

16. α -L-Glutamyl-S-benzyl-L-cystein

a) Cbz- γ -äthyl- ω -methylester: Aus der PN-Verbindung von 1.84 g S-Benzyl-L-cystein-methylester-hydrochlorid (Schmp. 151–152°) mit 2.16 g I erhält man 2.5 g (70% d.Th.) kleine Nadeln vom Schmp. 130° aus Essigester-Petroläther.

b) Cbz-Peptid: Durch Verseifung von 2.05 g des Esters 16a) mit 5 ccm 2 n NaOH in Dioxan-Wasser, 1.8 g (95% d.Th.) Nadeln, aus Alkohol-Essigester-Petroläther vom Schmp. 183°; $[\alpha]_D^{25}$: -40° ($c = 0.97$, in Alkohol).

$C_{22}H_{26}O_7N_2S$ (474.5) Äquiv.-Gew. Ber. 237.3 Gef. 239

c) Freies Peptid: Aus 1.3 g Cbz-Peptid wurden durch Abspaltung der Schutzgruppe mittels HBr-Eisessig-Reagens 0.5 g (55% d.Th.) feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 163° (Zers.) gewonnen.

$C_{15}H_{20}O_5N_2S$ (340.3) Äquiv.-Gew. Ber. 170 Gef. 170

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

75. Bengt G. Rånby, Edmund Heinz Immergut und Hermann F. Mark: Neuere physikalisch-chemische Untersuchungen über Cellulose und verwandte Kohlenhydrate

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Uppsala, Schweden, und dem Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, U.S.A.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1955)

Diese Arbeit ist Herrn Professor K. Freudenberg zum Anlasse seines 70. Geburtstages ergebenst gewidmet

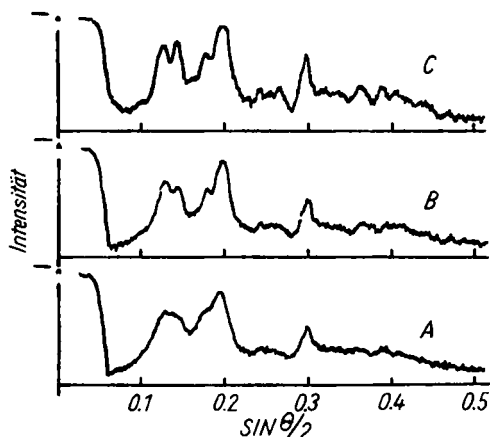
Die Unterschiede im Verhalten von Cellulosen verschiedenen Ursprungs, insbesondere von Holz- und Baumwoll-Cellulosen, in ihrer Röntgendiffraktion, bei der Mercerisierung, beim Abbau durch heterogene und homogene Hydrolyse werden besprochen und auf eine verschiedene Gitter- und Molekülstruktur der Holz- und Baumwoll-Cellulose zurückgeführt. Durch fraktionierte Extraktion von durch Nitrierung löslich gemachten Cellulosen mit Lösungsmittelgemischen werden Aufschlüsse über ihren Gehalt an Hemicellulosen erhalten.

Cellulosen verschiedenen Ursprungs

Die Eigenschaften von Cellulosen verschiedenen biologischen Ursprungs sind nicht dieselben. Physikalisch-chemische Methoden, wie z. B. Röntgendiffraktion, Wasseradsorption und Quellungsmessungen, haben deutliche und große Unterschiede in der kristallinen Ordnung mit ansteigender Gitterperfektion vorgewiesen: Man beobachtet schärfere und besser aufgelöste Röntgenreflexionen¹⁾ in ansteigender Reihe: Holz, Baumwolle, Bakterien-, Tier- und Algen-Cellulose (Abbild. 1).

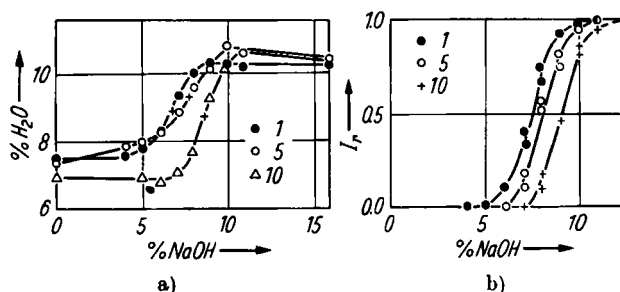
Die aus verschiedenen Arten von Hart- und Weichholz gewonnenen Cellulosen scheinen annähernd gleiche Eigenschaften zu besitzen, welche jedoch in gewissem Ausmaß vom Herstellungsprozeß beeinflußt werden²⁾. Der Sulfatprozeß liefert Cellulosen mit größerer Widerstandsfähigkeit gegen intra-

¹⁾ B. G. Rånby, *Fine Structure and Reactions of Native Cellulose*, Dissertat. Uppsala 1952. ²⁾ B. G. Rånby u. H. F. Mark, *Svensk Papperstidn.* 58, 374 [1955].



Abbild. 1. Photometer-Kurven der Röntgendiffraktions-Diagramme (Pulver-Diagramme) für Holz- (A), Baumwoll- (B) und Tier-Cellulose (C)

micelläre Quellung, d. h. Quellung mit Natronlauge, als der Sulfatprozeß, besonders, wenn dem Sulfatprozeß eine Vorhydrolyse der Späne („chips“) angegliedert wird (Abbild. 2).



Abbild. 2. a) Mercerisierungskurven (Wasseradsorption) für verschiedene Cellulosen (Nr. 1 ist ein Sulfitzellstoff, Nr. 5 ein vorhydrolysiertes Sulfatzellstoff und Nr. 10 Baumwolle-Linters); b) Mercerisierungskurven derselben Cellulosen nach Röntgendiffraktionsanalyse

Baumwoll- und Ramie-Cellulosen hingegen bilden eine Gruppe annähernd gleicher Gitterordnung³⁾, wobei jedoch die kristallinen Anteile oder Micellen der Ramie weit bessere Orientierung entlang der Faser-Achse zeigen als die der Baumwolle.

Vergleich der Holz- und Baumwoll-Cellulosen

Der Unterschied zwischen Holz- und Baumwoll-Cellulosen wurde wegen seiner technischen Bedeutung schon vielfach untersucht. Es gibt jedoch noch manche Fragen auf diesem Gebiet, welche vorläufig unvollständig gelöst sind; man darf aber hoffen, daß sie mit Hilfe der verbesserten experimentellen Methoden aufgeklärt werden können.

³⁾ E. H. Immergut u. B. G. Rånby, in Vorbereitung; B. G. Rånby, Makromolekulare Chem. 13, 40 [1954].

Die infolge der niederen Gitterordnung der Holz-Cellulose kleinere Widerstandsfähigkeit gegen Quellung, z. B. mit NaOH, ist nicht auf Unterschiede in der Faser-Morphologie zurückzuführen, sondern sie ist hauptsächlich von den Eigenschaften des Cellulose-Gitters abhängig. So wurde mit Hilfe der Elektronendiffraktions-Methode die Mercerisierung von Cellulose-Micellen durch Natronlauge untersucht⁴⁾ und ein fundamentaler Unterschied im lateralen Ordnungszustand zwischen den Holz- und Baumwollcellulose-Micellen gefunden.

Der Unterschied zwischen Holz- und Baumwoll-Cellulosen wurde auch durch den Vergleich ihres hydrolytischen Abbaus untersucht. Man kann hier entweder mit einem heterogenen oder einem homogenen System arbeiten.

a) Heterogene Hydrolyse

In diesem Falle bleibt die Faser unaufgelöst, das Hydrolysmittel, d. h. die Säure, dringt aber in sie ein, zuerst in die amorphen Bezirke, in denen die Celluloseketten nicht zu dicht aneinander liegen, da sie ja kaum in einer bestimmten Richtung orientiert sind, dann in die weniger amorphen Bezirke und schließlich in die kristallinen Bezirke (Micellen). Nach L. Jörgensen besteht die Baumwoll-Faser aus weit schärfer definierten amorphen und kristallinen Anteilen als eine Holzzellstoff-Faser, wo es scheinbar auch Anteile mittlerer Ordnung gibt⁵⁾. Es ist jedenfalls verständlich, daß man in der heterogenen Hydrolyse zuerst einen schnellen Abbau findet, welcher der Hydrolyse der amorphen Anteile entspricht, und dann einen langsamen⁶⁻⁸⁾, welcher der Hydrolyse der kristallinen Anteile entspricht.

Das Anfangsstadium der heterogenen Hydrolyse, d. h. die schnelle Abbaureaktion, bei der sich etwa 10% der Cellulose auflösen, ist in mehreren Arbeiten untersucht worden^{5,6,1-14)}; über die Hydrolyse des sich nur schwer und langsam auflösenden Anteils, welcher übrigens den Hauptteil des Materials darstellt, ist jedoch viel weniger bekannt. M. A. Millett, W. E. Moore und J. F. Saeman¹⁵⁾ haben die Hydrolyse von Cellulosen verschiedenen Ursprungs durch verdünnte, auf Cellulose nicht quellend wirkende Salzsäure vom kinetischen Standpunkt aus untersucht, wobei sie sich besonders für die Hydrolyse des kristallinen Anteils der Cellulosen interessierten. Die Cellulosen wurden in einem soxhlet-ähnlichen Apparat mit bei konstanter Temperatur kochender

4) B. G. Rånby, *Acta chem. scand.* **6**, 128 [1952]

5) *Acta chem. scand.* **4**, 185 [1950].

6) R. F. Nickerson, *Ind. Engng. Chem.* **33**, 1022 [1941]; **34**, 85, 1480 [1942].

7) H. J. Philipp, M. L. Nelson u. H. M. Ziifle, *Textile Res. J.* **17**, 585 [1947].

8) N. Hartler u. O. Samuelson, *Svensk Papperstidn.* **55**, 851 [1952]; O. Samuelson, G. Grangård, K. Jönsson u. K. Schramm, *ebenda* **56**, 779 [1953].

9) O. A. Battista, *Ind. Engng. Chem.* **42**, 502 [1950].

10) P. H. Hermans u. A. Weidinger, *J. Polymer Sci.* **4**, 317 [1949].

11) E. L. Lovell u. O. Goldschmid, *Ind. Engng. Chem.* **38**, 811 [1946].

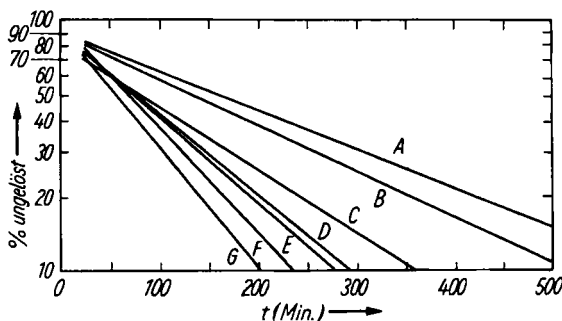
12) P. C. Mehta u. E. Pacsu, *Textile Res. J.* **18**, 387 [1948]; **19**, 699 [1949].

13) M. L. Nelson u. C. M. Conrad, *Textile Res. J.* **18**, 149 [1948].

14) W. E. Roseveare, *Ind. Engng. Chem.* **44**, 168 [1952].

15) *Ind. Engng. Chem.* **46**, 1493 [1954].

Salzsäure extrahiert; dabei ging die Hydrolyse so weit, daß die zurückbleibende unaufgelöste Cellulose nur ungefähr 10 % des Ausgangsmaterials betrug. Die Ergebnisse zeigt Abbild. 3, in der die unaufgelöste Cellulose in % des Ausgangsmaterials als Funktion der Hydrolysendauer aufgetragen ist.



Abbild. 3. Hydrolytischer Abbau verschiedener Cellulosen durch konstant-kochende Salzsäure am Kochpunkt, 108.54°, bei 760 Torr (nach Millett, Moore u. Saeman¹⁵).

A = Ramie, B = Baumwollfaser, C = vorhydrolysiertes Espenholz-Sulfatzellstoff, D = vorhydrolysiertes „Southern Pine“-Sulfatzellstoff, E = Hemlock-Sulfitzellstoff, F = „Southern Pine“-Sulfitzellstoff, G = Birken-Sulfatzellstoff

Abbild. 3 zeigt für alle Cellulosen eine Gerade, wie es für einen Abbau erster Ordnung zu erwarten ist, und die Autoren behaupten, daß sogar dann, wenn bis auf 3 % des Ausgangsmaterials alles aufgelöst wurde, die Kurven weiter als Gerade verliefen. Die Neigung der Geraden ist für den kristallinen Anteil der verschiedenen Cellulosen charakteristisch und kann daher zur Unterscheidung zwischen Cellulosen verschiedener Herkunft dienen. Der Unterschied zwischen den Holz- und Baumwoll-Cellulosen ist hier besonders deutlich, und man sieht, daß die Holz-Zellstoffe ungefähr zweimal so schnell abgebaut werden als die Baumwoll-Cellulosen. Außerdem läßt sich der Einfluß der Herstellungsmethode des Zellstoffs auf die Abbaugeschwindigkeit feststellen: Ein vorhydrolysiertes Sulfatzellstoff wird langsamer abgebaut als ein Sulfitzellstoff desselben Ursprungs (Southern Pine). Extrapoliert man die Geraden auf die Zeit Null, so erhält man den kristallinen, d. h. den sich schwer auflösenden Anteil der verschiedenen Proben, und die Differenz auf 100 % ergibt den amorphen Anteil. Die so erhaltenen Werte stimmen ziemlich gut mit Kristallinitätswerten, welche man mit Hilfe der Röntgendiffraktion erhält, überein.

Um die von Millett, Moore und Saeman gefundenen Unterschiede im Abbau der Holz- und Baumwoll-Cellulosen näher zu untersuchen und womöglich zu erklären, wurden von B. G. Rånby und E. H. Immergut einige der in Abbild. 3 beschriebenen Proben mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden studiert¹⁶). Von elektronenmikroskopischen Bildern wurde die Länge und Breite der Cellulosepartikel (Micellen) als Funktion der fort-

¹⁵) Vortrag bei der 127. Zusammenkunft der American Chemical Society in Cincinnati, Ohio, im April 1955 und Ind. Engng. Chem., im Druck.

schreitenden Hydrolyse bestimmt. Es scheint, daß im Anfangsstadium der Abbaureaktion die Cellulose-Fibrillen oder Micellstränge, aus denen die Faser besteht, in kleinere stäbchenartige Cellulosepartikel oder Micellen zerteilt werden, während die ungeordneten (amorphen) Anteile der Micellstränge hydrolytisch angegriffen werden. Die Cellulosepartikel sind ungefähr 100 Å breit, die mittlere Länge ist 350 Å für Holz- und 450 Å für Baumwoll-Cellulose (bei den verwendeten Proben) (Abbild. 4 s. S. 531).

Bei verlängerter Hydrolyse, d. h. bis die Ausbeute an unaufgelöster Cellulose von 80 % auf 15 % gesunken ist, findet man bei der Baumwoll-Cellulose keinerlei Veränderung der Micell-Dimensionen oder anderer meßbarer Eigenschaften. Weder ist eine Veränderung des Röntgenbilds bemerkbar, noch ändert sich das durch osmotische Messungen an den nitrierten Proben bestimmte Molekulargewicht. Die Micellen der Holz-Cellulose hingegen zeigen während der verlängerten Hydrolyse merkbliche Veränderungen: ihre Breite vermindert sich merklich (mehr als 30 %), die Photometerkurven der Röntgendiffraktions-Diagramme zeigen eine Erweiterung der Reflexionen, was eine Verminderung in der Partikelgröße bedeutet, und das Molekulargewicht der Nitrate, d. h. der Polymerisationsgrad, fällt um ungefähr 40 %.

Diese Resultate zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen der Widerstandsfähigkeit der Holz- und der Baumwoll-Cellulose gegen hydrolytischen Angriff im heterogenen Zustand. Das Verhalten der Baumwoll-Cellulose ist besonders schwer zu erklären, da trotz Verschwindens von 85 % des Ausgangsmaterials keinerlei Verkleinerung der Micellen zu sehen ist und auch kein Abfall im Polymerisationsgrad (oder in der Moleküllänge) stattfindet. Es wurde daher vermutet^{15,16}), daß die Baumwollcellulose-Micellen durch einen Partikel-Mechanismus abgebaut würden, d. h. im Moment, in dem bei einer Micelle der Abbau wirklich beginnt, erfolgen der Zerfall der Micelle und der darauffolgende hydrolytische Abbau der Celluloseketten so rasch, daß keinerlei Zwischenprodukte isoliert werden können. Ein derartiger Mechanismus wäre dem des Angriffs von Enzymen auf Cellulose sehr ähnlich, denn auch dort konnte gezeigt werden, daß, wenn einmal der Angriff auf ein Kettenmolekül beginnt, dieses dann rasch völlig abgebaut wird und daß deshalb der Polymerisationsgrad während dieses mikrobiologischen Abbaus unverändert bleibt¹⁷). Ein anderer Mechanismus, welcher annimmt, daß die Baumwollcellulose-Micellen von den Enden her abgebaut werden, wurde ganz kürzlich von A. Sharples vorgeschlagen¹⁸).

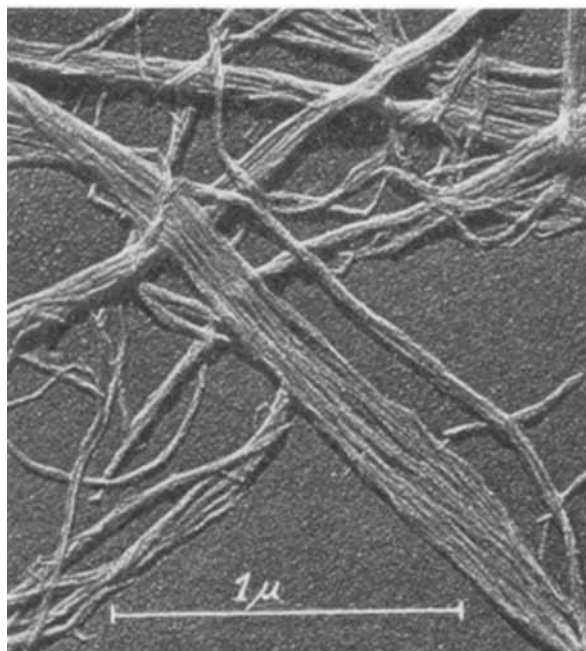
b) Homogene Hydrolyse

Bei der homogenen Hydrolyse hat die Faserstruktur keinen Einfluß mehr, da es bei einer wirklich homogenen Lösung weder kristalline noch amorphe Anteile gibt, sondern nur einzelne Cellulosemoleküle.

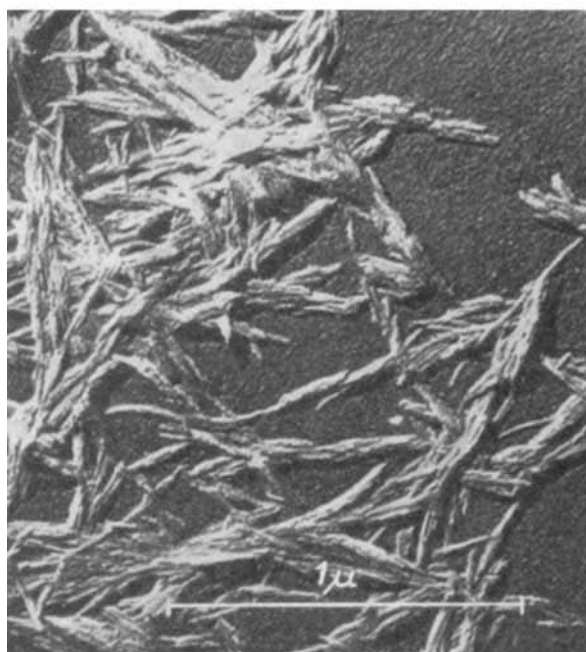
Die erste quantitative Untersuchung über die homogene Hydrolyse der Cellulose und verschiedener Cellodextrine stammt von K. Freudenberg

¹⁷) R. G. H. Siu, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, I. Teil, Kap. III, S. 186, 187, Ott-Spurlin-Grafflin (Eds.), Interscience, New York 1954.

¹⁸) Vortrag bei der 127. Zusammenkunft der American Chemical Society, Cincinnati, Ohio, April 1955.



a)



b)

Abbild. 4. a) Elektronenmikroskop. Bild von nativer Baumwoll-Cellulose; b) nach Hydrolyse mit konstant-kochender Salzsäure (bei 108.54° und 760 Torr). Vergr. 46000:1. Ausbeute an unaufgelöster Cellulose = 80%

und Mitarbeitern¹⁹⁾; sie ergab die folgenden beiden wichtigen Resultate. Die Aktivierungsenergie des Spaltungsprozesses ist ~ 28 kcal., was mit dem Wert für normale kovalente Bindungen gut übereinstimmt, ferner ist die Spaltungsgeschwindigkeit eine Funktion der Lage der Bindung relativ zu den Kettenenden des Cellulosemoleküls, d. h. eine β -glykosidische Bindung an den Enden der Kette ist leichter zu spalten als eine in der Mitte der Kette.

Als nächste wichtige Arbeit über homogene Hydrolyse verschiedener Cellulosen ist die von A. af Ekenstam²⁰⁾ zu nennen. Baumwoll-Cellulose, Sulfitzellstoff und Filterpapier wurden sowohl in Schwefelsäure als auch in Phosphorsäure aufgelöst und abgebaut, um die am Anfang der Reaktion rascher abfallende Viscosität zu erklären, nahm af Ekenstam an, daß in der Cellulosekette einige schneller hydrolysierbare Bindungen vorhanden sind. Auf eine kritische Diskussion über diese sogenannten „Lockerstellen“ oder „weak links“ kann hier jedoch nicht eingegangen werden; wir mochten daher auf die Literatur hinweisen^{21, 22)}. Von größerem Interesse für unser Thema ist af Ekenstams Ergebnis, daß bis zu ganz kleinen Polymerisationsgraden die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse des Zellstoffs merklich größer war als die für die Baumwoll-Cellulose.

In einer ähnlichen Untersuchung über die Hydrolyse von Holz- und Baumwoll-Cellulosen in Phosphorsäure fanden A. J. Stamm und W. E. Cohen²³⁾ ebenfalls, daß die mittlere Abbaugeschwindigkeitskonstante für Baumwoll-Cellulose ungefähr 20% kleiner ist als für Holz-Cellulose.

L. Jørgensens umfassende Arbeit²⁴⁾ unterstreicht auch wieder den Unterschied zwischen Holz- und Baumwoll-Cellulose. Für die Baumwoll-Cellulose findet Jørgensen, daß die Abbaugeschwindigkeit in Phosphorsäure bei 25° über einen weiten Molekulargewichtsbereich konstant ist, wobei $k_1 = 7.8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Für den Zellstoff aus Fichtenholz findet er ebenfalls eine konstante Abbaugeschwindigkeit, aber $k_1 = 15.8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, also doppelt so groß als für die Baumwoll-Cellulose. Ein Zellstoff aus Espenholz gab aber Resultate, die weder mit denjenigen bei Holz-Cellulosen noch bei Baumwoll-Cellulosen übereinstimmten. Es ist vielleicht interessant darauf hinzuweisen, daß ein von Millett, Moore und Saeman heterogen hydrolysiertes Espenzellstoff ebenfalls eine Abbaugeschwindigkeit zeigte, die merklich verschieden von denen der anderen Holzzellstoffe war (s. Abbild. 3).

Eine weitere Arbeit über Hydrolyse von Holz- und Baumwoll-Cellulosen in Phosphorsäure, in welcher die Abbaugeschwindigkeit mittels direkter osmotischer Messungen an den Phosphorsäurelösungen verfolgt wird²⁵⁾,

¹⁹⁾ K. Freudenberg, W. Kubo, W. Durr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1510 [1930]; K. Freudenberg u. G. Blomquist, ebenda 68, 2070 [1935].

²⁰⁾ Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936.

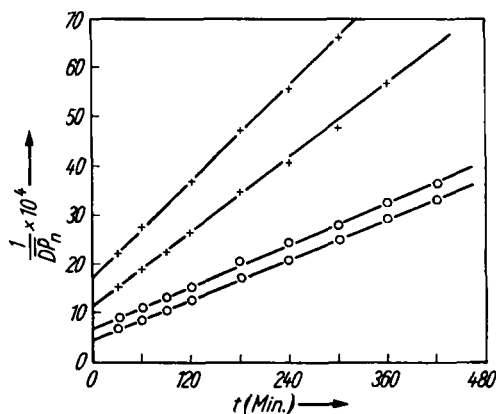
²¹⁾ L. F. McBurney, Cellulose and Cellulose Derivatives, I. TL, Kap. III, S. 107 bis 117, Ott-Spurlin Grafflin (Eds.) Interscience Publ., New York 1954.

²²⁾ E. H. Immergut, B. G. Rånby u. H. Mark, Vortrag beim Internationalen Makromolekularen Symposium, Milano, Sept. 1954 und *Ricerca sci.*, im Druck.

²³⁾ J. physic. Chem. 42, 921 [1938].

²⁴⁾ Studies on the Partial Hydrolysis of Cellulose, Oslo 1930.

bestätigt die Resultate von Jörgensen: die Geschwindigkeitskonstante für Baumwolle-Linters, $k_1 = 7.0 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, ist ungefähr halb so groß wie die für Holzzellstoffe, $k_1 = 12.1 - 16.2 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$; außerdem kann keine schnellere Anfangsreaktion (welche für „Lockerstellen“ sprechen würde) gefunden werden (s. Abbild. 5).



Abbild. 5. Hydrolytischer Abbau von Holz- und Baumwoll-Cellulosen in 80-proz. Phosphorsäure bei 25°. o = Baumwolle-Linters + = Holzzellstoff

Aus diesen Untersuchungen über homogene Hydrolyse scheint hervorzugehen, daß zwischen den Cellulose-Kettenmolekülen einer Holz- und einer Baumwoll-Cellulose ein gewisser Unterschied bestehen muß, der nur auf die Molekülstruktur zurückgeführt werden kann. Es scheint, als ob die Cellulosekette eines Holzzellstoffes einem hydrolytischen Angriff gegenüber eine geringere Widerstandsfähigkeit aufweist, welche entweder bereits in der nativen Holz-Cellulose vorgebildet ist oder erst durch die chemische Behandlung (Sulfat- oder Sulfit-Prozeß) herbeigeführt wird. Die letztere Möglichkeit könnte man vielleicht dadurch prüfen, daß man eine Baumwoll-Cellulose einem Sulfat- und Sulfit-Prozeß unterwirft und dann sieht, ob die Hydrolyse nun rascher stattfindet.

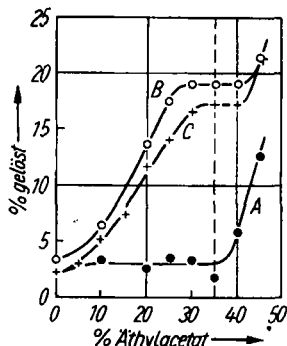
Über die Beziehung zwischen Cellulose und Hemicellulose in Zellstoffen

Vor kurzem wurden Untersuchungen ausgeführt, um die Beziehungen zwischen Cellulose und Hemicellulose im Aufbau von delignifizierten Pflanzenfasern, besonders Holzfasern, näher zu studieren. In einer vorläufigen Arbeit²⁵⁾, wurde das Fasermaterial durch Nitrierung zuerst völlig löslich gemacht. Dann wurde es durch Extraktion mit Äthylacetat (Lösungsmittel)-Äthanol (Nichtlösungsmittel)-Gemischen mit ansteigender Lösungskraft fraktioniert. Der leicht extrahierbare Teil der nitrierten Ramie und Sulfitzellstoffe scheint

²⁵⁾ E. Dymling, H. W. Giertz u. B. G. Rånby, Svensk Papperstidn. 58, 10 [1955].

gut definierbare Fraktionen darzustellen, die in den Extrahierungskurven Plateaus bilden (s. Abbild. 6).

Erhöht man den Äthylacetatgehalt (und damit die Lösungswirkung des Extrahiergemisches) auf über 40 %, so beginnen die nitrierten Fasern unbegrenzt zu quellen und sich langsam aufzulösen. Die Anteile, welche aus der nitrierten Faser mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 35 % Äthylacetat (vergl. Abbild. 6, gestrichelte Linie) herausgelöst wurden, betrugen 5.1 % (Probe A), 20.6 % (Probe B) und 17.6 % (Probe C) und besaßen stets



Abbild. 6. Extraktionskurven für Nitrate von Ramie-Fasern (A), „high-yield“ Sulfitzellstoff (B) und Sulfit-Papierzellstofffasern (C). Extraktion mit Äthanol-Äthylacetat-Gemischen

einen niedrigen Polymerisationsgrad (~ 100). Die gelösten Fraktionen enthielten Glucose, Mannose und Xylose in größeren Quantitäten. Der unlösliche Rückstand war eine beinahe reine Polyglucose von hohem Polymerisationsgrad (~ 1000). Im Rückstand der Probe B wurde ungefähr 1 % Xylose, aber keine Mannose gefunden. Die aufgelösten Fraktionen sind als Hemicellulosen anzusehen und die Polyglucose des unaufgelösten Rückstands als richtige Cellulose. Der Cellulose-Anteil betrug 42 ± 0.2 % des extrahierten Fichtenholzes, was mit den Erfahrungen der Technik gut übereinstimmt. Frühere Annahmen, wonach die Cellulose des Holzes mit wenigen Prozenten

Mannose kombiniert ist, werden durch die Befunde der gegenwärtigen Arbeit nicht gestützt. Die von uns gefundenen Xylose-Fractionen entstammen weniger löslichen Xylanen, welche an dem Cellulose-Gerüst in den Fasern adsorbiert sind.

Bei einem Versuch, den Cellulose-Anteil durch Extraktion der Zellstofffasern mit Lithiumhydroxyd und 58–60-proz. Schwefelsäure zu reinigen²⁶⁾, wurde in allen Fällen ein unlöslicher Rückstand erhalten, welcher ungefähr 42 % des Fichtenholzes beträgt und aus 96–97 % Glucose-Bausteinen und Resten von Xylose- und Mannose-Bausteinen besteht. Die bei diesen Experimenten erhaltenen, löslichen Fraktionen enthalten Glucose-, Mannose- und Xylose-Bausteine in ungefähr gleichem Verhältnis und können als richtige Hemicellulosen angesehen werden. Die sogenannten β -Fraktionen von chemischen Zellstoffen müssen jedoch als abgebaute Cellulose und nicht als Hemicellulose angesehen werden. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen gut überein^{25, 27)}.

²⁶⁾ H. W. Giertz, Vortrag bei der 128. Zusammenkunft der American Chemical Society, Minneapolis, Minn., Sept. 1955.

²⁷⁾ B. G. Rånby, Svensk Papperstidn. 55, 115 [1952].