dieses Stoffes. Die gereinigte, graue Gerüstsubstanz (5) und die aschefreie Gerüstsubstanz (8) hatten die Zusammensetzung



ergeben. Dieselbe Zusammensetzung erbrachte auch das bei der Spaltung mit Flußsäure erhaltene Pentasaccharid  $C_{30}H_{54}O_{27}$  oder  $(C_6H_{10}O_5)_5 + 2H_2O$ , das als Nonadeca-acetylverbindung  $C_{68}H_{92}O_{46}$  isoliert wurde. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die durch Umlösen mit Salzsäure erhaltene, weiße Gerüstsubstanz (15) fast, aber nicht ganz die Zusammensetzung  $(C_6H_{12}O_6)_x$  besitzt, woraus geschlossen werden darf, daß beim Übergang von der grauen in die weiße Gerüstsubstanz Ätherbindungen hydrolysiert und gelöst worden sind. Außerdem erscheint die Bildung eines Polysaccharides  $(C_6H_{12}O_6)_x$  nur von der Aldehydform des Grundzuckers aus möglich, und schließlich fordert das Unvermögen des erhaltenen Pentasaccharids, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, eine trehaloseartige Verknüpfung der Zuckermoleküle. Auf Grund dieser Erwägungen kommen wir vorläufig für das Pentasaccharid  $C_{30}H_{54}O_{27}$  zu der Strukturformel I oder einer isomeren, mit anderer Lage der ätherartigen Bindungen zwischen den mittleren Zuckerresten. Dementsprechend würde sich für die Gerüstsubstanz die Formulierung II ergeben, doch scheint die Anhydrisierung, wie das Spaltungsergebnis mit Flußsäure (7) zeigt, ursprünglich noch weiterzugehen, so daß die Zusammensetzung näher bei der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_x$  liegt, ohne indessen dieser ganz zu entsprechen. Wir stellen diese Formeln jedoch mit allem Vorbehalt auf

als eine Möglichkeit, die sich auf Grund der besonderen Eigenschaften der Gerüstsubstanz ergibt.



Was die Zusammensetzung der Gesamtborken angeht, so bietet sich dafür auf Grund der vorstehenden Untersuchungen folgendes Bild:

Rohextrakt .....	12	-	13	%
Phlobaphen .....	54	-	56	%
Gerüstsubstanz .....	22	-	24	%
Cellulose .....	0.6	-	0.7	%
Mineralstoffe .....	4	-	5	%

### Beschreibung der Versuche.

#### Aufschlüsse mit Soda und Ätzalkali (1).

a) Gesättigte Sodalösung: 650 g mit Rüssigerster erschöpfend extrahierte Rohborke wurden im Autoklaven mit 6.5 l gesättigter Sodalösung 8 Stdn. auf 130 - 135° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde auf einem Nesseltuch abgepreßt. Danach wurde die schwarze Gerüstsubstanz in Wasser aufgeschlämmt und nach 24 Stdn. wieder abgepreßt und dies Vorgehen noch 8-mal wiederholt. Schließlich wurde bei 60° getrocknet. Ausb. 285 g, entspr. 44%. Das Präparat war dunkelbraun.

Farbstoffgewinnung (2): Die abgepreßten Schwarzlaugen wurden mit konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dabei fiel der braune Farbstoff aus. Er wurde abgeschleudert und so lange mit Wasser gewaschen, bis die Chlorionenreaktion ausblieb. Dabei peptisierte sich jedoch ein Teil des Farbstoffes und ging kolloidal in Lösung, so daß er sich nicht mehr abschleudern ließ. Dieser Anteil wurde mit Kochsalz wieder zur Ausflockung gebracht, abgeschleudert und gesondert aufbewahrt. Die Hauptmenge wurde getrocknet, in Alkohol gelöst, vom Ungelösten (12 g = 1.8%) abgeschleudert und die alkoholische Lösung im Vak. zur Trockne verdampft. Mittelbraune, amorphe Masse. Ausb. 197 g, entspr. 30%.

b) Halbgesättigte Sodalösung: 650 g mit Essigester erschöpfend extrahierte Borke wurden mit 6.5 l halbgesättigter Sodalösung 4 Stdn. bei 130° im Autoklaven gekocht, wie unter a) geschildert, abgepreßt und 6-mal mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde dann nochmals in derselben Weise mit Sodalösung gekocht und wie vorher weiterbehandelt. Nach vollständigem Auswaschen und Trocknen sah das Produkt noch immer dunkelbraun aus. Ausb. 253 g, entspr. 37%.

**Farbstoffgewinnung (2):** Das wie unter a) erhaltene Gerbstoffrot wurde in Alkohol gelöst und durch Abschleudern vom Ungelösten befreit. Der Bodensatz bestand aus feinen Anteilen von Gerüstsubstanz, die beim Abpressen durch das Nesseltuch mit in die Ablauge gelangt waren. Dieser Rückstand betrug 1.8% der extrahierten Borke. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs wurde im Vak. zur Trockne eingedampft. Ausb. 51% der extrahierten Borke. Der Farbstoff wurde aus Eisessig umgelöst. Grünlich schimmernde, schwarzbraune, undeutlich krystalline Masse. Schmp. > 300°.

5.147 mg Sbst.: 10.965 mg CO<sub>2</sub>, 2.850 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 58.14, H 6.20. Methoxylgehalt negativ.

c) Ätzalkali: 500 g mit Alkohol extrahierte Borke wurden mit 5 l 6-proz. Natronlauge 2 Stdn. im Autoklaven auf 110—118° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch ein Nesseltuch scharf abgepreßt, 5-mal mit je 10 l Wasser (dest.) gewaschen, wobei jedesmal eine Nacht in Wasser stehen gelassen und wieder scharf abgepreßt wurde. Die Gerüstsubstanz sah im Waschwasser durchscheinend rotbraun, im abgepreßten Zustand aber noch schwarzbraun aus. Sie wurde mit 2 l Wasser und 500 ccm 8-proz. Salzsäure verrührt, über Nacht stehen gelassen, dann abgepreßt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser gegen Lackmus neutral reagierte. Jetzt wurde scharf abgepreßt und die braune Gerüstsubstanz (3) an der Luft getrocknet. Ausb. 162 g = 32.5%.

160 g der braunen Gerüstsubstanz (3) wurden 7-mal mit je 1.3 l Eisessig und 64 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, jedesmal in der Zwischenzeit von 3 Tagen über Nesseltuch abgesaugt, einen Tag gewässert und abgepreßt. Die Substanz sah hellgelb, fast weiß aus, der Eisessig hatte von der ersten bis dritten Bleichung dunkelbraune, danach gelbe Farbe. Ausb. lufttrocken 86 g = 53.8%. Der Rest fand sich nach Abdampfen des Eisessigs als zähe, gelbbraune Masse wieder.

**Farbstoffgewinnung (2):** Die Preßlauge vom Alkaliaufschluß wurde wie unter b) aufgearbeitet. Der in Alkohol nicht lösliche Anteil, aus feinverteilter Gerüstsubstanz bestehend, betrug 4.5%. Die alkoholische Lösung wurde im Vak. zur Trockne gedampft und ergab 54.2% Farbstoff.

#### Aufschluß mit Sulfit (4).

650 g mit Alkohol extrahierte Borke wurden mit 10-proz. Natriumsulfatlösung (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 6 Stdn. im Autoklaven auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgut abgepreßt. Die Ablauge enthielt das sulfitierte Phlobaphen (6). Die Substanz sah, nachdem sie 5-mal mit je 6—8 l dest. Wasser gewaschen, jedesmal in Zeitabständen von mehreren Stdn. wieder abgepreßt worden war, hellbraun aus. Sie wurde noch feucht im Autoklaven mit 5 l 2.5-proz. Schwefliger Säure 2 Stdn. auf 130—135° erhitzt. Nach dem Aufschluß wurde sie wieder 6-mal mit je 6—8 l Wasser ge-

waschen und scharf abgepreßt. Das letzte Waschwasser war nicht mehr gefärbt. Das Produkt bestand aus hellgrauen Krümeln, die einen bräunlich violetten Schein zeigten und mit einzelnen Cellulosefädchen und kleinen holzigen Splittern durchsetzt waren. Ausb. lufttrocken 153 g = 23.5%. Wenn die Aufschlußtemperatur um 5° bei jedem Aufschluß gesteigert wird, sieht die aufgeschlossene Substanz rein hellgrau aus. Die Ausbeute sinkt dann aber um 6%. Zur Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen wurde eine Veraschung ausgeführt.

6.6667 g Sbst.: 0.5465 g Asche entspr. 8.2 %.

**Endsandung.** a) Durch Schlämmen: Die Gerüstsubstanz wurde in Bechergläsern mit Tetrachlorkohlenstoff in der Weise geschlämmt, daß nach dem Verrühren und Absitzenlassen die obenauf schwimmende Gerüstsubstanz in das nächste Becherglas mit Tetrachlorkohlenstoff geschöpft, gut verrührt, wieder übergeschöpft und dieses Vorgehen 10-mal wiederholt wurde. Danach wurde abgesaugt und getrocknet. Graue Gerüstsubstanz (5).

5.441 mg Sbst.: 8.320 mg CO<sub>2</sub>, 3.060 mg H<sub>2</sub>O, 0.106 mg Rückstand.

[(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>5</sub> — 3H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 42.54, H 6.43. Gef. C 42.53, H 6.42, Rückstand 1.95.

b) Mit Flußsäure: 7.8 g mit Tetrachlorkohlenstoff geschlämme Gerüstsubstanz wurden in einer Platinschale 3-mal mit je 35—40 ccm 40-proz. Flußsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Dabei fiel ein geringer Anteil der Gerüstsubstanz der Hydrolyse anheim. Die gespaltenen Anteile wurden jeweils nach dem Abrauchen durch Erwärmung mit Wasser herausgelöst und durch Filtration abgetrennt. Die fast sandfreie, bräunlichgraue Gerüstsubstanz (8) wurde auf dem Wasserbade getrocknet. Sie war frei von Stickstoff und Schwefel. Ausb. 5 g.

5.404 mg Sbst.: 8.480 mg CO<sub>2</sub>, 3.150 mg H<sub>2</sub>O, 0.013 mg Rückstand.

[(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>5</sub> — 3H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 42.53, H 6.42. Gef. C 42.43, H 6.54, Asche 0.27.

#### Spaltung mit Flußsäure (7).

25 g mit Sulfit aufgeschlossene Gerüstsubstanz wurden 5-mal mit je 70 ccm 40-proz. Flußsäure in der Platinschale auf dem Wasserbade abgeraucht. Nach jedem Abdampfen wurde 3-mal mit warmem Wasser ausgelaugt. Die filtrierten Lösungen wurden im Vak. bei 35—40° eingedampft, der Rückstand wieder in wenig Wasser aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und erneut im Vakuum zur Trockne gebracht. Ausb. 12 g.

Die zurückgebliebene, nicht aufgeschlossene, bräunlich graue Gerüstsubstanz (8) wurde auf dem Wasserbade getrocknet. Sie war asche- und cellulosefrei, enthielt aber noch vereinzelt kleine, holzige Splitterchen. Ausb. 12 g.

5.474 mg Sbst.: 8.635 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

[(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>10</sub> — 7H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 43.00, H 6.38. Gef. C 43.03, H 6.34.

#### Pentasaccharid (9).

12 g gespaltene Gerüstsubstanz wurden in 200 ccm Pyridin gelöst und mit 125 g frisch dest. Acetanhydrid versetzt. Dabei ging die an sich im Pyridin wenig lösliche Substanz allmählich in Lösung. Nach 3 Tagen wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, wieder abgedampft und dies noch 2-mal wiederholt. Schließlich wurde in heißem Alkohol gelöst, mit etwas Tierkohle aufgekocht, filtriert und eingeengt. Das Krystallisat wurde aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle, dann

noch 2-mal aus Methylalkohol umgelöst. Farblose Krystalle (9) der Acetylverbindung des Pentasaccharids. Schmp. 143°. Ausb. gering.

5.045 mg Sbst.: 9.160 mg CO<sub>2</sub>, 2.550 mg H<sub>2</sub>O. — 19.9 mg Sbst.: 6.81 n/30-NaOH.  
131.8 mg Sbst. in 50.9 g Äthylenbromid: Δ = 0.021° Depr.

C<sub>68</sub>H<sub>92</sub>O<sub>46</sub>. Ber. C 49.61, H 5.64, CH<sub>3</sub>CO 49.7, Mol.-Gew. 1644.  
Gef. „, 49.53, „, 5.66, „, 49.1, „, 1541.

### Spaltung mit Schwefelsäure (10).

250 g graue Gerüstsubstanz (5) wurden mit 2.5 l 75-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. verrührt und 40 Stdn. stehen gelassen. Die Substanz ging unter Schwarzfärbung nur zum kleineren Teil in Lösung. Danach wurde vom Ungelösten abgesaugt und mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, das ausgefällt Bariumsulfat abgeschleudert. Dieses wurde mit Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und gründlich ausgewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden bei 35–40° im Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und im Vak. wieder zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine sehr zähe, honiggelbe Masse (10) von süßem Geschmack, die Fehlingsche Lösung kräftig reduzierte. Ausb. 65 g. Eine zweite Hydrolyse des Rückstandes ergab weitere 20 g.

Phenylosazon: 10 g davon wurden in 200 ccm Wasser gelöst, filtriert und mit 20 g Phenylhydrazin unter Essigsäurezusatz und Erwärmen auf dem Wasserbade in das Osazon verwandelt. Es wurde abgesaugt, 2-mal unter Filtrieren aus Pyridin mit Wasser umgefällt und schließlich aus Alkohol umgelöst. Es wurden beide Formen des in der Literatur beschriebenen Galaktosazons (Schmp. 182° u. Schmp. 197°) erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit aus Galaktose hergestelltem Osazon gab keine Erniedrigung.

4.915 mg Sbst.: 10.845 mg CO<sub>2</sub>, 2.730 mg H<sub>2</sub>O. — 2.219 mg Sbst.: 0.304 ccm N (22.5°, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 60.30, H 6.13, N 15.63. Gef. C 60.20, H 6.22, N 15.72.

1. Hydrolyse. 2.0174 g Sbst.: 0.1468 g Phloroglucid. Pentosan gef. 6.1.

2. Hydrolyse. 2.0000 g Sbst.: 0.0954 g Phloroglucid. Pentosan gef. 3.66.

### Behandlung der Sulfit-Gerüstsubstanz mit Kupferammin (11).

115 g graue Gerüstsubstanz (5) wurden in einer braunen Pulverflasche mit etwa 850 ccm Kupferamminlösung versetzt und 12 Stdn. geschüttelt. Der nicht gelöste Anteil wurde durch Schleudern von der Kupferamminlösung getrennt. Durch Ansäuern mit Salzsäure fiel aus der Lösung eine weiße, gallertartige Substanz aus, die abgeschleudert und mit Wasser gut gewaschen wurde. Der in Kupferammin ungelöste Anteil wurde nochmals mit 850 ccm, dann mit 400 ccm Kupferamminlösung 12 Stdn. geschüttelt und wie vorstehend weiterbehandelt. Der ungelöste Rest wurde so lange mit Kupferammin digeriert, bis bei einer Probe auf Zusatz von Salzsäure kein wesentlicher Niederschlag mehr auftrat. Die mit Salzsäure wieder ausgefällten Anteile wurden, nachdem sie gut gewässert waren, einzeln über Nesseltuch abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Produkt sah in feuchtem Zustande durchscheinend braun aus, beim Trocknen (105°) wurde es braunschwarz (12). Gesamtausb. 87 g.

5.026 mg Sbst.: 7.480 mg CO<sub>2</sub>, 3.020 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 39.98, H 6.72.

[(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>10</sub> — H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>. Ber. C 40.38, H 6.62. Gef. C 40.60, H 6.72.

2.0123 g Sbst.: 0.0350 g Phloroglucid. Pentosan gef. 0.72.

Der im Kupferammin unlösliche Rückstand (13) wurde mit verd. Salzsäure versetzt, abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet. Er betrug 4.3 g = 3.7%.

#### Abtrennung der Cellulose (14).

941 g gallertartige, wasserhaltige Gerüstsubstanz aus Kupferammin (12), entsprechend 87 g Trockensubstanz, wurden in einer 3-l-Pulverflasche mit 2 l konz. Salzsäure versetzt und unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung 75 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach weiterem 5-stdg. Aufbewahren in der Kältemischung wurde auf Zimmertemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des bräunlich ausschenden Ungelösten wurde mit Wasser auf 10 l verdünnt und abgeschleudert. Dabei war jedoch aus der Lösung eine weiße, flockige Substanz ausgefallen, die das Ungelöste in weißen Schichten durchsetzte und überlagerte. Die weiße Substanz wurde durch Verrühren mit konz. Salzsäure wieder gelöst, von dem braunen Ungelösten abgeschleudert und die salzaure Lösung mit der Lösung vom ersten Abschleudern vereinigt. Durch weiteres Verdünnen mit Wasser wurde die weiße Gerüstsubstanz (15) wieder zur Abscheidung gebracht und abgeschleudert. Die Lösung diente zur Cellulosebestimmung (s. u.). Der weiße Niederschlag wurde durch Lösen in konz. Salzsäure, Filtrieren und Verdünnen des Filtrates gereinigt. Schließlich wurde abgeschleudert, bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit Wasser gewaschen und getrocknet. Fast farblose, sehr harte, spröde Substanz mit glatter, glänzender Bruchfläche. Beim Erhitzen bräunte sie sich gegen 255°, wurde bei 300° schwarz, sinterte nicht, sondern blieb körnig.

5.362, 5.327 mg Sbst.: 7.955, 7.885 mg CO<sub>2</sub>, 3.330, 3.130 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 40.47, 40.38, H 6.74, 6.58.

**Cellulosebestimmung:** Die salzaure, von der weißen Gerüstsubstanz (15) abgeschleuderte Lösung wurde im Vak. bei 50° bis auf 4.3 l eingedampft. 1.7 l davon wurden im Vak. bei 40° auf 175 ccm eingeengt und der Zuckergehalt nach Bertrand bestimmt. 1 ccm der Lösung enthielt 9.5 mg Zucker. Die gesamte 4.3 l umfassende salzaure Lösung somit 4.2 g Zucker, denen 3.79 g Cellulose entsprechen. Diese entstammte 115 g mit Sulfit aufgeschlossener Gerüstsubstanz (15), für die sich daraus ein Cellulosegehalt von 3.3 % errechnet.

**Glucosazon:** Aus 130 ccm der Zuckerlösung mit 9.5 mg Zucker im ccm wurde mit 3.5 g Phenylhydrazin in üblicher Weise das Osazon gefällt und gereinigt. Schmp. 210—211°. Der Mischschmelzpunkt mit Glucosazon aus Glucose gab keine Erniedrigung.

#### Verzuckerung der weißen Gerüstsubstanz (16).

0.8 g der weißen Gerüstsubstanz wurden unter Umrühren in 20 ccm 75-proz. Schwefelsäure gelöst, was etwa 6—8 Stdn. dauerte. Nach weiterem 24-stdg. Stehenlassen wurde die Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und wie unter (10) aufgearbeitet. Ausb. 0.7 g. Wie bei (10) wurde auch hier das Phenylsazon hergestellt und mit Galaktose-phenylsazon übereinstimmend befunden.

2.320 mg Sbst.: 0.305 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.63. Gef. C 15.31.

Die Pentosanbestimmung fiel negativ aus.