

Die beigefügten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte der Substanzen. Ausser den hier erwähnten Verbindungen sind noch salzsaure und schwefelsaure Salze, sowie die Chlorostannate der Amidoverbindungen hergestellt werden. Sämmtliche oben aufgeführte Verbindungen sind analysirt.

Die Körper der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe sind nur aus den Diphenylmethan, diejenigen der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -Reihe nur aus dem Benzophenon erhalten worden.

Ausser den beiden erwähnten Dinitrokörpern entstehen beim Nitriren des Diphenylmethans, je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge, noch andere Nitrokörper. Von diesen ist früher das bei  $172^{\circ}$  schmelzende Tetranitrodiphenylmethan bereits beschrieben worden. Neuerdings ist noch eine sehr schöne bei  $109$ — $110^{\circ}$  schmelzende Substanz isolirt worden, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind. Auch die in nicht unbedeutlicher Menge entstehenden halbflüssigen Nebenproducte, welche sich der rohen Nitrirungsmasse mit Aether entziehen lassen, werden noch weiter untersucht.

#### 413. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

Bekanntlich wird in den chemischen Handbüchern angegeben, dass die Cellulose beim Behandeln mit Mineralsäuren Traubenzucker (Dextrose) liefert. Diese Angabe gründet sich aber lediglich auf die Resultate von Versuchen, welche mit Baumwoll-Cellulose angestellt sind <sup>1)</sup>. Nachdem der Nachweis geliefert worden ist, dass viele Zellwandungen neben einem in verdünnten Säuren unlöslichen, nach seinem Verhalten für Cellulose zu erklärenden Theil auch Kohlenhydrate enthalten, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren rasch gelöst werden und dabei Galactose, Mannose und Pentaglicosen liefern <sup>2)</sup>, muss die Frage, ob jener in verdünnten

<sup>1)</sup> Dass die Baumwollcellulose Dextrose liefert, ist durch Flechsig (Zeitschrift für physiologische Chemie 7, 523) nachgewiesen worden.

<sup>2)</sup> Man vergleiche die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger, diese Berichte XX, 290, von R. Reiss, ebendasselbst XXII, 609, von E. Schulze, ebendasselbst XXII, 1192, sowie die Abhandlung »Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen« von E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell, Zeitschrift für physiologische Chemie 14. 227.

Säuren unlösliche Theil der Zellwände (die eigentliche Cellulose) nur Traubenzucker oder daneben auch andere Glucosen liefert, als eine der experimentellen Bearbeitung dringend bedürftig bezeichnet werden.

Einen Beitrag zur Lösung dieser Frage soll die unter Mitwirkung von E. Steiger<sup>1)</sup> von mir ausgeführte Untersuchung liefern, über deren Ergebnisse ich im Folgenden kurz berichte. Als Material für dieselbe verwendeten wir Pflanzensamen, bezw. Theile derselben, welche nach den früheren Untersuchungen in ihren Zellwandungen auch Kohlenhydrate der oben angegebenen Beschaffenheit<sup>2)</sup> enthalten, und zwar entschälte Erbsen- und Lupinensamen, Kaffeebohnen, Weizenkleie, Cocosnusskuchen, endlich die Schalen der Lupinensamen<sup>3)</sup>. Die möglichst fein gepulverten Substanzen wurden zur Entfernung des Fetts, der Eiweisssubstanzen und der in Wasser löslichen Stoffe zunächst mit Aether und mit sehr verdünnter kalter Kalilauge behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen; hierauf kochten wir sie zur Trennung der Cellulose von den leichter löslichen Bestandtheilen der Zellmembranen sowie vom Stärkemehl anhaltend mit verdünnten Mineralsäuren<sup>4)</sup>; in einigen Fällen liessen wir zur Beseitigung von etwa vorhandenen incrustirenden Substanzen noch eine Behandlung mit dem von F. Schulze für diesen Zweck empfohlenen Gemisch von kalter verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat folgen. Die bei dieser Behandlung zurückbleibende Cellulose wurde sodann mit Hülfe starker Schwefelsäure nach der von Flechsig<sup>5)</sup> gegebenen Vorschrift in Glucose übergeführt. Die so gewonnenen Glucose-Präparate, welche

<sup>1)</sup> Auch Hr. A. Likiernik hatte die Gefälligkeit, bei der Ausführung eines Theiles der Versuche Hülfe zu leisten.

<sup>2)</sup> Ich habe diese durch heisse, verdünnte Mineralsäuren leicht in Glucosen überführbaren Substanzen in einer der oben citirten Abhandlungen unter der Bezeichnung »paragalactanartige Kohlenhydrate« zusammengefasst.

<sup>3)</sup> Ueber die Beschaffenheit der in diesen Objecten sich vorfindenden »paragalactanartigen Kohlenhydrate« ist Folgendes anzugeben: Die Zellwandungen der Erbsen- und Lupinensamen enthalten Kohlenhydrate, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren Galactose und eine Pentaglucose geben. Die Zellwandungen der Kaffeebohnen liefern bei gleicher Behandlung Galactose und Mannose, diejenigen der Weizenkleie Pentaglucofen, diejenigen der, vorzugsweise aus dem Endosperm der Cocosnüsse dargestellten, Cocosnusskuchen wahrscheinlich Galactose und Mannose. Es sei hierzu bemerkt, dass ich die Identität der von Reiss (l. c.) dargestellten Seminose mit Mannose auf Grund der von E. Fischer und J. Hirschberger gemachten Mittheilungen (diese Berichte XXII, 1155 und 3218) als bewiesen betrachte.

<sup>4)</sup> In Betreff der Einzelheiten sei auf eine demnächst erfolgende ausführlichere Publication verwiesen.

<sup>5)</sup> In der oben schon citirten Abhandlung. Es sei erwähnt, dass bei Behandlung unserer Cellulose-Präparate mit starker Schwefelsäure ebenso wie bei der Baumwoll-Cellulose stets ein Theil ungelöst blieb.

zunächst in Syrupform erhalten wurden, gaben bei der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure nach der Vorschrift von Gans und Tollens<sup>1)</sup> in allen Fällen Zuckersäure (nachgewiesen durch Darstellung des sauren Kalium- und des Silbersalzes). Daraus ist zu schliessen, dass alle in der beschriebenen Weise dargestellten Zuckersyrup Traubenzucker enthielten. In drei Fällen, nämlich bei Verarbeitung von entschälten Lupinensamen, von Lupinenschalen und von Weizenkleie, wurde dieser Zucker durch Krystallisation zur Abscheidung gebracht; es wurden so Präparate erhalten, welche sowohl im specifischen Drehungsvermögen, als auch im Verhalten gegen Hefe u. s. w. mit Traubenzucker übereinstimmen.

Diese Versuchsergebnisse stehen in Uebereinstimmung mit der Annahme, dass die Cellulose ein polymeres Anhydrid des Traubenzuckers ist.

Weitere Beobachtungen führten aber zu dem Schluss, dass nicht in allen Fällen lediglich ein Anhydrid der genannten Zuckerart vorlag. Die aus den Samenschalen der Lupinen erhaltene, vollkommen weisse Cellulose, welche nach ihrer Darstellungsweise ein so reines Präparat sein musste, wie es sich nur erhalten lässt, und sich in Kupferoxydammoniak bis auf einen äusserst geringen Rückstand leicht auflöste, zeigte ein eigenthümliches Verhalten; beim Kochen mit Phloroglucin und Salzsäure färbte sie sich intensiv violettroth<sup>2)</sup>. Als die gefärbte Masse, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in eine ca. 50-procentige Chlorallösung eingelegt wurde, nahm auch die letztere eine stark violettrothe Färbung an. Baumwoll-Cellulose zeigt ein solches Verhalten nicht<sup>3)</sup>. Ferner ergab sich, dass die Lupinenschalen-Cellulose bei der Destillation mit Schwefelsäure nach der Vorschrift von Stone und Tollens<sup>4)</sup> eine beträchtliche Menge von Furfurol gab (bei Verarbeitung von 5 g Substanz wurden 0.082 g

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 218.

<sup>2)</sup> Die Flüssigkeit färbte sich dabei nur gelb, nicht roth. Von beigemengtem Lignin kann die oben beschriebene Reaction nicht herrühren, denn das betreffende Cellulose-Präparat gab mit Phloroglucin und concentrirter Salzsäure in der Kälte keine Färbung; auch gab es nicht die Rothfärbung mit Pyrrol und Salzsäure, welche nach Ihl (Chem.-Ztg. 1890, S. 19) für ligninhaltige Gewebe charakteristisch ist. Uebrigens musste das Lignin auch durch die Behandlung mit kalter verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat, welcher jenes Präparat unterworfen worden war, beseitigt worden sein.

<sup>3)</sup> Baumwolle färbt sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure nur schwach röthlich. Einige andere Cellulose-Präparate, z. B. diejenigen, welche aus den entschälten Lupinensamen, aus den Cocosnusskuchen und aus der Weizenkleie dargestellt worden waren, färbten sich beim Erhitzen mit den genannten Reagentien gleichfalls nur schwach violettroth.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 230.

gleich 1.64 pCt. Furfuramid erhalten). Dieses Versuchsergebniss liess vermuthen, dass diese Cellulose bei der Hydrolyse eine Pentaglucose liefern werde. Wir erhielten aber aus derselben nach dem oben angegebenen Verfahren nur einen mit Traubenzucker identischen krystallisirten Zucker und auch in der von letzterem abgeflossenen Mutterlauge konnten wir eine Pentaglucose nicht nachweisen. Wir vermögen daher nicht anzugeben, welcher Bemengung diese Cellulose ihr eigenthümliches Verhalten verdankt. Vielleicht kann es nicht als völlig unmöglich bezeichnet werden, dass eine bei der Hydrolyse derselben entstandene Pentaglucose durch das anhaltende Kochen mit Säure zerstört worden ist <sup>1)</sup>.

Auch der bei Verarbeitung der Kaffeebohnen resultirende Cellulose-Rückstand bestand nicht lediglich aus einem Anhydrid des Traubenzuckers. Denn der bei Hydrolyse desselben erhaltene Glucose-Syrup, welcher auch bei wochenlangem Stehen nicht krystallisirte, enthält eine sehr beträchtliche Menge von Mannose. Die letztere wurde nachgewiesen durch Darstellung ihres Phenylhydrazons und ihres Oxims, sowie durch die Reaction mit Bleiessig. Galactose fand sich daneben nicht vor; denn der Glucosesyrup gab beim Erhitzen mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Daraus geht hervor, dass das Galactose liefernde Kohlenhydrat, welches nach unseren früheren Untersuchungen in den verdickten Zellwandungen der Kaffeebohnen in reichlicher Menge sich findet, durch das Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren vollständig aufgelöst und von der Cellulose getrennt worden war. Dagegen gab jener Glucosesyrup beim Erhitzen mit Salpetersäure, wie oben schon erwähnt ist, Zuckersäure; doch wurde von letzterer kaum halb so viel erhalten als bei Oxydation der gleichen Quantität der anderen Glucose-Präparate.

Die aus den Kaffeebohnen dargestellte Cellulose schloss also auch ein Anhydrid der Mannose ein; indessen schien nach einigen Versuchen, welche jedoch der Wiederholung bedürfen, die Widerstandsfähigkeit desselben gegen heisse verdünnte Mineralsäuren weniger gross zu sein, als diejenige der gewöhnlichen Cellulose.

Auch der aus der Cocosnuss-Cellulose erhaltene Glucose-Syrup gab in kalter wässriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin und mit Bleiessig Fällungen, welche auf das Vorhandensein von Mannose hindeuten; doch waren diese Fällungen nur schwach, so dass nur sehr wenig Mannose vorhanden sein konnte.

Keines der bei Hydrolyse der Cellulose erhaltenen Glucose-Präparate gab beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure; Ga-

---

<sup>1)</sup> Denn es ist denkbar, dass Glieder der Pentaglucose-Gruppe existiren, welche ähnlich wie der Fruchtzucker (Lävulose) eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzen.

lactose fehlte demnach in allen Fällen. Auch vermochten wir in keinem jener Präparate eine Pentaglucose nachzuweisen.

Ausführlichere Mittheilungen über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, welche zusammen mit den Resultaten der in meiner ersten Mittheilung <sup>1)</sup> besprochenen Untersuchungen den Beweis dafür liefern, dass die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen eine sehr mannigfaltige ist, sollen in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 414. Eduard Buchner und Hugo Witter: Ueber symmetrische Trimethylencarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Aus dem Additionsproducte von Fumarsäureäther und Diazotessigäther lässt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat<sup>2)</sup>, unter Stickstoffabspaltung und Verseifung eine Säure  $C_6H_6O_6$  vom Schmp.  $220^{\circ}$  erhalten, welche von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen wird und als symmetrische Tricarbonsäure des Trimethylens aufgefasst wurde.

Die weitere Untersuchung hat diese Annahme vollkommen bestätigt. Die Säure wird gleich den drei Trimethylencarbonsäuren<sup>3)</sup> von Natriumamalgal in kochender Lösung nicht hydriert. Bei der Behandlung mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure bleibt sie unverändert, ja selbst bei dreistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf  $100^{\circ}$  erfolgt keine Anlagerung. Zur Vervollständigung der letzteren Beobachtung haben wir *Trans*-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure (dargestellt nach Conrad und Guthzeit<sup>4)</sup>) in bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und fünf Tage im geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Im Vacuum über Aetzkali krystallisirte die unveränderte Säure wieder aus. Demnach ist die ausserordentlich leichte Aufnahme von Bromwasserstoff unter Spaltung des Trimethylenringes, wie sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2641.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 704.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1186.